



Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie

De l'Université de Cergy-Pontoise

THESE

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Cergy-Pontoise

Spécialité : Chimie des Polymères

Elaboration de membranes pour piles à combustible à architecture réseaux (semi-)interpénétrés de polymères

Présentée par

Virginie Delhorbe

Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces, EA 2528

Soutenue le 19 Juillet 2011 devant le jury composé de :

Linda Chikh, Maître de conférences de l'Université de Cergy-Pontoise

Eric Cloutet, Chargé de recherche CNRS de l'Université de Bordeaux

Odile Fichet, Professeur de l'Université de Cergy-Pontoise

Patrick Hémerly, Professeur de l'Université de Paris Est

Régis Mercier, Chargé de recherche CNRS de l'Université de Savoie

Arnaud Morin, Ingénieur chercheur CEA de Grenoble

Gérald Pourcelly, Professeur de l'Université de Montpellier

Examineur

Rapporteur

Directeur de thèse

Président

Examineur

Examineur

Rapporteur

Remerciements

J'adresse mes remerciements les plus sincères au Professeur Claude Chevrot et au Professeur Dominique Teyssié, directeurs du Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces, pour m'avoir accueilli pendant ses trois ans au sein de leur laboratoire et pour leur gentillesse.

Cette thèse a été effectuée sous la direction du Professeur Odile Fichet et du Maître de Conférences Linda Chick. Je tiens à les remercier particulièrement pour leur excellent encadrement pendant toute la durée de ma thèse. J'exprime ma gratitude pour leur générosité scientifique et leurs compétences qui m'ont permis de faire face avec succès à de nombreuses difficultés expérimentales. Leur soutien, leur disponibilité et leurs précieux conseils rédactionnels m'ont permis de mener à terme ce travail.

Ce travail a été mené dans le cadre du Programme ANR PAN-H, que je remercie pour le financement de ma thèse.

Je tiens également à remercier l'ensemble des partenaires du projet AMEIRICC avec lesquels j'ai pu avoir de nombreuses discussions scientifiques, et découvrir d'autres techniques de caractérisation. Je souhaite souligner la bonne entente entre les partenaires, ce qui a permis de travailler dans une ambiance amicale, tout en conservant dynamisme et efficacité.

Je désire exprimer ma reconnaissance à Monsieur Gérald Pourcelly et à Monsieur Eric Cloutet pour avoir accepté de juger ce travail, ainsi qu'à Monsieur Patrick Hémerly pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

J'associe à mes remerciements à Monsieur Arnaud Morin, coordinateur du projet, et à Monsieur Régis Mercier, qui ont participé à ce travail et accepté d'en être examinateur.

Je n'oublierais pas les chercheurs, doctorants, personnels techniques et administratifs du laboratoire et du département chimie, je les remercie pour l'aide technique et logistique qu'ils m'ont apporté, ainsi que pour leur sympathie qui a contribué à rendre ces années agréables dans les deux laboratoires.

Je souhaite remercier tous les membres du LPPI, et en particulier Frédéric Vidal, Layla Beouch, Cédric Vancaeyzeele, Xavier Sallenave pour toute l'aide précieuse et pour leur bonne humeur qu'ils m'ont apportée au cours de ces trois années.

Certains d'entre eux sont devenus bien davantage que des collègues, des amis : Céline, Pierre, Jo, Ben, Sub, Noura, Sophie, Anne, Nico et d'autres, et par extension leurs conjoints pour ceux qui en ont. Dans le désordre, merci pour les éclats de rire et les discussions animées dans le bureau, les parties de « Lapins crétiens », les bières du vendredi soir et les soirées improvisées...

Un grand merci à celui qui m'accompagne dans la vie, Laurent. Je ne saurais te remercier suffisamment pour toute l'aide que tu m'as apporté. Ta patience, tes encouragements au quotidien ont été un appui bien nécessaire.

A mes parents et mon frère, qui m'ont soutenu durant ces années.

Enfin, à Maryline, mon amie d'enfance, qui a su m'entraîner dans des plans, des fois un peu fous mais toujours très réussis, ce qui m'a permis de me libérer l'esprit et d'aller de l'avant.

« ...je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constitue, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir ... L'eau est le charbon de l'avenir »

Jules Verne, "L'île mystérieuse", 1874

Sommaire

Introduction générale	11
Chapitre I :	17
Etude bibliographique	17
I. Introduction	19
II. Réseaux (semi-) interpénétrés de polymères	23
II.1. Définition	23
II.2. Voies de synthèse	23
II.3. Applications des RIP	26
II.3.a. Développement industriel	26
II.3.b. Développement comme membrane pour pile à combustible	27
III. Membranes pour pile à partir de réseaux semi-interpénétrés de polymères (semi-RIP)	29
III.1. Synthèse, conductivité et perméabilité au méthanol	30
III.1.a. Semi-RIP à base de Nafion®	31
III.1.b. Semi-RIP à base de polystyrène sulfoné	33
III.1.b.1. PSSA réticulé	33
III.1.b.2. PSSA polyélectrolyte linéaire	35
III.1.c. Semi-RIP à base de poly(AMPS)	37
III.1.c.1. PAMPS polyélectrolyte linéaire	37
III.1.c.2. Semi-RIP à base de réseau PAMPS	40
III.1.d. Autres membranes d'architecture semi-RIP	41
III.1.d.1. Semi-RIP à base de polyimide sulfoné	41
III.1.d.2. Autres semi-RIP	42
III.1.e. Conclusions	43
III.2. Stabilité des membranes semi-RIP	45
III.2.a. Stabilité hydrolytique	46
III.2.b. Stabilité aux acides	47
III.2.c. Stabilité en milieu oxydant	48
III.2.d. Stabilité thermique	49
III.3. Caractérisation en pile à combustible	50
IV. Réseaux-interpénétrés de polymères comme membrane pour pile à combustible	51
V. Conclusion	53

Chapitre II :	59
Membranes à architecture réseaux semi-interpénétrés de polymères	59
I. Introduction	61
II. Réseaux simples fluorés	62
II.1. Synthèse par polyaddition	62
II.1.a. Réactivité entre une amine secondaire et un époxyde	62
II.1.b. Synthèse du réseau simple DFODDE	64
II.1.c. Mesure des fractions solubles	66
II.2. Synthèse du réseau simple OFHDA par voie radicalaire	67
II.3. Conclusion	68
III. Réseaux semi-interpénétrés de polymères (semi-RIP)	69
III.1. Caractéristiques du poly (éther éther cétone) sulfoné	69
III.2. Synthèses des semi-RIP par polyaddition	70
III.2.a. Synthèse	70
III.2.b. Fraction soluble	71
III.2.c. Conductivité protonique et gonflement dans l'eau	73
III.2.d. Cycle de déshydratation / réhydratation	74
III.2.e. Conclusion	75
III.3. Synthèses des semi-RIP par voie radicalaire	75
III.4. Protocole expérimental d'échange du cation du polyélectrolyte	77
III.4.a. Etude macroscopique : effet du temps de séchage	79
III.4.a.1. Vérification de l'architecture semi-RIP	81
III.4.a.2. Effet des temps de séchage et d'échange	82
III.4.b. Conclusion	86
IV. Caractérisations des membranes semi-RIP OFHDA/PEEK-S	87
IV.1. Extraction solide/liquide	88
IV.2. Morphologie	89
IV.3. Sorption d'eau	93
IV.3.a. Gonflement en phase liquide	93
IV.3.b. Gonflement en phase gaz	95
IV.4. Conductivité protonique	96
IV.5. Stabilité thermique et chimique	97
IV.5.a. Stabilité thermique	97
IV.5.b. Stabilité en milieu oxydant	98
IV.6. Test en pile	100
V. Développement de membranes de faible épaisseur	101

V.1. Synthèse semi RIP OFHDA/PEEK-S par un amorçage photochimique	101
V.1.a. Mode opératoire	101
V.1.b. Optimisation de la synthèse	102
V.2. Caractérisations des membranes	102
V.2.a. Extraction solide/liquide	102
V.2.b. Conductivité protonique et taux de gonflement dans l'eau	103
V.2.c. Morphologie	104
V.2.d. Stabilité chimique et thermique	104
V.3. Conclusion	105
VI. Conclusion	106
Chapitre III :	109
Membranes à architecture réseaux interpénétrés de polymères	109
I. Introduction	111
II. Réseaux interpénétrés de polymères (RIP) à base de PEEK-S	111
II.1. Synthèse de réseau simple à partir d'un monomère PEEK-S fonctionnalisé	112
II.1.a. Essai de réticulation avec un diépoxyde et un diisocyanate	113
II.1.b. Essai de réticulation par des dérivés bromés	114
II.1.c. Conclusion	115
II.2. Fonctionnalisation du polymère PEEK-S	115
II.2.a. Réduction du PEEK-S	116
II.2.b. Synthèse du réseau simple PEEK-S-OH/HMDI	118
II.2.c. Propriétés thermiques	119
II.3. RIP à base de PEEK-S réduit	120
II.3.a. Synthèse du matériau	120
II.3.b. Propriétés des RIP PEEK-S-OH/OFHDA	121
II.3.b.1. Stabilité thermique	122
II.3.b.2. Taux de gonflement et stabilité chimique	122
II.3.b.3. Conductivité protonique	124
II.3.c. Conclusion	125
III. Réseaux interpénétrés de polymères à base d'AMPS	125
III.1. RIP à base d'AMPS associé au réseau DFODDE/TEAA	126
III.1.a. Echange du contre-ion de l'AMPS	126
III.1.b. Synthèse du réseau simple AMPS, X ⁺ /OFHDA	127
III.1.c. Synthèse du RIP AMPS, ⁺ NMe ₄ /DFODDE	128
III.1.d. Conclusion	128
III.2. RIP à base d'AMPS associé au réseau DFODDE/TMPTGE	129

III.2.a. Synthèse du RIP AMPS/DFODDE	130
III.2.b. Réalisation de membranes de grande taille	133
III.3. Variation de la composition	134
III.4. Caractérisation des RIP à base d'AMPS associé au réseau DFODDE/TMPTGE	137
III.4.a. Stabilité thermique	137
III.4.b. Taux de gonflement et stabilité chimique	138
III.4.c. Conductivité protonique	139
III.4.c.1. A température ambiante en fonction de la composition	139
III.4.c.2. Pour une composition en fonction de la température	140
III.4.d. Propriétés thermomécaniques	141
III.5. Montage en pile	142
IV. Conclusion	144
Conclusion générale	149
Partie Expérimentale	155
I. Introduction	157
II. Synthèses des matériaux	157
II.1. Synthèses des réseaux simples	157
II.1.a. Synthèse du réseau DFODDE par polyaddition	157
II.1.b. Synthèse du réseau OFHDA par voie radicalaire	158
II.1.b.1. Amorçage thermique	158
II.1.b.2. Amorçage photochimique	158
II.1.c. Synthèse du réseau AMPS, X ⁺ /OFHDA (90/10) par voie radicalaire	159
II.1.d. Synthèse du réseau AMPS/OFHDA par voie radicalaire	159
II.1.e. Synthèse du réseau PEEK-S-OH/HMDI par polyaddition	159
II.2. Synthèse des réseaux semi-interpénétrés de polymères	160
II.2.a. Synthèse par polyaddition : semi-RIP DFODDE / PEEK-S	160
II.2.b. Synthèse par voie radicalaire : semi-RIP OFHDA / PEEK-S	161
II.2.b.1. Amorçage thermique	161
II.2.b.2. Amorçage photochimique	161
II.3. Synthèse des réseaux interpénétrés de polymères	162
II.3.a. Synthèse du RIP AMPS, ⁺ NMe ₄ /DFODDE (50/50)	162
II.3.b. Synthèse par voie cationique et radicalaire : RIP AMPS/DFODDE	163
II.3.c. Synthèse par voie radicalaire et polyaddition : RIP OFHDA / PEEK-S-OH	163
III. Techniques d'analyses	164
III.1. Suivi de formation des réseaux par spectroscopie FT-IR	164

III.2. Fractions solubles	165
III.3. Résonance magnétique nucléaire	165
III.3.a. RMN ^1H	165
III.3.b. RMN ^{13}C et ^{19}F	165
III.4. Conductivité ionique	166
III.5. SAXS (réalisée par le SPrAM)	167
III.6. Microscopie électronique à balayage (MEB) réalisée par le SPrAM	168
III.7. Gonflement dans l'eau	168
III.8. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)	168
III.9. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	170
III.10. Analyse thermogravimétrique (ATG)	170
III.11. Stabilité en milieu oxydant	170
III.12. Test en pile	171

Annexes **173**

Annexe 1 : Analyse RMN ^1H des fractions solubles du réseau simple DFODDE	175
--	------------

Annexe 2 : Analyses des fractions solubles d'une membrane semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) issue de l'étude de séchage et d'échange extraites au DMF	176
--	------------

Annexe 3 : Analyse RMN ^1H effectuée dans le DMSO deutéré, à partir du mélange	177
---	------------

Annexe 4 : Analyse RMN du PEEK-S et du PEEK-S-OH dans du DMSO deutéré	178
--	------------

Annexe 5 : Analyse RMN ^1H de l'AMPS modifié	180
---	------------

Annexe 6 : Analyse RMN ^1H des fractions solubles du RIP AMPS, $^+\text{NMe}_4$/DFODDE	181
--	------------

Annexe 7 : Analyse RMN ^1H des fractions solubles d'un RIP AMPS/DFODDE de proportion massique 50/50	182
--	------------

Annexe 8 : Analyse RMN ^1H d'un RIP AMPS/DFODDE en proportion massique 30/70	183
---	------------

Annexe 9 : Analyse RMN ^1H des fractions solubles des réseaux simples extraits à l'eau	184
---	------------

Annexe 10 : Produits utilisés	186
--------------------------------------	------------

I.1. Précurseurs fournis par les partenaires du projet	186
--	-----

I.2. Réactifs commerciaux	186
---------------------------	-----

I.2.a. Monomères et réticulants	186
---------------------------------	-----

I.2.b. Amorceurs	187
------------------	-----

I.3. Autres produits commerciaux	187
----------------------------------	-----

Introduction générale

- Introduction générale -

Inventées en 1839, les piles à combustible semblent enfin connaître le succès grâce aux importants progrès réalisés dans le domaine des matériaux (membranes, céramiques...), mais aussi grâce aux effets conjugués de la dérégulation des réseaux électriques et de la régulation de la pollution. En effet, le développement de la filière hydrogène pourrait conduire, à terme, à une diminution significative de l'émission de gaz à effet de serre. Cette filière permettrait donc d'aider à atteindre les objectifs nationaux de réduire la production de ces gaz d'un facteur quatre, à l'horizon 2050 [1].

La pile à combustible (PAC) fonctionne selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau : l'énergie induite par la réaction électrochimique entre du dihydrogène (pur ou du méthanol) et du dioxygène (contenu dans l'air) est récupérée en partie sous forme d'énergie électrique. Son rendement théorique est très élevé, et les sous-produits de réaction sont non polluants. Ainsi, les PAC sont une alternative potentielle au moteur thermique pour certaines applications.

Plusieurs technologies sont aujourd'hui développées. Les piles à basse ou moyenne température (20 – 180°C) sont les plus avancées, et sont aujourd'hui arrivées au stade pré-commercial voire commercial. Les piles à acide phosphorique (PAFC) constituent une technologie mature adaptée aux usages stationnaires. Les piles alcalines (AFC) ont été les plus utilisées dans l'espace, mais aujourd'hui les piles à membrane polymère (PEMFC) sont plus appréciées car mieux adaptées à un marché de masse comme l'automobile. Idéalement, pour ce marché, la pile PEMFC devrait fonctionner en gaz secs entre -20 et 120°C, avoir une durée de vie d'environ 5000 heures et supporter 10 000 cycles marche/arrêt. L'application stationnaire/cogénération requiert, quant à elle, une température de fonctionnement supérieure à 100°C et une durée de vie de l'ordre de 40 000 heures [2]. Elle constitue également un marché potentiel très important, notamment en vue de décentraliser la production d'énergie.

A l'heure actuelle, les PEMFC les plus avancées, qu'elles soient disponibles commercialement ou intégrées dans des démonstrateurs, sont réalisées avec des électrolytes polymères perfluorosulfonés de type Nafion®, Aquivion®, Gore select, Asahi glass, 3M ou Fumapem-E. Toutefois, aucune de ces membranes ne présente toutes les propriétés requises. En effet, bien qu'elles offrent actuellement les meilleures performances et durée de vie, leur température maximale d'utilisation est de l'ordre de 80°C. Au-dessus de cette température, leurs propriétés mécaniques s'effondrent et, en gaz faiblement humidifiés, leur conductivité protonique diminue. Par ailleurs, même à 80°C leur durée de vie n'excède pas, à l'heure actuelle, 2000h en raison des attaques chimiques par les radicaux libres générés dans la pile mais surtout à cause de la fatigue mécanique engendrée par les successions de gonflement/dégonflement lors des cycles marche/arrêt. Enfin, du fait de leur méthode de synthèse et de leur composition chimique, leur fabrication reste onéreuse pour l'application : actuellement la membrane représente un coût de l'ordre de 4000€ pour une pile de 80 kW.

Ce travail avait pour ambition d'explorer une voie de synthèse de membrane pour pile à combustible encore peu explorée : des membranes à architecture de réseaux interpénétrés de polymères (RIP). Cette

- Introduction générale -

architecture résulte de l'association de deux réseaux de polymère. Dans notre cas, l'un des réseaux est hydrophile et assure les propriétés de conduction protonique, l'autre est hydrophobe, de type fluoré, et assure la tenue mécanique du matériau. Cette architecture RIP a été retenue car elle présente sur une certaine gamme de composition, une structure étonnamment semblable à celle du Nafion[®] tant en termes de morphologie co-continue des phases que de taille de domaine de phase. De plus, parmi les propriétés les plus originales que peuvent présenter les RIP, l'auto-protection des polymères combinés au sein d'une telle architecture est particulièrement intéressante. En effet, à la stabilité dimensionnelle dans le temps, s'ajoutent des propriétés inusuelles, non prédictibles mais identifiées dans plusieurs cas, de résistance aux agressions tant chimiques que physiques, supérieure à celle des réseaux de polymères pris individuellement.

Ce travail préparé au Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI - EA2528) de l'Université de Cergy-Pontoise, s'inscrit dans le projet sur « AMEIRICC » (Assemblable Membrane Electrode Innovant à base de Réseaux Interpénétrés Co-Continus) soutenu par le programme ANR PAN-H. Pour être mené à bien, ce projet réunissait, outre le LPPI, 6 autres partenaires aux compétences complémentaires :

- l'Ingénierie et Architectures Macromoléculaires (IAM - Montpellier) de l'Institut Charles Gerhardt pour la synthèse de monomères fluorés,
- le Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS – Université de Chambéry) pour la synthèse d'oligomères et polymères sulfonés,
- le Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux (LMPB – Université de Lyon I) pour la caractérisation des propriétés de transport et de perméabilité,
- le Structures et Propriétés d'Architectures Moléculaires (SPRAM - Grenoble) pour l'étude de la structure des matériaux,
- le Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les Nanomatériaux (LITEN – CEA Grenoble) pour les Assemblages Membrane-Electrode ainsi que la réalisation des tests en pile,
- une PME de la région grenobloise, ERAS Labo, qui assurait la production des matières premières et des membranes à grande échelle.

Dans ce projet, mon travail a donc principalement consisté à mettre au point la synthèse de réseaux (semi-)interpénétrés de polymères à partir des différents précurseurs fournis par l'IAM et le LMOPS et de précurseurs commerciaux. Chacun des matériaux élaborés était caractérisé au LPPI afin de réaliser un retour rapide sur leur synthèse et d'optimiser cette dernière pour parvenir à un matériau présentant les principales propriétés recherchées (conductivité protonique, stabilité thermique et chimique, principalement). Une fois la synthèse optimisée, des premiers matériaux ont été fournis au LMPB, au SPRAM et au LITEN pour la validation des membranes sélectionnées. Les protocoles de synthèse étaient transmis au LITEN et à ERAS Labo pour la production à plus grande échelle des matériaux.

Ce mémoire s'articule en trois parties.

Après avoir présenté le principe de fonctionnement d'une pile à combustible et les différents types de piles et d'électrolytes polymères, le premier chapitre constitue un état de l'art des membranes polymères à architecture (semi-)RIP utilisées en pile à combustible. Le principe d'élaboration et les caractéristiques de telles associations de polymères seront présentés, avant de se focaliser sur les différentes membranes (semi-)RIP échangeuses de protons. L'accent sera mis sur les caractéristiques des différentes membranes en fonction de la nature du polyélectrolyte, et de la voie de synthèse choisie.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des paramètres de synthèse de réseaux simples fluorés, dans un premier temps, puis à celle des membranes semi-RIP associant un de ces réseaux fluorés et un poly (éther éther cétone) sulfoné (PEEK-S) linéaire. L'ensemble des matériaux a ensuite été caractérisé par différentes techniques présentées dans la partie expérimentale. Enfin, les matériaux répondant au mieux aux critères du cahier des charges ont été testés en pile.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous présenterons, la réalisation de différentes membranes RIP, soit à base de PEEK-S, soit à base de 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique (AMPS), mais aussi les difficultés rencontrées lors de ces synthèses. L'ensemble des matériaux a été caractérisé en termes de taux de gonflement, de conductivité, de stabilité thermique et chimique, et de propriétés mécaniques. Certains ont été testés en pile à combustible.

¹ www.industrie.gouv.fr/energie/prospect/f1e_prosFact4.htm (Travaux du groupe de travail sur la division par quatre des émissions de gaz à effet de serre de la France, à l'horizon 2050, dit "facteur 4". DGEMP-Observatoire de l'énergie.)

² DOE, Technical Targets for Membranes: Stationary.
http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/technical_targets_membr_stat.pdf

Chapitre I :
Etude bibliographique

I. Introduction

Les piles à combustible sont impliquées dans la production d'énergie électrique stationnaire et comme sources d'énergie dans différents domaines [1]. Indépendamment du but d'application, il est essentiel que les piles à combustible aient une performance similaire aux moteurs thermiques et à un coût comparable. Il existe plusieurs types de piles à combustible en service, qui sont classifiées selon la nature de l'électrolyte impliqué, comme par exemple la Pile à Combustible à Oxyde Solide d (SOFC) [2], la Pile à Combustible à Carbonate Fondu (MCFC) [3], la Pile à Combustible à Acide Phosphorique (PAFC) [4] et la Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Proton (PEMFC) [5,6]. La nature de l'électrolyte dicte le domaine de températures de fonctionnement de la pile à combustible.

Actuellement, les PEMFC bénéficient de plus d'attention que les autres types de piles à combustible, de par leurs applications polyvalentes et multiples dans l'automobile aussi bien que dans les domaines stationnaires et portables. Le rôle d'une PEMFC est de convertir l'énergie de la réaction chimique entre l'hydrogène et l'oxygène en puissance électrique, chaleur et eau (Figure I - 1). La réaction électrochimique a lieu aux électrodes d'un Assemblage Membrane-Électrode (AME). L'AME consiste en un électrolyte polymère solide séparant l'anode et la cathode, dont chacune est composée d'un soutien de diffusion macroporeux et d'une couche de catalyseur active [7]. La plupart des recherches sur les piles à combustible ont été réalisées sur les diverses caractéristiques des PEMFC [8], y compris la synthèse d'électrolytes [9,10].

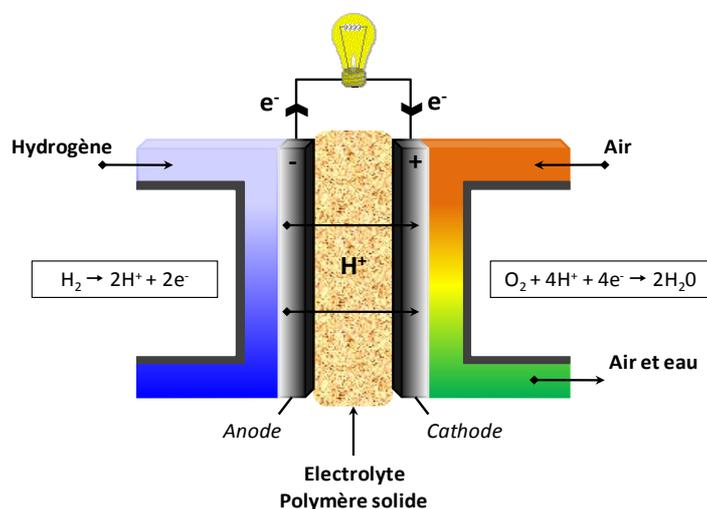


Figure I - 1 : Représentation schématique d'une pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC)

L'électrolyte dans les piles à combustible PEMFC est, en général, une membrane polymère conductrice de protons, le polymère portant des groupements acide sulfonique [11] ou carboxylique [12,13]. Les polyélectrolytes porteurs de fonctions acide sulfonique sont plus particulièrement intéressants du fait de leur haute conductivité en raison de la constante de dissociation élevée du groupement acide sulfonique dans l'eau et les solvants organiques polaires [14]. Les membranes polymères perfluorosulfonées sont les

électrolytes conducteurs protoniques employés actuellement dans les piles à combustible PEMFC destinées aux applications automobile, domestique et technologies portables. Le Nafion[®] (Du Pont), polymère perfluorosulfoné (Figure I - 2), est la principale membrane de référence. D'autres industries comme Asahi Chemicals, Gore, Dow Chemicals, Solvay et 3M commercialisent aussi de telles membranes.

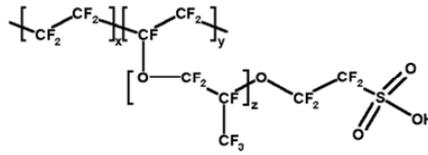


Figure I - 2 : Structure chimique du Nafion[®]

Ces matériaux sont caractérisés par une exceptionnelle stabilité physique et chimique et une haute conductivité protonique. Cependant, cette membrane présente quelques limites telles qu'un coût élevé, une perte de ses performances à haute température, à faible taux d'humidité et une importante perméabilité au méthanol et à l'hydrogène. Le développement de membranes protoniques alternatives pouvant résoudre ces difficultés est donc impératif, l'objectif étant de développer des matériaux bon marché et performants. Ainsi, les propriétés comme la conductivité ionique et les stabilités tant thermique que mécanique sur une large gamme de températures, la stabilité dimensionnelle et la perméabilité sont les points clés recherchés dans le domaine.

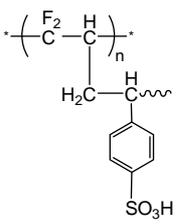
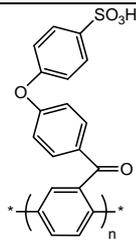
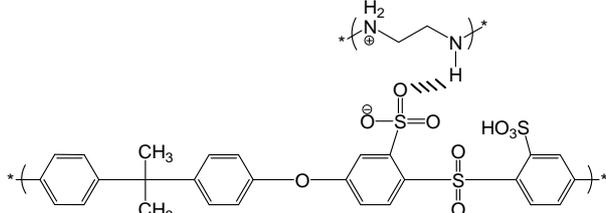
De nombreuses membranes sont donc synthétisées à partir de différents (co)polymères en vue de satisfaire ces exigences. Ces membranes sont classées en trois catégories [5] (Figure I - 3).

Catégorie 1			Catégorie 2	Catégorie 3
Perfluorées	Partiellement fluorées	Non fluorées	Mélanges acide-base	Autres
<ul style="list-style-type: none"> ▪ PFSA ▪ PFCA ▪ PFSI ▪ Gore-select 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ PTFE-g-TFS ▪ PVDF-g-PSSA 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ NPI ▪ BAM3G ▪ SPEEK ▪ SPPBP ▪ MBS-PBI 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ SPEEK/PBI/P4VP ▪ SPEEK/PEI ▪ SPEEK/PSU(NH₂)₂ ▪ SPSU/PBI/P4VP ▪ SPSU/PEI ▪ SPSU/PSU(NH₂)₂ ▪ PVA/H₃PO₄ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Membrane composite ▪ Poly-AMPS

Figure I - 3 : Classification des différentes membranes polymères existantes pour l'application pile à combustible

La première regroupe les membranes polymères suivant leur taux de fluor : elles sont dites perfluorées (acides sulfoniques perfluorés, Nafion [15]), partiellement fluorées (PVdF-g-PSSA [16]), ou non-fluorées (SPEEK, SPPBP [17], NPI [18]). Les mélanges de polymères de type acide-base, comme par exemple le SPEEK/PEI (ou autre [19]), sont considérés comme une deuxième classe de membranes pour pile à combustible, tandis que tous les autres types d'association de polymères appartiennent à la troisième classe (membranes composites [20, 21], ...) (Tableau I - 1).

Tableau I - 1 : Polyélectrolytes des différentes catégories

Nom	Structure	Nom	Structure
Polyfluorure de vinylidène greffé Polystyrène acide sulfonique (PVdF-g-PSSA)		Poly(4-phénoxybenzoyl-1,4-phénylène) sulfoné (S-PPBP)	
Polysulfone sulfoné/Polyéthylèneimine (SPSU/PEI)			

Les membranes perfluorosulfoné (PFSA, PFCA, PFSI) répondent aux exigences de la pile à combustible par leur conductivité élevée ($0,2 \text{ S.cm}^{-1}$) et leur grande stabilité chimique (60000h pour une température inférieure à 100°C) [22]. Cependant, le manque de sécurité pendant le processus de fabrication des membranes, leur coût élevé (environ 700\$ US par mètre carré), la nécessité d'ajouter un système d'humidification pour pallier la déshydratation des membranes et la toxicité de leur décomposition sont des inconvénients majeurs de ces matériaux.

Des membranes partiellement fluorées comme le PVDF greffé PSSA ou PTFE greffé TFS [23], nettement moins onéreuses que les membranes perfluorosulfonées, ont été envisagées. Elles ont des valeurs de conductivité comparables. Toutefois, leur performance en pile reste faible ainsi que leur durée de vie due à leur dégradation rapide.

Les membranes non fluorées regroupent différents types de polymères pour l'application pile à combustible. Les poly(arylène éther) sulfonés comme les PEEK-S et les poly(sulfone) montrent d'excellentes stabilités chimique et thermique, mais la faible concentration en groupements acide sulfonique engendre une conductivité réduite par rapport aux membranes perfluorosulfoné. Lorsqu'une conductivité ionique élevée est recherchée, le degré de sulfonation est augmenté ce qui entraîne un gonflement excessif de la membrane dans l'eau [24,25]. Les polyimides sulfonés (SPI) sont des matériaux à haute performance. Lorsqu'ils sont de nature phthalique, leur dégradation en pile est très rapide due à leur hydrolyse menant à la scission des chaînes ; alors que sous forme naphthalénique, ils sont beaucoup plus stables. Malgré cette amélioration, leur stabilité dimensionnelle dans l'eau et en milieu oxydant reste une limite pour une application en pile [26].

Les polybenzimidazoles (PBI) sulfonés ou non sont régulièrement introduits dans des mélanges de polymères pour réaliser des membranes de type acide-base. Par dopage à l'acide phosphorique, elles montrent de hautes valeurs de conductivité, des stabilités chimique et thermique convenables et de bonnes performances en pile à haute température ($> 160^\circ\text{C}$) [27]. Toutefois, au cours de l'étape de

sulfonation des PBI, des scissions de chaînes et de la réticulation peuvent avoir lieu rendant le PBI sulfoné insoluble et cassant.

Comparativement aux membranes perfluorosulfoné, les autres polymères sont aussi sujets à un gonflement excessif et/ou la perte de stabilité dimensionnelle, conduisant à une perte des propriétés mécaniques des membranes. Le contrôle du taux de gonflement est donc un point crucial des matériaux conducteurs protoniques. Pour contrôler le gonflement, et ainsi la stabilité dimensionnelle, thermique des membranes, la réticulation de polymères peut être une méthode simple et efficace à mettre en œuvre.

La conception de membranes polymères basées sur une architecture de type réseaux (semi-)interpénétrés de polymères ((semi-)RIP) est à ce titre une approche intéressante. Ce type d'architecture permet, en effet, de séparer les fonctions d'usage recherchées pour la membrane PEMFC grâce à la combinaison de deux réseaux continus indépendants : l'un assurant la conductivité protonique et l'autre choisi pour sa résistance aux agressions chimiques, assurant donc l'intégrité physique du matériau. Les deux réseaux de polymères constituant le matériau sont réticulés mais indépendamment de l'autre. De cette manière, ils ne peuvent plus se séparer une fois la membrane réalisée, qui est alors stable dans le temps. La réticulation, qui est inhérente aux architectures RIP, empêche ainsi la dissolution du polymère mais réduit aussi le gonflement de la membrane. La combinaison à travers une architecture RIP d'un polyélectrolyte, assurant la conductivité protonique, avec un partenaire polymère hydrophobe qui limite le gonflement, et contribuant par conséquent, à améliorer les propriétés mécaniques, apparaît être une solution innovante et prometteuse.

Le concept de RIP est connu depuis les années 60, cependant très peu de membranes de ce type ont été décrites dans la littérature pour l'application pile à combustible. La majorité des études a porté sur des architectures semi-RIP, qui correspond à la combinaison d'un polymère linéaire enchevêtré dans un réseau de polymère hôte réticulé.

L'étude bibliographique qui suit a pour objectif de dresser un état de l'art des membranes polymères à architecture (semi-)RIP utilisées en pile à combustible. Après une description du principe d'élaboration et les caractéristiques d'association de polymères, les diverses membranes semi-RIP sont présentées selon la nature du polyélectrolyte impliqué. L'accent a été mis sur les voies de synthèse des membranes, ainsi que sur leurs conductivités protoniques et leurs perméabilités au méthanol. D'autre part, les stabilités chimiques et thermiques, aussi bien que le fonctionnement des assemblages-membranes-électrodes (AME) en pile sont également décrit. Enfin, les rares exemples d'élaboration de membranes RIP pour cette application sont décrits dans une dernière partie.

II. Réseaux (semi-) interpénétrés de polymères

II.1. Définition

Les réseaux interpénétrés de polymères (RIP) sont définis selon Sperling comme la combinaison de deux réseaux, ou plus, de polymères synthétisés en juxtaposition [28, 29]. L'IUPAC définit un RIP comme « des matériaux *polymères* contenant deux *réseaux*, ou plus, partiellement enchevêtrés à l'échelle moléculaire, sans lien covalent entre eux, et qui ne peuvent être séparés que par la rupture des liaisons chimiques dans les deux réseaux. Un mélange de deux réseaux de polymères préformés, ou plus, n'est pas un RIP » [28]. L'enchevêtrement de deux polymères réticulés au sein d'un RIP conduit à une "miscibilité forcée" comparé aux mélanges de polymères, habituellement incompatibles. Une conséquence de la réticulation de chaque composant du RIP est que cette structuration est stable dans le temps. Ces associations de polymère sont en général réalisées dans le but d'élaborer des matériaux associant les propriétés recherchées de chacun des partenaires tout en estompant les défauts.

Les semi-RIP, quant à eux, diffèrent des RIP par le fait qu'ils sont composés d'un polymère linéaire enchevêtré dans un réseau d'un autre polymère. La définition d'un matériau semi-RIP donnée par l'IUPAC est la suivante : « un *matériau*, comportant un ou plusieurs *réseaux* et un ou plusieurs polymères, *linéaire(s)* ou *branché(s)*, caractérisé par un enchevêtrement à l'échelle moléculaire d'au moins un des réseaux, par, au moins, certaines des macromolécules linéaires ou branchées » [28]. La précision suivante est ajoutée : « les réseaux semi-interpénétrés de polymères se distinguent des *réseaux interpénétrés de polymère* par le fait que les polymères linéaires ou branchés peuvent, en principe, être séparés du réseau de polymère sans casser de liaisons chimiques ». En effet, une caractéristique du semi-RIP est que le polymère linéaire enchevêtré dans le réseau hôte peut être extrait du matériau avec un solvant approprié, sans détruire le réseau hôte.

II.2. Voies de synthèse

Les RIP et semi-RIP peuvent être préparés selon deux voies principales de synthèse [29] (Figure I - 4) :

- **La synthèse *in situ***, où tous les réactifs nécessaires à la formation des deux réseaux sont préalablement mélangés. Les synthèses des deux réseaux (cas du RIP) peuvent, ou pas, être amorcées en même temps, menant dans le premier cas à une synthèse dite simultanée ou dans le second cas à une synthèse séquentielle. Il est impératif que les voies de polymérisation de la formation de chaque réseau soient différentes, autrement un simple réseau de copolymère (réseau bicomposant ou co-réseau) est obtenu [30]. Dans cette voie de synthèse *in situ*, la morphologie du

matériau peut être modulée presque à volonté en modifiant les proportions des deux polymères associés, l'ordre et/ou les vitesses de formation des deux réseaux [29, 31], ... (Figure I - 4a).

- **La synthèse séquentielle**, dans laquelle un premier réseau de polymère est synthétisé puis gonflé avec les précurseurs nécessaires pour la formation du deuxième réseau, qui est alors effectuée au sein du premier. Dans ce processus, la morphologie du matériau final est généralement imposée par celle du premier réseau. De plus, la gamme de composition est limitée par le gonflement maximal du premier réseau par les précurseurs du second réseau. Pour plus de clarté, cette voie de synthèse sera nommée **synthèse par imprégnation** dans la suite de ce chapitre (Figure I - 4b).

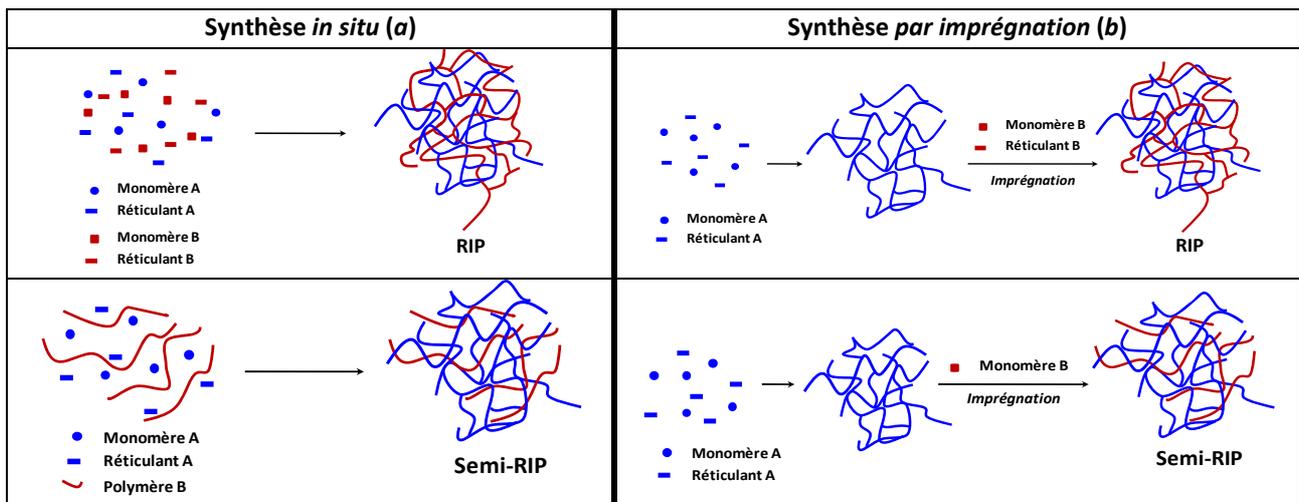
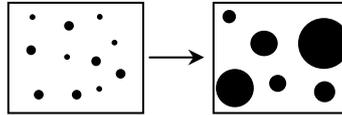


Figure I - 4 : Représentation schématique des voies de synthèses *in situ* et séquentielle de RIP et de semi-RIP

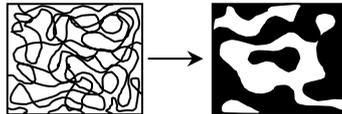
Ces deux voies de synthèse permettent d'associer des polymères réticulés ayant des natures chimiques différentes, donc des propriétés physico-chimiques très différentes. En outre, selon les proportions massiques de chaque partenaire et l'ordre de formation des différents réseaux, il est possible d'obtenir des matériaux présentant différentes morphologies. Trois événements gouvernent l'obtention d'une morphologie donnée : la réticulation du polymère I, la réticulation du polymère II, la séparation de phase thermodynamiquement favorisée (avant réticulation) dans la plupart des mélanges de polymères.

Les RIP sont donc sujets au phénomène de séparation de phases, mais à une moindre échelle que les simples mélanges de polymères (les tailles des domaines des différentes phases sont, généralement, de 50 à 500 nm pour des RIP et de 500 nm à 3 µm pour des semi-RIP). En effet, les mélanges initiaux de monomères ou d'oligomères conduisant aux RIP sont homogènes. Au cours de la réaction de polymérisation/réticulation, les masses molaires des espèces en présence augmentent, ce qui tend à écarter le mélange de l'équilibre dans lequel il se trouvait : la démixtion apparaît. La séparation de phases est alors en compétition avec la formation des deux réseaux qui s'opposent à cette démixtion. Ainsi, plutôt qu'une démixtion complète du mélange, des domaines de petites tailles sont obtenus. Plus ces derniers sont petits, plus le degré d'interpénétration au sein du RIP est important.

La démixtion du mélange de polymères peut se faire selon deux mécanismes, en fonction de la température et de la composition du mélange. D'une part, lors d'un mécanisme de nucléation/croissance, des nodules de concentration constante en l'un des deux composants se forment, croissent avec le temps et percolent éventuellement au cours de la séparation de phase.



Ce mécanisme conduit à des matériaux caractérisés par une morphologie où des domaines riches en l'un des polymères sont dispersés dans une matrice riche en l'autre polymère. D'autre part, le mécanisme de décomposition spinodale correspond à un système métastable dans lequel apparaissent des domaines de forme complexes et enchevêtrées, c'est-à-dire une structure gyroïdale.



La composition chimique de ces domaines évolue avec le temps : chaque espèce devient majoritaire dans un type de domaines au cours de la séparation de phases [29]. Ce mécanisme conduit à une morphologie de co-continuité des phases.

Le type de mécanisme de séparation de phases dépend de la proportion de chacun des deux polymères [30, 31]. Le mécanisme nucléation/croissance est favorisé lorsqu'un des précurseurs est en faible proportion. En revanche, lorsque la concentration des précurseurs du polymère formant cette phase augmente, des nodules dispersés et des domaines complexes interconnectés issus respectivement des mécanismes de type nucléation/croissance et décomposition spinodale sont observés. Lorsque la proportion de chaque précurseur est importante, la séparation de phases a lieu généralement selon un mécanisme de décomposition spinodale conduisant à la présence de deux phases co-continues sur l'ensemble du matériau.

La séparation de phases au cours de la formation des RIP peut être suivie par SALS [32, 33] ou par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [34, 35]. Il a ainsi été montré que, la taille et la forme des domaines observés dans un RIP obtenu par synthèse *in situ* dépendent fortement du mécanisme de séparation des phases s'établissant au cours de sa formation [36].

La notion de « continuité de chaque phase » d'un RIP dans un volume donné doit être nuancé [37]. Il faut distinguer la co-continuité de deux phases riches en l'un ou l'autre des polymères (*dual phase continuity*) de la co-continuité des réseaux (*co-continuous networks*) (Schéma I - 1).

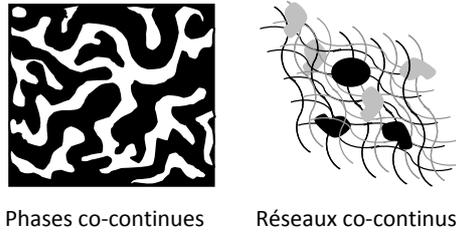


Schéma I - 1 : Structure schématique de la co-continuité de phase de polymère ou de réseaux

Dans le premier cas, les phases de chacun des deux polymères sont continues sur tout l'échantillon et résultent d'une séparation de phases issue d'un processus de décomposition spinodale en général. Un RIP associant un polymère à l'état vitreux et un élastomère en proportion équimassique présente généralement une telle morphologie. Dans le second cas, « un démon de Maxwell » peut traverser le matériau de part en part en se déplaçant sans interruption sur les chaînes de l'un ou l'autre des réseaux. Les domaines dispersés de ce polymère sont alors de forme sphérique, issue principalement d'un mécanisme de séparation de phases selon le processus de croissance/nucléation.

II.3. Applications des RIP

Outre l'intérêt fondamental qui existe à la fois dans la synthèse et l'étude des paramètres physico-chimiques dépendant de la morphologie des RIP, ces matériaux présentent un fort potentiel de valorisation, dû à leur stabilité dimensionnelle dans le temps mais aussi à des propriétés inusuelles de résistance au vieillissement chimique et physique.

II.3.a. Développement industriel

Bien que les réseaux (semi-) interpénétrés de polymères soient étudiés dans les laboratoires depuis les années 1960, leur essor, au niveau industriel, est récent. Les brevets incluant des RIP sont déposés sur des applications très différentes, comme des matériaux résistant à l'impact [^{38,39,40}], des matériaux pour l'insonorisation [⁴¹] et l'isolation thermique [⁴²], comme électrolyte solide [^{43,44}], élastomères conducteurs [⁴⁵], supports pour circuits imprimés [⁴⁶], revêtements [^{47,48}], des adhésifs [⁴⁹], etc. Les RIP peuvent également être utilisés dans des applications concernant le domaine biomédical [^{50,51,52,53,54}] quand des polymères biocompatibles sont incorporés dans l'architecture. Les RIP développés dans les laboratoires depuis longtemps ont donné des matériaux bien connus ; les Kraton[®] et Rimplast[®] en témoignent. Par exemple, Dentsply International commercialise un RIP PMMA/PMMA (Bioform[®]) pour la création de prothèse dentaire car ces matériaux résistent au gonflement dû aux triglycérides comestibles. Biomed Sciences produit une association d'élastomères à base de silicone et de PTFE sous le nom commercial Silon[®]. Du fait de sa transparence, sa perméabilité à la vapeur d'eau et sa bonne résistance, ce matériau est

utilisé comme pansement pour les brûlures. D'autres exemples d'applications industrielles sont évoquées dans la référence [31].

II.3.b. Développement comme membrane pour pile à combustible

Peu d'études ont été consacrées à l'application des RIP en tant que membranes pour pile à combustible. La plupart d'entre elles sont focalisées sur des membranes de type semi-RIP pour des piles à combustible à méthanol direct (DMFC), et seulement quelques exemples de membranes de type RIP ont été décrits. Cependant, depuis ces sept dernières années, le développement de (semi-)RIP dans ce domaine connaît une croissance importante. Ceci est clairement mis en évidence sur la Figure I - 5, qui représente le nombre de publications contenant simultanément les expressions de « réseau interpénétré de polymère » et de « pile à combustible » en fonction des années de publication. Ces publications sont réparties à part pratiquement égales entre les brevets et les publications.

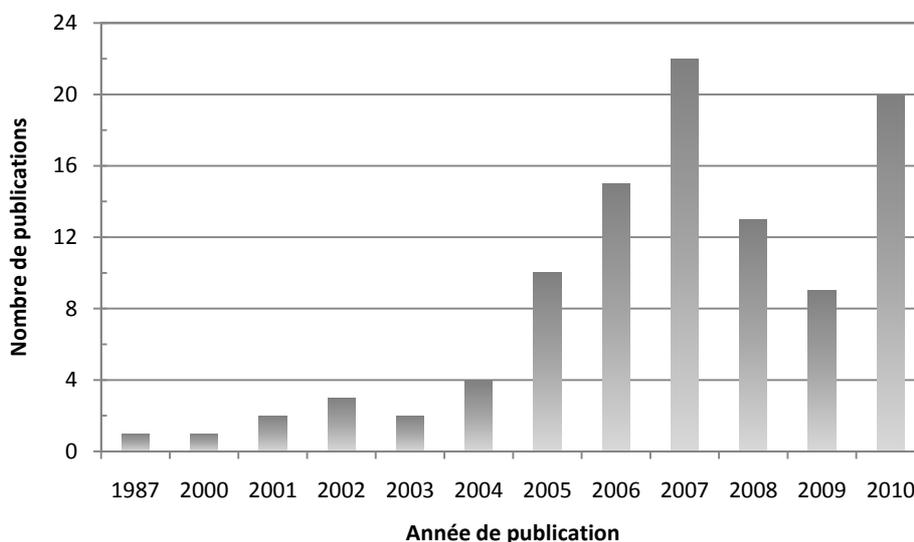


Figure I - 5 : Recherche bibliographique réalisée avec "Science finder" le 15 mars 2011 - Identification dans CAPLUS et MEDLINE en utilisant les expressions «interpenetrating polymer network" et "fuel cell"

Cet intérêt récent pour les RIP comme membranes pour pile à combustible vient des propriétés intrinsèques de ces matériaux. En effet, leur réticulation est souvent présentée comme une solution potentielle pour pallier certains défauts des polymères linéaires :

- Elle évite l'éluion du polymère hors de la membrane pendant le fonctionnement en pile puisqu'un polymère réticulé est insoluble dans tout solvant.
- Elle permet de réduire le gonflement de la membrane. Les cycles de gonflement/dégonflement pendant le fonctionnement de la pile à combustible conduisent à la dégradation physique de l'assemblage membrane/électrode (délamination des électrodes). Ainsi, la réticulation du polymère limite ce gonflement, et donc la dégradation physique de l'AME.

- Un matériau réticulé ne s'écoule pas. Généralement, le fluage de la membrane limite ses performances même en fonctionnement statique.

D'une part, les propriétés des membranes Nafion[®] commercialisées (membrane de référence dans le domaine des piles à combustible), sont associées à leur morphologie particulière (Tableau I - 2), identifiée comme une structure composée de phases séparées, soit une phase hydrophobe fluorée et une phase hydrophile contenant les groupements ioniques composant les canaux ioniques (Figure I - 6A) [55, 56]. La conduction protonique de la membrane est due à la présence de ces canaux ioniques formés par une micro ou nano séparation de phase entre les sites échangeurs de proton hydrophiles et les domaines hydrophobes [57, 58]. D'autre part, plusieurs (semi-)RIP de nature chimique et de composition diverses montrent une morphologie de phase co-continue semblable. Les images de microscopie électronique du Nafion[®] et de RIP montrent que les structures annoncées par différents auteurs, sont étonnamment semblables tant en termes de morphologie co-continue que de taille de domaine de phase (Figure I - 6B).

Tableau I - 2 : Caractéristiques de différentes membranes commerciales de Nafion[®]

Réseau partenaire	Epaisseur (μm)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	Perméabilité au MeOH (10 ⁻⁶ cm ² /s)	CEI (méq/g)	Réf.
Nafion [®] 112	51	60	–	0,91	[59]
Nafion [®] 115	125	14	1,8	–	[60]
Nafion [®] 117	175	6,8	10,7	–	[61]
Nafion [®] 117	175	17,8	2,32	0,91	[62]

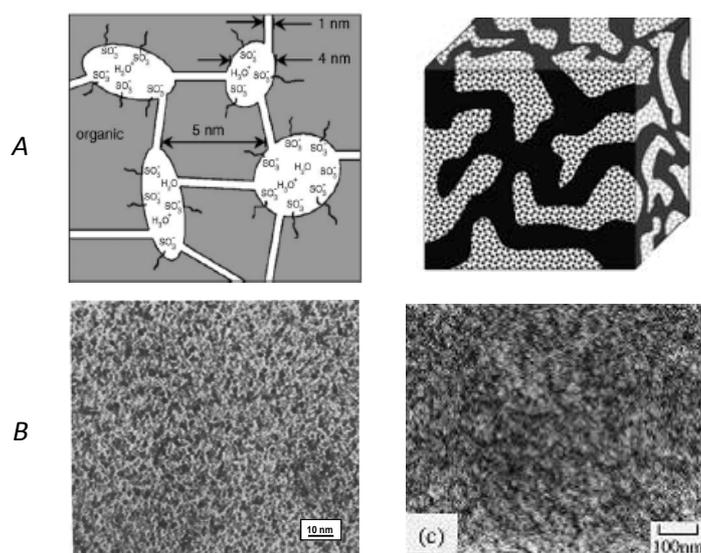


Figure I - 6 : (A) Représentation schématique de la structure « canaux ioniques » du Nafion[®] (gauche) [5] et d'une morphologie typique d'une architecture (semi-) RIP (droite) – (B) Images TEM du Nafion[®] marqué au RuO₄ [63] (gauche) et d'un semi-RIP résine polyuréthane/polyéthersulfone (80/20) [64] (droite)

Dans ce chapitre, seules les membranes qui ont été synthétisées selon la définition de RIP ou semi-RIP sont décrites. Les matériaux hybrides associant un polymère organique réticulé et un polymère inorganique ont été écartés. Toutefois, de nombreuses informations sur ces matériaux sont disponibles dans la littérature [65].

La suite de ce chapitre est divisée en deux grandes parties. La première est consacrée aux réseaux semi-interpénétrés de polymères, et la seconde, aux réseaux interpénétrés de polymère, reportés dans la littérature. Dans chaque partie, l'accent est mis sur le choix des polymères associés et les synthèses des (semi-)RIP. Leurs conductivités protoniques, perméabilités au méthanol, stabilités chimique et thermique et finalement les tests en pile sont également détaillés et les performances des matériaux comparées.

III. Membranes pour pile à partir de réseaux semi-interpénétrés de polymères (semi-RIP)

Dans l'architecture semi-RIP, l'un des polymères partenaires est linéaire. Par rapport à l'architecture RIP, ce mode d'association présente divers avantages. Premièrement, le polymère linéaire ne doit pas nécessairement être fonctionnalisé ; le choix du matériau de départ est ainsi plus large. Deuxièmement, une seule réaction de polymérisation/réticulation a lieu durant la formation du matériau. Cela réduit considérablement la possibilité de réactions indésirables, comme des copolymérisations et/ou des réactions de greffage entre les deux partenaires. Cependant, l'architecture semi-RIP a aussi quelques inconvénients. Le polymère linéaire peut potentiellement s'extraire du matériau dans certaines conditions. De plus, les morphologies obtenues sont moins bien contrôlées, ce qui conduit à des tailles de domaine, riches respectivement en chacun des polymères, plus importantes (de l'ordre du micromètre plutôt que de la dizaine de nanomètre, ...) traduisant une séparation de phase importante qui peut affecter les propriétés du matériau.

Les semi-RIP élaborés pour l'application membrane pour pile à combustible contiennent nécessairement un polyélectrolyte linéaire ou réticulé. Les polyélectrolytes portant des groupements acide sulfonique (Tableau I - 3) ont été majoritairement étudiés. Ils présentent, en effet, une conductivité ionique importante résultant de la constante de dissociation élevée du groupement acide sulfonique, et ce, à la fois, dans les solvants organiques polaires et dans l'eau [66].

Tableau I - 3 : Différents polyélectrolytes combinés dans une architecture semi-RIP

Nom	Structure	Nom	Structure
Poly (2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique acide) (PAMPS)		Nafion	$[(CF_2CF_2)_n - CF_2 - CF]_k [(O - CF_2 - CF)_m - CF_2 - CF_3 - SO_3H]^+$
Poly(AMPS-co-HEMA)		Polystyrène sulfoné (PSSA)	
Poly(AMPS-co-EMA)		Poly(SSA-co-MA)	
Poly(éther éther cétone) sulfoné (PEEK-S)			
Polyimide sulfoné (SPI)			
Polyimide sulfoné avec des groupements décylane			

La synthèse des différents semi-RIP élaborés pour l'application membrane pour pile à combustible ainsi que leur conductivité et leur valeur de perméabilité au méthanol sont maintenant décrites. Leur stabilité chimique et thermique ainsi que les performances en piles, si elles ont été caractérisées, seront également présentées et comparées dans les parties suivantes.

III.1. Synthèse, conductivité et perméabilité au méthanol

Dans ce chapitre bibliographique qui se veut le plus complet possible, mais pas forcément exhaustif, les semi-RIP ont été étudiés selon la nature chimique du polyélectrolyte (réticulé ou non). Les réactions de polymérisation/réticulation conduisant à la synthèse de polymères linéaires ou de réseaux sont généralement réalisées via des polymérisations radicalaires amorcées par voie photochimique ou thermique. Ces réactions sont effectuées en présence d'un polymère partenaire qui a été préalablement imprégné ou solubilisé dans la solution de précurseurs. Beaucoup d'études ont été réalisées dans le but de contrecarrer les limites du Nafion[®], en termes de perméabilité au méthanol notamment, en l'associant dans une architecture semi-RIP. Bien que diminuer la perméabilité au méthanol ne soit pas l'objectif de ce travail, nous avons tout de même reporté cette propriété dans ce chapitre bibliographique. L'utilisation d'autres polyélectrolytes, soit linéaire, soit réticulé, dans le semi-RIP sont également présentés. Pour chaque polyélectrolyte, un tableau récapitulatif des voies de synthèse et des différentes propriétés a été réalisé.

III.1.a. Semi-RIP à base de Nafion®

Une des limitations les plus significatives à l'utilisation de la membrane de Nafion® dans les DMFC est sa perméabilité au méthanol, qui diminue les performances de la pile à combustible. En effet, 40% de méthanol traverse la membrane de Nafion® en raison de son gonflement excessif dans ce solvant [67]. Pour réduire au minimum le transfert du méthanol, la membrane de Nafion® a été modifiée selon différentes voies en élaborant des semi-RIP dans lesquels le Nafion® est enchevêtré. Ainsi, le Nafion® a été associé à différents réseaux de polymères hydrophiles ou hydrophobes, dont la synthèse est amorcée photochimiquement ou thermiquement, selon une voie *in situ* ou d'imprégnation (Tableau I - 4).

Tableau I - 4 : Méthodes de synthèse, conductivités et perméabilités au méthanol de semi-RIP à base de Nafion®. Les valeurs citées pour différent type de Nafion® sont regroupées dans le Tableau 2

Ligne	Réseau partenaire	Amorçage	Proportion du partenaire	Synthèse	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	Perméabilité au MeOH (10 ⁻⁶ cm ² /s)	Réf.
1	poly(AMPS-co-EMA)	photochimique	–	imprégnation	18,5	1,12	[62]
2	PVP	photochimique	2,3% masse	imprégnation	69	1,26	[72]
3	Polyimide fluoré	thermique	15% masse	<i>in situ</i>	91	–	[71]
4	DVB	thermique	0,13% mol	<i>in situ</i>	1,88	5	[61]
5	DVB	thermique	0,06% mol	imprégnation	4,5	–	[61]

Des semi-RIP Nafion®/poly (acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique-co-éthyl méthacrylate) (AMPS-co-EMA) ont été synthétisés en imprégnant un film de Nafion® avec des solutions contenant différentes proportions en masse d'AMPS, EMA et de diacrylate de 1,6-hexanediol propoxylate (réticulant) [62] (Tableau I - 4, I. 1). Le réseau de polyélectrolyte est synthétisé via un amorçage photochimique. La conductivité protonique et la valeur de perméabilité au méthanol augmentent avec la proportion d'AMPS dans le copolymère pour atteindre quasiment les valeurs obtenues avec le Nafion pour le semi-RIP synthétisé avec une solution d'imprégnation contenant 60% en masse d'AMPS. En effet, le taux de gonflement des semi-RIP dans l'eau augmente avec la teneur en AMPS. Le gonflement affecte la conductivité protonique et la perméabilité au méthanol des membranes, la modification des propriétés des semi-RIP sont expliquées par un état différent de l'eau dans les semi-RIP et le Nafion® non modifié. Les auteurs mentionnent également que lorsque le réseau poly(AMPS-co-EMA) est remplacé par un réseau d'acide polystyrène sulfonique (PSSA), la conductivité protonique du semi-RIP est diminuée, et la perméabilité au méthanol est augmentée par rapport aux semi-RIP précédents [68]. Le Nafion a également été introduit dans un semi-RIP selon une synthèse par imprégnation, à un réseau PSSA réticulé par du divinylbenzène (DVB) [69]. Contrairement au cas précédent où l'introduction d'un réseau polyélectrolyte dans le Nafion réduisait son gonflement, le comportement inverse est observé. Le PSSA, plus acide et plus polaire que l'AMPS, a une affinité plus grande pour l'eau, facilitant la création de canaux d'eau à l'intérieur

des pores du Nafion, conduisant à un gonflement plus important des semi-RIP. Les performances en pile de cette membrane ont également été caractérisées (cf. §III.3.).

Lorsque le Nafion est associé à un réseau partenaire selon une synthèse *in situ*, le contrôle de la séparation de phase entre les différents polymères est plus difficile. Ainsi, une séparation de phase macroscopique est observée lorsque 5 % en masse de Nafion associés à un réseau poly(AMPS-co-HEMA) réticulé par du diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) [70]. Le matériau obtenu est alors biphasique, inhomogène et donc inutilisable comme membrane pour pile à combustible. Par ailleurs, Pan et al. ont préparé un semi-RIP associant le Nafion® avec un polyimide fluoré réticulé sans séparation de phase [71] (Tableau I - 4, l. 3). La conductivité protonique du semi-RIP est inférieure à celle du Nafion® 112 pur et celle-ci diminue avec l'augmentation du taux de polyimide fluoré. La valeur de conductivité protonique la plus haute est de $9,1.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ du fait d'une absorption d'eau plus élevée. La stabilité en milieu oxydant a été aussi examinée.

Récemment, une membrane semi-RIP constituée d'un réseau de polyvinylpyrrolidone (PVP) dans lequel le Nafion® est enchevêtré, a été élaborée [72] (Tableau I - 4, l. 2). Dans cette association, les interactions acide/base entre les groupes amino de la PVP et les fonctions acide sulfonique du Nafion® forment un réseau ionomère réticulé ioniquement, qui diminue la perméation du méthanol tout en permettant le transfert de proton. Ainsi, la perméabilité au méthanol de la membrane semi-RIP Nafion®/PVP (98:2) a été réduite de 53%, tandis que sa conductivité protonique a été améliorée de 38% par rapport à celle du Nafion® 117.

Des semi-RIP combinant du Nafion® et un réseau DVB ont été préparés selon, à la fois, des voies de synthèse *in situ* et *par imprégnation* [61] (Tableau I - 4, l. 4, 5). Les semi-RIP obtenus selon la synthèse *in situ* présentent une conductivité à température ambiante qui diminue de $6,5.10^{-3}$ à $1.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ lorsque la fraction molaire de DVB par rapport au Nafion® augmente de 0 à 0,1. Cette chute de conductivité protonique associée à un gonflement dans l'eau et à une perméabilité au méthanol réduite, est expliquée par la disparition des canaux ioniques lors de l'introduction de DVB et à la formation d'un matériau plus dense. Lorsque la fraction molaire en DVB augmente au-delà de 0,1, la conductivité protonique croît à nouveau pour atteindre une valeur proche de celle du Nafion® non modifié ($\sigma = 6. 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). Ce résultat est expliqué par l'augmentation du taux de gonflement des films liée à la séparation de phase entre les chaînes de Nafion et le réseau DVB. Ce résultat, en accord avec les précédents [73], confirme que le mode de synthèse *in situ* de semi-RIP à base de Nafion® n'est pas une voie concluante pour la préparation de telle membrane.

Lorsque la synthèse est effectuée par imprégnation, le semi-RIP Nafion / DVB (1/0,06) présente une conductivité de $4,5.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Par contre, comme indiqué par la suite, les semi-RIP élaborés par imprégnation sont ceux qui présentent de meilleures performances en cellule. Ce travail est l'un des seuls dans lequel l'effet des différentes voies de synthèse sur les propriétés des membranes semi-RIP est abordé.

En résumé, la conductivité protonique des semi-RIP à base de Nafion[®] est généralement moins élevée que celle du Nafion[®] pur. Quant à la perméabilité au méthanol de ces semi-RIP, elle est du même ordre de grandeur ou plus faible que celle du Nafion[®]. De manière générale, ces résultats montrent que l'introduction du Nafion au sein d'une architecture de type semi-RIP n'améliore pas de manière significative les propriétés recherchées. Notons que dans les exemples décrits, la combinaison du Nafion[®] avec un réseau partenaire mène à une augmentation (réseau de polyélectrolyte) ou une diminution (réseau hydrophobe) de la capacité d'échange ionique (CEI) du matériau résultant comparé au Nafion[®]. Toutefois, aucun des auteurs n'a discuté de ce paramètre.

III.1.b. Semi-RIP à base de polystyrène sulfoné

Bien que les dérivés du polystyrène ne présentent pas une très bonne stabilité en fonctionnement en pile, le polystyrène sulfoné (PSSA), réticulé ou non, a été utilisé comme polyélectrolyte dans des semi-RIP. Il a été associé soit avec un ionomère, le Nafion, mais surtout avec des partenaires non chargés, hydrophobes ou hydrophiles. Dans la partie suivante, des semi-RIP à base de PSSA sont présentés selon que le PSSA est réticulé ou linéaire dans le matériau. Les résultats principaux sont récapitulés dans le Tableau I - 5.

Tableau I - 5 : Semi-RIP à base de poly(styrène sulfonique acide) (PSSA) : voie de synthèse, conductivités protoniques et perméabilité au méthanol. Les valeurs citées pour différent Nafion[®] sont regroupées dans le Tableau I - 2

Ligne	Polymère linéaire	Réseau	Synthèse	Partenaire ionique (% en masse)	CEI (méq/g)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	Perméabilité au méthanol (10 ⁻⁶ cm ² /s)	Réf.
1	PVDF	PSSA/DVB	imprégnation	10-35	–	55-88	Nafion [®] 117 / 2	[⁷⁴]
2	PTFE	PSSA/DVB	imprégnation	–	2,3-4	80-110	0,13-0,67 (5M MeOH)	[⁷³]
3	PVC	PSSA/DVB	imprégnation	33-40	2,15-2,55	45-107	–	[⁷⁶]

III.1.b.1. PSSA réticulé

Seul le mode de synthèse par imprégnation a été utilisé lorsque le PSSA est réticulé en présence d'un polymère hydrophobe (Figure I - 7) comme le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) [⁷⁴], le poly(tétrafluorure d'éthylène) (PTFE) [⁷³], un copolymère à base de PVDF/HFP [⁷⁵], ou du poly(chlorure de vinyle) (PVC) [⁷⁶] (Tableau I - 5).

- Chapitre I : Etude bibliographique -

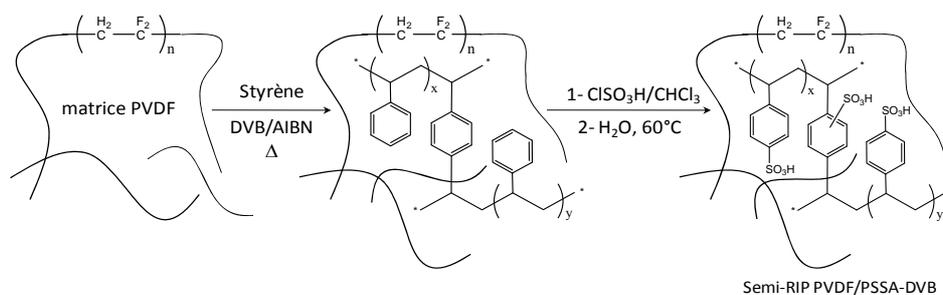


Figure I - 7 : Schéma de la synthèse d'un semi-RIP PSSA/PVDF

Les réseaux semi-interpénétrés de polymères PSSA/PVDF sont obtenus par imprégnation de films de PVDF dans un mélange de styrène, de divinylbenzène et d'azobis (isobutyronitrile) (AIBN) comme amorceur de polymérisation radicalaire (Tableau I - 5, l. 1) [74]. Les films gonflés sont ensuite chauffés à 150°C pendant 1h conduisant à la formation d'un semi-RIP polystyrène réticulé / PVDF. Les étapes d'imprégnation sont répétées jusqu'à ce que le poids initial de la membrane soit augmenté de 15-20%. Les semi-RIP polystyrène/PVDF sont ensuite sulfonés avec de l'acide chlorosulfonique (environ un groupement acide sulfonique par noyau aromatique). Les membranes sont flexibles et présentent une conductivité variant de 50 à 80.10⁻³ S.cm⁻¹ à 23°C lorsque la proportion de PSSA augmente de 10 à 35% en masse. La vitesse de perméation du méthanol (1 mol.L⁻¹) à travers ces semi-RIP est deux fois plus faible que celle du Nafion[®]. Ces semi-RIP prometteurs ont aussi été testés en pile DMFC (cf. §III.3).

L'influence de la densité de réticulation du réseau PSSA (réticulé par le DVB) sur les propriétés des semi-RIP PSSA/PTFE a été étudiée [73]. Les valeurs de la CEI diminuent de 4 à 2,3 méq/g quand la proportion de DVB augmente de 5 à 15% en masse dans le réseau PSSA. En effet, lorsque la densité de réticulation devient importante, le gonflement du matériau par la solution d'acide chlorosulfonique nécessaire à la sulfonation du polystyrène, diminue limitant ainsi la CEI. De la même manière, le gonflement dans l'eau chute de 68 à 45%, engendrant une diminution de la conductivité de 110 à 80.10⁻³ S.cm⁻¹. De même, la perméabilité au méthanol de ces matériaux diminue avec l'augmentation de la densité de réticulation. Elle atteint 0,13. 10⁻⁶ cm².s⁻¹ pour le semi-RIP dans lequel le PSSA est réticulé avec 15% de DVB (Tableau I - 5, l. 2). Quelle que soit la proportion de DVB, la CEI et la conductivité des semi-RIP sont supérieures à celles du Nafion et leur perméabilité au méthanol est plus faible. Bien que les caractéristiques de ces membranes soient intéressantes, aucune évaluation de leurs performances en pile n'a, à notre connaissance, été réalisée.

Des résultats comparables ont été obtenus pour des membranes semi-RIP préparées par imprégnation de films de PVC par un mélange styrène/DVB, suivi d'une étape de sulfonation [76]. L'influence de la densité de réticulation a également été étudiée. Plus la teneur en DVB augmente (de 1 à 20% en masse), moins les matériaux gonflent (de 85 à 36 %), plus la CEI chute (de 2,41 à 2,15 méq/g) ainsi que la conductivité protonique (de 100 à 45 x 10⁻³ S.cm⁻¹) (Tableau I - 5, l. 3). Les propriétés des membranes sont donc modulables suivant le degré de réticulation du réseau dans le semi-RIP.

L'influence de la concentration de la solution d'acide chlorosulfonique utilisée lors de l'étape de sulfonation a aussi été étudiée. Plus sa concentration augmente, plus les réactions secondaires sont favorisées (formation de chlorure de sulfonyle et de liaisons sulfone réticulante), induisant une diminution de la CEI et de la conductivité.

III.1.b.2. PSSA polyélectrolyte linéaire

Le PSSA linéaire sous forme homopolymère ou copolymère a été principalement associé à un réseau hydrophile d'alcool polyvinylique (PVA) suivant un mode de synthèse par imprégnation [60, 77] ou *in situ* [11, 78, 79, 80]. Le PVA est connu pour avoir de bonnes propriétés filmogènes, une bonne résistance aux agressions chimiques, et également pour être imperméable aux alcools en raison de sa structure dense due aux nombreuses liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. Le PVA peut être réticulé avec un dialdéhyde, comme le glutaraldéhyde (GA), via la formation d'un groupement acétal (Figure I - 8), ou par un diacide carboxylique comme l'acide sulfosuccinique, établissant des liaisons ester.

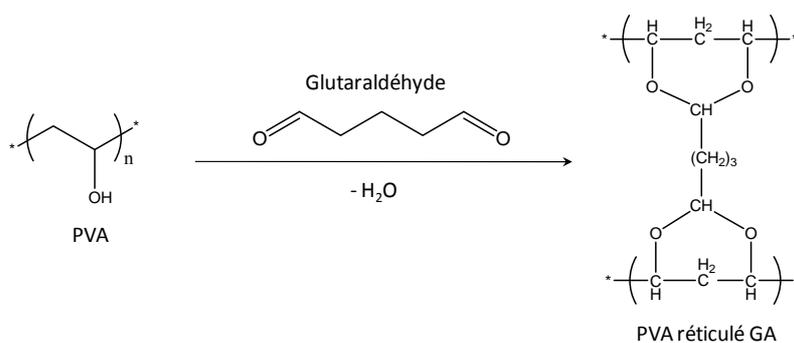


Figure I - 8 : Schéma de la réaction de réticulation du PVA par le glutaraldéhyde

Les semi-RIP combinant le PVA et le PSSA ont été réalisés selon une synthèse par imprégnation, les solutions aqueuses contenant différentes fractions molaires de polymères linéaires (PVA, PSSA) sont réalisées puis coulées dans des boîtes de Pétri (Tableau I - 6, I. 1). Après évaporation du solvant, les films obtenus sont immergés dans une solution de glutaraldéhyde comme réticulant du PVA [77, 81, 82]. La conductivité protonique de ces semi-RIP PVA/PSSA augmente avec la proportion de PSSA dans le matériau pour atteindre une valeur comparable à celle du Nafion ($0,1 \text{ S.cm}^{-1}$) pour une proportion massique en PSSA de 50%. Cependant, cette membrane présente des propriétés mécaniques très faibles en raison d'un gonflement excessif. C'est pourquoi, le PSSA a été ensuite incorporé dans les semi-RIP sous forme de copolymère avec l'acide maléique (PSSA-MA). Les semi-RIP PVA/PSSA-MA montrent une meilleure tenue mécanique que les semi-RIP PVA/PSSA, mais des conductivités protoniques ($\sim 0,095 \text{ S.cm}^{-1}$, 50% en masse de copolymère) inférieures, ou comparables à celle de Nafion® 117, ont été mesurées suivant le rapport molaire de PSSA-MA (1:1 ou 1:3) au sein du copolymère. L'influence de la concentration en glutaraldéhyde, donc de la densité de réticulation, et de la proportion massique PVA/PSSA-MA sur le taux de gonflement

des semi-RIP ont, par ailleurs, été étudiées [77] (Tableau I - 6, l. 2). De plus, la perméabilité au méthanol d'un semi-RIP PVA/PSSA-MA (1:1) ($2,53.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ dans une solution méthanol/eau à 40% (w/w)) est diminuée d'un ordre de grandeur par rapport à celle du Nafion® 117. Cette faible perméabilité s'explique par une taille plus étroite des canaux ioniques comparés à ceux du Nafion® 117. En effet, une étude par SAXS de ce semi-RIP préalablement imbibé d'eau montre que la distance centre à centre des canaux dans le Nafion® 117 est de 5,09 nm contre 4,28 nm dans le semi-RIP, et que les clusters ioniques de PVA/PSSA-MA sont détruits lorsque la membrane est immergée dans une solution de méthanol.

Peu d'articles décrivent la synthèse *in situ* de semi-RIP PVA/PSSA [78, 82] (Tableau I - 6, l. 3). Sur ces semi-RIP, lorsque le glutaraldéhyde est utilisé pour réticuler le PVA, la conductivité protonique des membranes mesurée à 30°C varie de 4 à $16.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ quand la teneur en PSSA augmente de 10 à 35% en masse (conductivité doublant à 100°C, allant de 10 à $30.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). La perméabilité au méthanol est alors plus faible ; pour une incorporation de 25% en masse de PSSA dans le semi-RIP, la perméabilité est de $5,63.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ alors que celle du Nafion®, dans les mêmes conditions, est de $7,3.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

Des semi-RIP PVA/PSSA-MA où le réseau de PVA est réticulé suivant une réaction d'estérification avec l'acide sulfosuccinique (SSA - 20% en masse par rapport au PVA) ont été synthétisés [77]. En effet, le SSA permet, à la fois, la réticulation du PVA et l'introduction des fonctions conductrices protoniques supplémentaires (Figure I - 9).

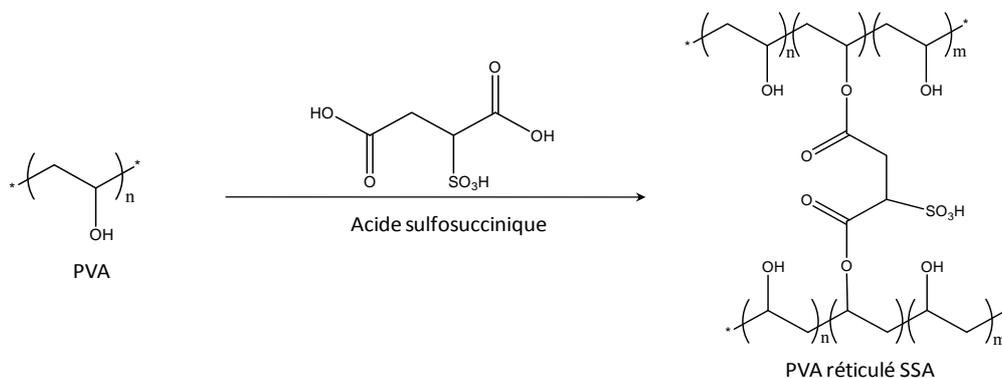


Figure I - 9 : Schéma de la réaction de réticulation du PVA par l'acide sulfosuccinique

Les valeurs de CEI, de taux de gonflement ainsi que la conductivité protonique des membranes augmentent avec la proportion en copolymère PSSA-MA dans le semi-RIP pour atteindre $2,59.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour une proportion en PSSA-MA de 80% en masse. La perméabilité au méthanol des semi-RIP augmente avec la proportion massique de PSSA-MA, mais reste inférieure à celle du Nafion® 115, quelle que soit la composition. Ainsi, la perméabilité au méthanol du semi-RIP PVA/PSSA-MA (20/80) (Tableau I - 6, l. 4) qui

présente la meilleure perméabilité, est de $0,41 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, soit environ quatre fois plus faible que celle du Nafion® 115 [60].

Tableau I - 6 : Semi-RIP à base d'acide polystyrène sulfonique (PSSA), polymère linéaire enchevêtré dans un réseau PVA/GA : voie de synthèse, conductivités protonique et perméabilité au méthanol. Les valeurs citées pour différents Nafion® sont regroupées dans le Tableau I - 2

Ligne	Polymère linéaire	Réseau	Synthèse	Partenaire ionique (% en masse)	CEI (méq/g)	Conductivité ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Perméabilité au méthanol ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)	Réf.
1	PSSA	PVA/GA	imprégnation	25	1,31	65	1,68 (40 wt% MeOH)	[77]
2	PSSA-MA	PVA/GA	imprégnation	50	3,41	95	0,253 (40 wt% MeOH)	[77]
3	PSSA	PVA/GA	<i>in situ</i>	10-35	–	10-30	5,63 (2 M MeOH)	[78, 82]
4	PSSA-MA	PVA/SA	<i>in situ</i>	80	1,86	26	0,41	[60, 83]

Les caractérisations des semi-RIP contenant de l'acide polystyrène sulfonique réticulé ou non, montrent que, bien qu'ayant des CEI plus élevés que le Nafion, ils ne présentent pas une meilleure conductivité protonique. Par contre, les perméabilités au méthanol de ces semi-RIP sont plus faibles que celle du Nafion®.

III.1.c. Semi-RIP à base de poly(AMPS)

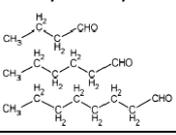
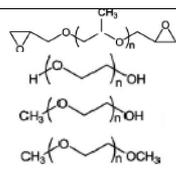
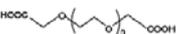
Le poly(2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique acide) (PAMPS) présente une conductivité protonique élevée due à la présence de groupements acide sulfonique dans sa structure chimique. En outre, sa conduction ionique dans les milieux de faible teneur en eau est plus élevée que celle du Nafion® [11]. En effet, 15 molécules d'eau par groupe acide sulfonique sont nécessaires pour hydrater partiellement le Nafion®, tandis que le PAMPS est considéré comme hydraté avec environ 6 molécules par groupement [79]. Le PAMPS est donc plus tolérant que le Nafion aux fluctuations de teneur en eau et au séchage de la membrane, ce qui est du plus grand intérêt pour l'application membrane pour piles à combustible fonctionnant à des températures élevées. C'est pourquoi, le PAMPS a été largement étudié en tant que nouveau composant potentiel de la membrane électrolyte à conduction protonique, notamment en l'incluant dans une architecture de semi-RIP en tant que polymère linéaire ou réticulé.

III.1.c.1. PAMPS polyélectrolyte linéaire

Le PAMPS a souvent été combiné dans le semi-RIP avec un réseau d'alcool polyvinylique (PVA) selon exclusivement des synthèses par imprégnation. Cependant, ces semi-RIP sont durs et fragiles ce qui les rend difficile à employer comme membrane. Afin de pallier cet inconvénient, différentes approches ont été explorées, notamment celle d'incorporer d'un troisième partenaire au sein du semi-RIP (Tableau I - 7). Ce troisième partenaire peut être greffé ou non au réseau PVA pour modifier les propriétés mécaniques des membranes. Pour cela, des solutions aqueuses de PVA et de PAMPS sont mélangées, coulées puis le solvant

est évaporé. La membrane séchée issue de ce mélange PVA-PAMPS est ensuite immergée dans une solution de dialdéhyde (glutaraldéhyde ou téréphthalaldéhyde). La réaction de réticulation entre les groupements hydroxyle du PVA et les fonctions aldéhyde du réticulant mène à la formation de cycles acétal. Dans ces conditions de synthèse, le PAMPS agit simultanément comme conducteur de protons et comme catalyseur pour la réaction d'acétalisation catalysée en milieu acide.

Tableau I - 7 : Caractéristiques de semi-RIP PVA/PAMPS dans lesquels un troisième composé a été introduit. Les valeurs citées pour différents Nafion® sont regroupées dans le Tableau I - 2

Ligne	Réseau	% en masse PAMPS	3 ^{ème} composé		CEI (méq/g)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	Perméabilité au méthanol (10 ⁻⁶ cm ² /s)	Réf.
			Nature	% en masse				
1	PVA/ téréphthalaldéhyde	50	alkylaldéhyde 	2-20	1,55-1,65	57-120	–	[⁸⁰]
2		66	<i>n</i> -octylaldéhyde	10-40	1,71-1,91	92-118	1,25-1,75	[⁸⁴]
3		50	PVP	6-43	1,35-1,8	65-88	0,45-0,61	[⁸⁵]
4		50	PEG400	11-50	–	10-83	4,18 × 10 ⁻⁷ (cm ² .min ⁻¹ .cm Hg ⁻¹)	[⁸⁶]
5	PVA/ glutaraldéhyde	50		13-20	1,43-1,96	99-113	0,96-1,17	[^{87, 88}]
6		35		19	–	95	0,75	[⁸⁹]

Afin d'obtenir des membranes plus flexibles, des molécules monofonctionnelles tels que des alkylaldéhydes de longueurs de chaîne hydrocarbonée variable [⁸⁰], ou le *n*-octylaldéhyde [⁸⁴] sont ajoutées à la solution de réticulant pour greffer des chaînes latérales sur le réseau PVA. Ainsi, Qiao et al. ont élaboré des membranes présentant des propriétés mécaniques (résistance à la traction, module d'Young, élongation) comparables à celles du Nafion® 117.

Quelle que soit la proportion entre le *n*-octylaldéhyde et le glutaraldéhyde par exemple, la conductivité augmente avec la proportion de PAMPS dans le matériau, ce qui est en accord avec l'augmentation de la CEI. La conductivité mesurée entre 5 à 45°C est supérieure à celle du Nafion® 117 pour une composition PVA/PAMPS (1/2) (Tableau I - 7, l. 2). De plus, la proportion en *n*-octylaldéhyde affecte très peu la perméabilité au méthanol des matériaux puisqu'elle reste inférieure à celle du Nafion. Les caractéristiques des membranes évoluent de façon similaire lorsque le réticulant du PVA est le téréphthalaldéhyde (Tableau I - 7, l. 1). La stabilité hydrolytique de ces semi-RIP a aussi été étudiée à différentes températures (cf. §III.2.1.).

Toujours dans l'objectif d'augmenter la flexibilité du semi-RIP PVA/PAMPS, un polymère linéaire, non greffé au réseau, telle que la polyvinylpyrrolidone (PVP), a été inclus dans le matériau, pendant la synthèse [85] (Tableau I - 7, l. 3). La conductivité augmente significativement avec la proportion en PAMPS dans le semi-RIP. L'introduction de la PVP en faible proportion augmente légèrement la conductivité, mais au-delà d'une proportion massique PVP/PVA = 0,75, la conductivité diminue. Le semi-RIP PVA/PAMPS/PVP (1/1/0,5 en masse) présente la meilleure conductivité protonique de 0,088 S.cm⁻¹ à 25°C, ce qui est comparable à la conductivité du Nafion® 117. En parallèle, la perméabilité au méthanol des semi-RIP augmente à la fois avec la proportion de PAMPS et de PVP, et reste toujours inférieure d'un facteur 3 environ à celle du Nafion® 117 dans les mêmes conditions de mesure.

Au même titre que la PVP, le polyéthylène glycol (PEG400) a aussi été incorporé dans un semi-RIP PVA/PAMPS comme un agent plastifiant pour améliorer la robustesse et la flexibilité des membranes [86] (Tableau I - 7, l. 4). La conductivité des semi-RIP diminue quand la proportion massique de PEG400 dans le matériau augmente. Les conductivités (0,01-0,083 S.cm⁻¹) restent légèrement inférieures à celle du Nafion® 117, mais les perméabilités au méthanol sont, quant à elles, cinq fois plus faibles que celle du Nafion®. Afin d'obtenir un comportement mécanique correct, le semi-RIP doit contenir entre 5 et 25% en masse de PEG et moins de 40% en masse de PAMPS. Notons que la réaction potentielle entre le glutaraldéhyde et les groupes hydroxyle de bout de chaîne du PEG400 n'a pas été étudiée dans ce travail, qui mènerait à un polymère PEG greffé au réseau PVA et non uniquement enchevêtré dans le semi-RIP.

D'autres dérivés de polyéthylène glycol (poly(éthylène glycol d'éther méthylique) (PEGME), poly(éthylène glycol d'éther diméthylique) (PEGDE) ou poly(éthylène glycol de diglycidyl éther) (PEGDCE) ont également été incorporés avec succès en tant que troisième composant dans des semi-RIP PVA/PAMPS (Tableau I - 7, l. 5), toujours selon la même voie de synthèse [87, 88] et une attention particulière a été portée sur leur stabilité en milieu hydrolytique et oxydant (cf. §III.2.).

Finalement, les mêmes auteurs ont incorporé dans un semi-RIP PVA/PAMPS_{linéaire} du poly(éthylène glycol) éther bis(carboxyméthyle) (PEGBCME) qui agit comme plastifiant réactif [89] (Tableau I - 7, l. 6). En effet, le PEGBCME peut, à la fois, réticuler le PVA grâce à ses deux fonctions acide carboxylique en bout de chaîne et contribuer à la conduction des membranes. Bien que, ces semi-RIP tri-composants contiennent une quantité relativement faible de PAMPS, ils montrent une conductivité protonique élevée (0,1 S.cm⁻¹) à 25°C. Leur perméabilité au méthanol augmente avec la proportion de PAMPS et de PEGBCME, mais reste inférieure à celle du Nafion®. Ce semi-RIP a été testé comme membrane en pile (cf. §III.3.).

Ces exemples montrent que l'addition d'un troisième composé polymère non réactif et neutre à un semi-RIP à base de PAMPS peut contribuer à l'obtention de membranes plus flexibles et plus robustes, sans diminution significative de la conductivité ou augmentation de la perméabilité. Le PAMPS a également été introduit dans des semi-RIP, non plus sous la forme du polyélectrolyte linéaire, mais comme réseau.

III.1.c.2. Semi-RIP à base de réseau PAMPS

Le réseau simple PAMPS se comporte comme un hydrogel, il est donc nécessaire de lui associer un autre polymère afin d'obtenir un matériau dont les propriétés mécaniques et de gonflement deviennent satisfaisantes pour l'application souhaitée.

Les semi-RIP à base de PAMPS réticulés sont toujours réalisés suivant une synthèse *in situ* (Tableau I - 8). Ainsi, le réseau PAMPS peut être élaboré en le copolymérisant avec le N, N'-méthylène-bis-acrylamide (BAA) dans une dispersion colloïdale de poly(fluorure de vinyldène) (PVDF) dans le DMAc ou le DMF [90] (Tableau I - 8, l. 2). De cette façon, les semi-RIP contenant entre 15 et 30% en masse de PVDF se déshydratent plus lentement que le Nafion® quand la température augmente. Le semi-RIP PAMPS/PVDF (80/20) montre la conductivité la plus élevée (0,5 S.cm⁻¹) pour ce type de matériau. Cette conductivité est la seule qui soit supérieure à celle du Nafion mais aucun commentaire particulier n'est fait par les auteurs. Lorsque le PVDF est remplacé par le PVA, la conductivité protonique diminue (10⁻²-10⁻¹ S.cm⁻¹).

D'autre part, le PAMPS a aussi été copolymérisé avec du 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) et réticulé par du diméthylacrylate de poly(éthylène glycol) (PEGDMA) dans un mélange de deux polymères et d'un réseau, le TCPB (poly(méthacrylate 4-vinylphénol-co-méthyle), poly(méthacrylate de butyle) (PBMA) et résine acrylique Paraloid® B-82), utilisé pour sa faible perméabilité au méthanol [91]. Dans les conditions expérimentales décrites, une membrane de structure asymétrique dans laquelle le réseau conducteur est placé entre deux couches extérieures de TCPB, principalement hydrophobe, a été obtenue. Ces semi-RIP présentent une conductivité protonique d'environ 1,2. 10⁻³ S.cm⁻¹ à température ambiante et d'environ 30. 10⁻³ S.cm⁻¹ à 70°C. Sa perméabilité au méthanol est égale à 10⁻⁸ - 10⁻⁷ cm².s⁻¹, ce qui est un avantage pour une application DMFC (Tableau I - 8, l. 1). Afin d'améliorer la conductivité, de la polyaniline sous forme de particules colloïdales a été ajoutée au semi-RIP, mais sans grand succès (conductivité maximum : 0,018 S.cm⁻¹) [92].

Tableau I - 8 : Synthèse de semi-RIP à base de réseau PAMPS, conductivités protonique et perméabilités au méthanol.

Les valeurs citées pour différents Nafion® sont regroupées dans le Tableau I - 2

Ligne	Polymère linéaire	Réseau	Voie de synthèse	% en masse PAMPS	CEI (meq/g)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	Perméabilité au méthanol (10 ⁻⁶ cm ² /s)	Réf.
1	TCPB	PAMPS-co-PHEMA	<i>in situ</i>	25	0,08	30 (70 °C)	0,2	[91]
2	PVdF	PAMPS	<i>in situ</i>	80	—	500	—	[90]
3	PVA	PAMPS	<i>in situ</i>	83	—	80	—	[90]

Contrairement aux semi-RIP synthétisés à partir du Nafion ou du PSSA, les semi-RIP isotropes contenant du PAMPS, réticulé ou linéaire, présentent une conductivité protonique égale ou supérieure à celle du Nafion®. Parallèlement, leur perméabilité au méthanol est également inférieure à celle du Nafion®. Ainsi, ce polyélectrolyte apparaît comme un meilleur candidat que les précédents pour assurer la conduction protonique dans une architecture semi-RIP. De plus, l'introduction d'un polymère non chargé, greffé ou

non, dans le semi-RIP ne diminue pas les propriétés recherchées (conductivité élevée et perméabilité faible), voire les améliore.

III.1.d. Autres membranes d'architecture semi-RIP

III.1.d.1. Semi-RIP à base de polyimide sulfoné

Les polyimides sont connus pour avoir une bonne stabilité thermique, une bonne résistance à l'oxydation et de bonnes propriétés mécaniques. Ainsi, les polyimides aromatiques sulfonés (SPI) sont de bons candidats comme polyélectrolyte dans les membranes pour pile à combustible. Cependant, lorsque leur degré de sulfonation est élevé, ces derniers gonflent beaucoup dans l'eau et se brisent. C'est pourquoi, leur incorporation dans une architecture semi-RIP semble être une bonne stratégie pour empêcher un gonflement excessif, sans réduire leur conductivité protonique (Tableau I - 9).

Tableau I - 9 : Synthèse de semi-RIP à base de différents polyélectrolytes, conductivités protoniques et perméabilités au méthanol. Les valeurs citées pour différents Nafion[®] sont regroupées dans le Tableau I - 2

Ligne	Polymère linéaire	Réseau	Voie de Synthèse	% en masse polymère sulfoné	CEI (méq/g)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	Permeabilité au méthanol (10 ⁻⁶ cm ² /s)	Réf.
1	SPI	PEGDA	<i>in situ</i>	40-80	0,56-1,46	21-31	–	[⁹³]
2	SPI avec des chaînes décyle	PEGDA	<i>in situ</i>	50-90	0,98-1,79	69-53	–	[⁹⁴]
3	SPI	Epoxy	<i>in situ</i>	50-80	0,82-1,15	9,4-1,1	0,85-1,1	[⁹⁵]
4	PEEK-S	acide vinylphosphonique, acrylonitrile, divinylsulfone	<i>in situ</i>	31	0,69	7	–	[⁹⁷]
5	SPPEK	PAA	<i>in situ</i>	30	–	16	–	[⁹⁸]
6	PVP	CS/GA	imprégnation	–	0,54	24	0,073	[¹⁰¹]

Afin d'améliorer leur stabilité hydrolytique, des polyimides sulfonés ont été introduits dans un réseau de poly(éthylène glycol) diacrylate (PEGDA) selon une synthèse *in situ*, par laquelle le réseau poly(oxyde d'éthylène) (POE) est formé par réticulation radicalaire du PEGDA amorcée thermiquement [⁹³].

La conductivité protonique des semi-RIP SPI/POE augmente de 0,021 à 0,031 S.cm⁻¹ quand la proportion massique de SPI augmente de 40 à 80%. Cependant, ce comportement semble dépendre de la structure chimique du SPI et de sa valeur de CEI (Tableau I - 9, l. 1). En effet, le résultat inverse a été obtenu par les mêmes auteurs sur des semi-RIP similaires, mais dans lesquels le SPI contient une chaîne décyle flexible [⁹⁴]. La conductivité protonique augmente alors de 0,053 à 0,069 S.cm⁻¹ quand la proportion massique de SPI

diminue de 90 à 50% (Tableau I - 9, I. 2). Ainsi, la conductivité protonique augmente malgré la diminution de la valeur de la CEI, qui est généralement un facteur clé pour améliorer la conductivité protonique. L'augmentation de la proportion massique de réseau POE permet de faire disparaître la cristallinité des polyimides et d'obtenir ainsi des membranes présentant une structure amorphe qui favorise la prise en eau, engendrant des conductivités plus élevées malgré la faible valeur de CEI.

L'incorporation de polyimides au sein d'un réseau de résine époxy a été réalisée par une synthèse *in situ* à partir de copolyimides sulfonés et de résine époxy [95]. Les CEI des matériaux résultants chutent de 1,15 à 0,82 méq/g lorsque la proportion massique de résine d'époxy varie de 20 à 50%, tandis que le taux de gonflement augmente de 30 à 35% en raison du caractère hydrophile des groupes éther au sein du réseau époxy (Tableau I - 9, I. 3). La conductivité protonique varie alors de 1,1 à $9,4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C, ce qui reste néanmoins très faible par rapport à celle du Nafion®. Toutefois, la perméabilité au méthanol de ces matériaux est trois fois plus faible que celle du Nafion®.

III.1.d.2. Autres semi-RIP

D'autres polyélectrolytes synthétisés pour réaliser des membranes pour pile à combustible ont, par la suite, été introduits dans des semi-RIP [96] (Tableau I - 9). Par exemple, un poly(éther éther cétone) sulfoné (PEEK-S) a été associé à un réseau synthétisé à partir d'acide vinylphosphonique, d'acrylonitrile et de divinylsulfone. Ce réseau a été photopolymérisé en présence de PEEK-S [97]. Le semi-RIP contenant 35% en masse de PEEK-S présente la même conductivité ($0,07 \text{ S.cm}^{-1}$) qu'une membrane PEEK-S linéaire (Tableau I - 9, I. 4).

Des poly(phthalazinone éther sulfone cétone) (SPPEK) avec divers degrés de sulfonation ont été associées, suivant une synthèse *in situ*, à un réseau d'acide acrylique (AA) réticulé par du bisacrylamide [98,99]. Ce réseau présente l'avantage d'apporter des fonctions acide carboxylique pouvant participer à la conduction, tout en limitant le gonflement dans l'eau. Ces semi-RIP ont une morphologie homogène (une seule Tg détectée en DSC mais les Tg des deux partenaires sont très proches) et une surface homogène observée par microscopie électronique à transmission (TEM) à l'échelle du micromètre. La conductivité des semi-RIP est toujours supérieure à celle d'une membrane SPPEK linéaire et peut atteindre, suivant la composition, la conductivité du Nafion® 112 ($1,6 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) (Tableau I - 9, I. 5). En effet, la conductivité diminue lorsque la densité de réticulation du réseau AA augmente, mais elle dépend également de la proportion massique en SPPEK. Lorsque le réseau AA contient 8% de réticulant, la conductivité augmente avec la proportion de SPPEK. Par contre, le comportement inverse est observé lorsque le réseau AA est moins réticulé (2% de réticulant). Cette différence est expliquée par des taux de gonflement dans l'eau différents pour les deux semi-RIP. Le semi-RIP inversé, dans lequel SPPEK est réticulé et le PAA est linéaire, a aussi été élaboré [100]. Il en ressort que, la dispersion homogène de domaines ioniques dans le semi-RIP SPPEK

linéaire/PAA réticulé révèle une capacité inférieure à retenir l'eau par rapport aux domaines de taille nanométrique du semi-RIP SPPEK/PAA_{linéaire}.

Un semi-RIP associant un réseau de chitosane (CS) et de la poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) a été synthétisé par imprégnation d'un film formé à partir du mélange des deux polymères par le glutaraldéhyde (réticulant du CS) puis par de l'acide sulfurique [101]. Cette membrane présente des zones cristallines, un taux de gonflement dans l'eau de 52% et dans le méthanol de 0,11%, ce qui se traduit par une perméabilité au méthanol trois fois plus faible ($7,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) que celle du Nafion[®] 117 ($21,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). De plus, la perméabilité du semi-RIP diminue quand la concentration en méthanol augmente. Finalement, ce semi-RIP a une conductivité de $0,024 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ contre $0,081 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le Nafion[®] 117, malgré une CEI relativement faible de 0,54 méq/g (Tableau I - 9, l. 6).

D'autres auteurs ont réalisé une étude très proche de celle-ci en remplaçant le PVP par un copolymère acide acrylique/AMPS [102]. Toutefois, ils n'ont pas introduit de glutaraldéhyde et ne peuvent, contrairement à ce qu'ils écrivent, qualifier leurs matériaux de RIP. Notons, pour la plus forte proportion en masse de copolymère (41% - CEI=0,89 méq/g), qu'ils obtiennent une membrane deux fois moins conductrice que le Nafion et 15 fois plus perméable au méthanol.

Finalement, des membranes dont les pores sont remplis d'électrolyte ont été préparées à partir d'un gel réticulé de poly(acide vinylsulfonique/acide acrylique) dans un substrat poreux, le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Ces membranes présentent une conductivité protonique élevée de $40 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ avec un taux de remplissage supérieur à 40%, une perméabilité au méthanol réduite de la membrane et une stabilité thermique jusqu'à 130°C [103].

III.1.e. Conclusions

Il apparaît que de nombreux semi-RIP ont été élaborés à partir d'un réseau de PVA. Ce réseau a comme principal avantage d'établir de nombreuses liaisons hydrogène avec le polyélectrolyte avec lequel il est associé et ainsi d'éviter sa fuite du matériau, comme nous le verrons par la suite. Par ailleurs, l'ensemble de ces semi-RIP à base de PVA contenant un polyélectrolyte portant un groupement acide ont été brevetés. Ces brevets étant écrits en japonais, n'ont pas pu être exploités dans cette étude.

Les deux principales caractéristiques des semi-RIP étudiées par les auteurs sont la conductivité protonique et la perméabilité au méthanol en vue de leur application dans des piles DMFC. Généralement, la conductivité protonique augmente avec la CEI du matériau. Toutefois, l'augmentation de la CEI mène à une augmentation du taux de gonflement dans l'eau et de la perméabilité, ce qui est contraire à l'objectif.

Afin de comparer les caractéristiques des semi-RIP décrits précédemment, la conductivité protonique de l'ensemble des différents semi-RIP précédemment présentés, a été tracée en fonction de leur valeur de CEI, dans un premier temps, sans prendre en compte la nature des composés (Figure I - 10). Pour comparaison, la conductivité du Nafion[®] ($\sigma = 0,070 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ainsi que sa CEI (0,92 méq/g) (valeurs résultant de la moyenne

des mesures réalisées dans les différentes études desquelles sont issus les autres points) sont également placées sur le graphique.

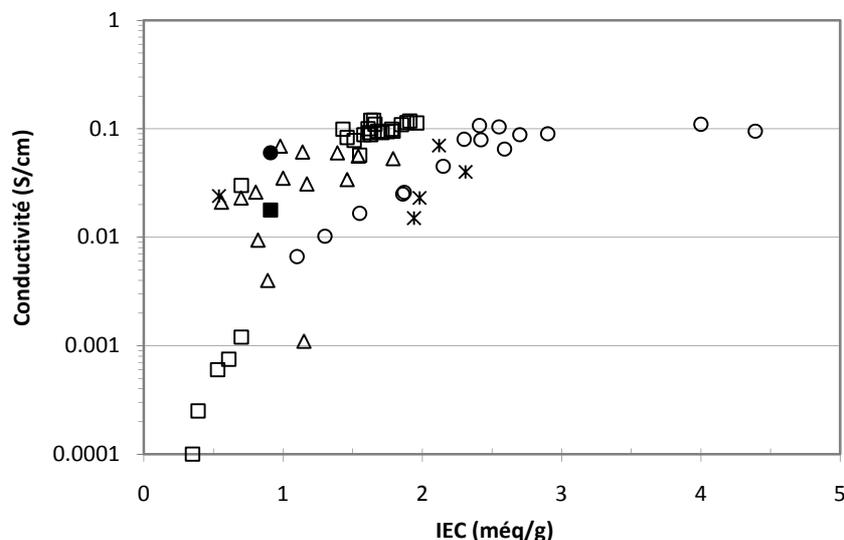


Figure I - 10 : Les conductivités protoniques des semi-RIP en fonction de leurs valeurs de CEI. Seules les valeurs données dans le texte d'articles (plutôt que les valeurs qui peuvent simplement être lues sur une figure) sont reportées. Semi-RIP à base de (O) PSSA, (□) AMPS, (△) SPI, et (*) d'autres polyélectrolytes. Les valeurs des (●) Nafion® 112 et (■) Nafion® 117 sont positionnées pour comparaison (Tableau I - 2).

La variation de la conductivité protonique avec la CEI dépend de la nature chimique du polyélectrolyte mais peu de celle du polymère partenaire. Pour les semi-RIP à base de PSSA (Figure I - 10, O), la conductivité augmente d'un ordre de grandeur lorsque la CEI augmente de 1 à 2,5 még/g. Au-delà de 2,5 még/g, la conductivité reste constante à environ 0,1 S.cm⁻¹. Le même comportement est observé pour les semi-RIP à base de PAMPS (Figure I - 10, □), mais la conductivité, de l'ordre de 0,1 S.cm⁻¹, devient constante quand la CEI est supérieure à 1,4 még/g. Ainsi, pour une valeur de CEI donnée, la conductivité d'un semi-RIP à base de PSSA est inférieure à la conductivité de tout autre semi-RIP ayant le même CEI. Il s'avère donc que le PSSA ne soit pas le meilleur candidat pour assurer la conduction protonique dans un semi-RIP. En ne considérant que les autres polyélectrolytes (Figure I - 10, △ et *), il apparaît que l'augmentation de la CEI ne mène qu'à une augmentation modérée de la conductivité, puisqu'aucune conductivité supérieure à 0,15 S.cm⁻¹ n'a été mesurée. Il semble alors, que la CEI n'est pas le paramètre prédominant gouvernant la conductivité protonique dans les architectures semi-RIP.

Une conductivité plus importante de la membrane entraîne généralement une perméabilité au méthanol également plus élevée. Afin de comparer ces propriétés sur l'ensemble des semi-RIP décrits, la conductivité protonique des membranes a été reportée en fonction de sa perméabilité au méthanol (Figure I - 11). Une telle comparaison a déjà été réalisée pour comparer les performances de membrane polymère entre elles

[6]. La conductivité ($\sigma = 0,070 \text{ S.cm}^{-1}$) et les perméabilités au méthanol ($3,3.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) du Nafion® (valeur résultant de la moyenne des mesures réalisées dans les différentes études desquelles sont issus les autres points) sont reportées pour comparaison.

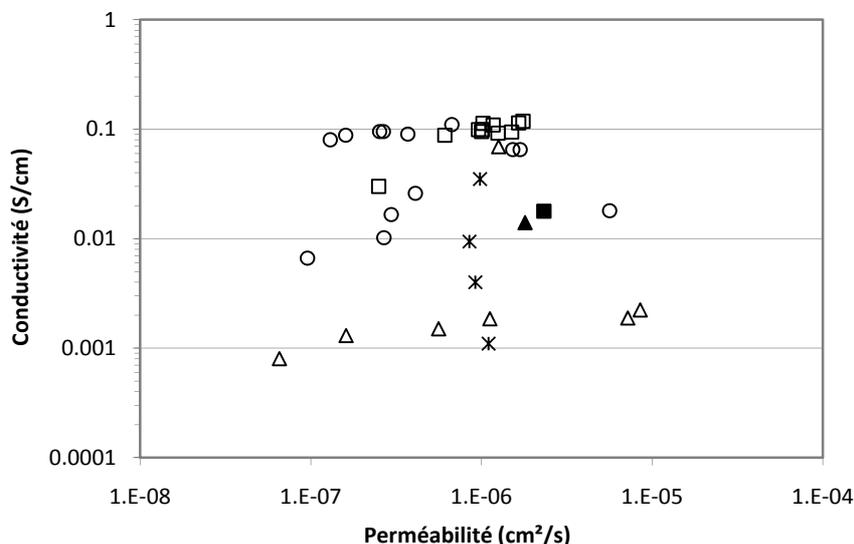


Figure I - 11 : Conductivité protonique des membranes semi-RIP, décrites dans ce travail, en fonction de leur perméabilité au méthanol. Seules les valeurs données dans le texte d'articles (plutôt que les valeurs qui peuvent simplement être lues sur une figure) sont reportées. Semi-RIP à base de (○) PSSA, (□) AMPS, (*) SPI, et (△) Nafion® dans des semi-RIP. Les valeurs des (▲) Nafion® 115 et (■) Nafion® 117 sont positionnées pour comparaison (Tableau I - 2).

La quasi-totalité des semi-RIP répertoriés présentent une perméabilité au méthanol plus faible que celle du Nafion®. Le Nafion® a souvent été associé à un réseau polymère dans l'objectif de diminuer sa perméabilité au méthanol ce qui est vérifié puisque, quelle que soit la nature chimique de ce réseau, la perméabilité du semi-RIP à base de Nafion® est diminuée d'environ deux ordres de grandeur. Toutefois, cette diminution est toujours associée à une diminution de deux ordres de grandeur également, de la conductivité protonique.

Les meilleures performances (en termes de conductivité et de perméabilité au méthanol) sont obtenues avec des semi-RIP à base de PSSA ayant une CEI supérieur à 2 (c'est-à-dire une conductivité de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$, Figure I - 11, ○). Au mieux, les semi-RIP à base de PAMPS présentent des perméabilités au méthanol 10 fois plus faibles que le Nafion®.

III.2. Stabilité des membranes semi-RIP

Très peu d'études de stabilité ont été réalisées sur les membranes semi-RIP décrites. Ces quelques études ont été réalisées soit dans l'eau, éventuellement acidifiée, soit dans des solutions oxydantes. Toutefois, les

conditions expérimentales étant très différentes (température, concentration, ...), la comparaison s'avère difficile. La stabilité thermique de ces membranes a également été étudiée par analyse thermogravimétrique sous différentes conditions. La stabilité en pile de ces membranes est décrite dans la partie III.3.

III.2.a. Stabilité hydrolytique

La stabilité hydrolytique a principalement été réalisée sur des semi-RIP contenant un réseau PVA. Dans ces expériences, la conductivité protonique des semi-RIP a été mesurée après différents temps d'immersion dans l'eau (Figure I - 12).

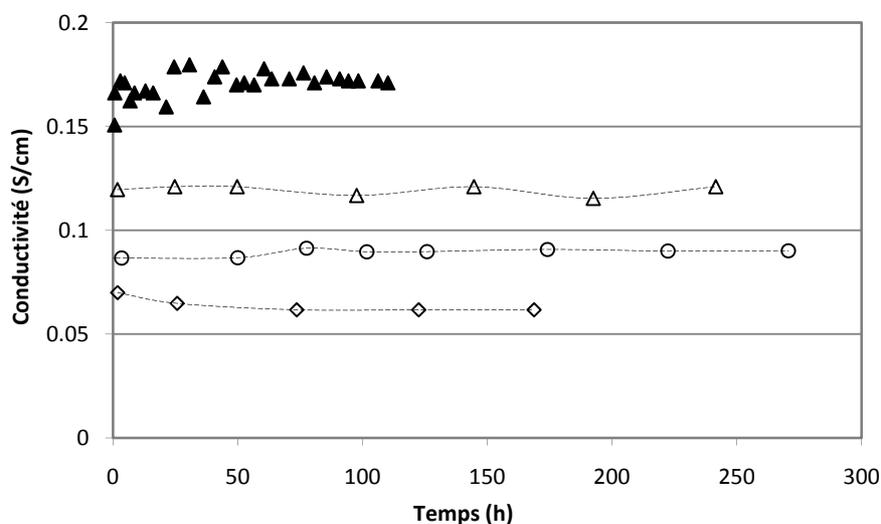


Figure I - 12 : Conductivité protonique en fonction du temps d'immersion dans l'eau de différents semi-RIP : (◇) semi-RIP PVA/PSSA-MA (50:50) à 100°C [77], (○) semi-RIP PVA/PAMPS-PVP (1:1-0,5) à 25°C [88] et semi-RIP PVA/PAMPS-Octylaldéhyde à (△) 25°C et (▲) 50°C [87]

La conductivité protonique et la valeur de la CEI des semi-RIP PVA/PSSA-MA (3-1) (50/50) sont réduites d'environ 20% après 2 jours d'immersion dans l'eau bouillante. Ces valeurs restent ensuite stables pendant une semaine dans les mêmes conditions [77]. Bien que les auteurs n'expliquent pas ces diminutions durant les deux premiers jours, elles correspondent certainement à une extraction partielle du polyélectrolyte. La stabilité hydrolytique de ce semi-RIP PVA/PSSA-MA est donc modérée (Figure I - 12, ◇).

Dans une deuxième étude, la stabilité des semi-RIP PAMPS/réseau PVA (2/1) réticulé par différents mélanges de n-octylaldéhyde /glutaraldéhyde (O/G) a été étudiée en mesurant la conductivité protonique en fonction du temps d'immersion de la membrane dans l'eau à différentes températures [87]. La conductivité de ces semi-RIP mesurée est stable pendant 240h dans l'eau à 25°C, 110h à 50°C et 24h à 100°C (Figure I - 12, △ et ▲). Ainsi, le PAMPS, bien que linéaire, n'est pas extrait du réseau PVA dans ces conditions. Un comportement similaire est observé sur le semi-RIP PVA/PAMPS/PVP (1/1/0,5 en masse)

(Figure I - 12, O) ; la conductivité protonique est constante ($0,09 \text{ S.cm}^{-1}$) pendant 250h d'immersion dans l'eau à 25°C [88]. Cependant, ce résultat seul ne garantit pas que la PVP ne soit pas extraite du matériau.

La stabilité hydrolytique de semi-RIP réseau époxyde/polyimide a également été étudiée à 60°C [98]. Alors que le polyimide n'est stable que 2h dans l'eau (après ce temps, la membrane se casse ou se comporte comme un hydrogel), le semi-RIP (50/50) reste intact pendant plus de 220h.

Parmi ces exemples, il apparaît que le polyélectrolyte linéaire ne soit pas facilement extrait du semi-RIP par une extraction à l'eau, et ce à différentes températures. Cela résulte d'une faible capacité de gonflement dans l'eau ou confirme une forte interaction avec la matrice du réseau.

III.2.b. Stabilité aux acides

Quelques études de stabilité ont été réalisées en milieu acide, principalement sur les semi-RIP PVA / PAMPS dans lesquels un troisième partenaire linéaire a été associé. La conductivité protonique des semi-RIP a été mesurée après des temps d'immersion différents dans de l'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} (Figure I - 13).

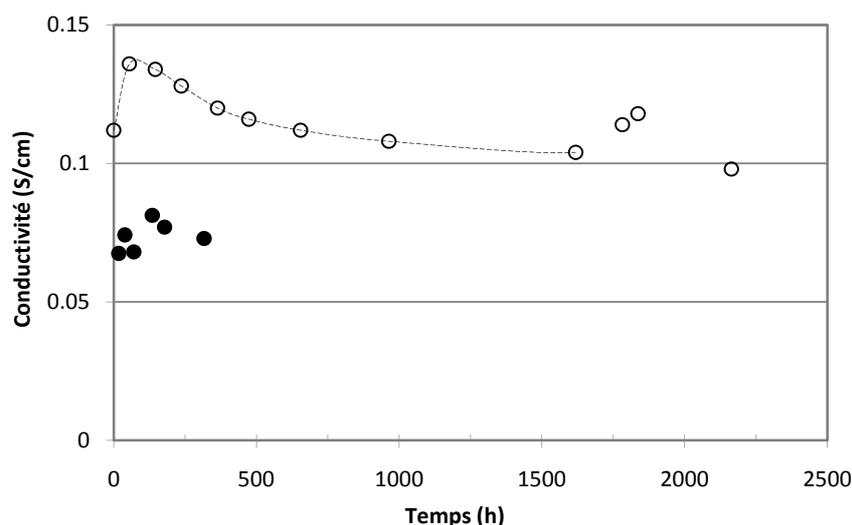


Figure I - 13 : Stabilité hydrolytique de (○) semi-RIP PVA/PAMPS-PEGME (1/1-0,4) immergé dans H_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à 60°C [90] et (●) semi-RIP PVA/PAMPS-PEG400 (1/1-0,5) immergé dans HCl 1 mol.L^{-1} à 25°C [89]

Après une immersion de 14 jours dans une solution d'HCl à 1 mol.L^{-1} , aucune diminution de la conductivité du semi-RIP PVA/PAMPS contenant du PEG400 n'est observée (Figure I - 13, ●) [89]. Ainsi, le réseau PVA et, en particulier, le cycle acétal maintenu en équilibre avec l'environnement acide, ne subit pas de dégradation à cette température (60°C). Le semi-RIP PVA/PAMPS contenant du polyéthylène glycol méthyl éther garde une conductivité protonique de l'ordre de $0,12 \text{ S.cm}^{-1}$ après une immersion dans la solution de H_2SO_4 de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ durant plus de 2000h à 60°C , indiquant que le PAMPS n'est pas extrait du réseau PVA [90] (Figure I - 13, O). Comme précédemment, il n'est toutefois pas possible de conclure à partir de cette seule mesure sur l'extraction ou non du dérivé du polyéthylène glycol.

III.2.c. Stabilité en milieu oxydant

La stabilité en milieu oxydant des semi-RIP est généralement étudiée par des mesures de perte de masse en fonction du temps d'immersion dans une solution oxydante (Figure I - 14).

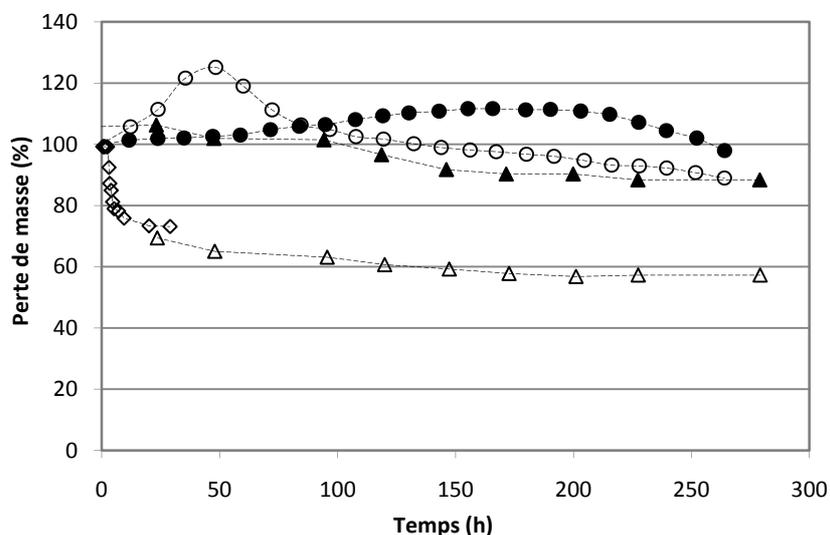


Figure I - 14 : Stabilités chimiques de (◇) semi-RIP PVA/PAMPS-PEGDCE (1/1-0,5) immergé dans une solution à 3% de H_2O_2 /2 ppm de $FeSO_4$ à 60°C [80], semi-RIP PVA/PAMPS-PVP (1:1-0,5) immergé dans solution à (▲) 3% de H_2O_2 /2 ppm de $FeSO_4$ et (△) 10% de H_2O_2 /2 ppm de $FeSO_4$ à 60°C [87], semi-RIP PVC/PSSA réticulé avec (○) 1% DVB et (●) 20% DVB immergé dans une solution aqueuse à 3% en masse de H_2O_2 à 60°C [81]

La durée de vie du semi-RIP PVA/PAMPS/PVP (1/1/0,5) est considérablement réduite quand il est immergé dans une solution oxydante plutôt que dans une solution acide. En effet, alors qu'il est stable plus de 250 h dans l'eau à 25°C, une perte de masse de 10% est mesurée après 240h d'immersion dans une solution de H_2O_2 à 3% à 60°C (Figure I - 14, ▲). Cette perte de masse atteint 40% en 50h quand le semi-RIP est immergé dans une solution de H_2O_2 à 10% (Figure I - 14, △). Ainsi, la résistance de ce semi-RIP est plus limitée en milieu oxydant [88].

La longévité des semi-RIP PVA/PAMPS/PEGDCE a été aussi examinée dans le réactif Fenton (H_2O_2 à 3%/2 ppm de $FeSO_4$) à 60°C (Figure I - 14, ◇). Aucune perte de masse n'a été observée pendant les 2 ou 3 premières heures, mais la membrane perd 20-30% de son poids après 30h du traitement [90].

Deux phénomènes sont en concurrence lors de l'immersion du matériau dans une solution oxydante. D'abord, le polymère linéaire se dégrade, menant à une perte de masse. En parallèle, les nœuds de réticulation sont détruits, la densité de réticulation diminue donc et par conséquent le taux de gonflement du matériau augmente. Ainsi, une augmentation de masse peut donc être observée, dans un premier temps, suivie d'une diminution de masse par la suite.

La stabilité des semi-RIP PVC/PSSA a été étudiée en fonction de la densité réticulation (c'est-à-dire en fonction de la proportion de DVB dans le réseau PSSA) du réseau PSSA à 60°C dans une solution de H_2O_2 à

3% en masse [81]. La stabilité oxydative est alors considérée comme le temps auquel la prise de masse est maximum. L'augmentation de la densité de réticulation conduit à une augmentation de la stabilité en milieu oxydant. Ainsi, les semi-RIP dans lesquels le PSSA est réticulé avec 20% de DVB sont stables durant 6,5 jours ce qui, à notre connaissance, représente la meilleure stabilité de semi-RIP dans ces conditions (Figure I - 14, ●).

Récemment, la stabilité oxydative d'un semi-RIP Nafion® / réseau polyimide fluoré a été étudiée dans le réactif Fenton (2ppm de FeSO₄/H₂O₂ à 3%) à 25°C [75]. Dans ces conditions, le semi-RIP est resté intact après une immersion de 3 mois, indiquant une bonne stabilité chimique.

III.2.d. Stabilité thermique

Des études de stabilité thermique, principalement sous atmosphère inerte, ont été effectuées sur certains des semi-RIP présentés. La stabilité thermique des semi-RIP est régie pour la majorité des membranes par la dégradation des groupes acide sulfonique du polyélectrolyte (Tableau I - 10).

Tableau I - 10 : Stabilités thermiques de semi-RIP à base de différents polyélectrolytes sous atmosphère inerte

Ligne	Polymère linéaire	Réseau	% en masse polymère sulfoné	Température de dégradation (°C)			Réf.
				1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape	3 ^{ème} étape	
1	PAMPS	PVA/ téréphthalaldéhyde	50	80-150	200-330	400-450	[80]
2	PSSA	PVA/GA	10-35	30-180	180-420	420	[82]
3	PAMPS	PVA/ glutaraldéhyde	50	80-150	190-330	330-500	[86]
4	SPI	PEGDA	40-80	100	265	510	[93]
5	SPI avec des chaînes décyl	PEGDA	50-90	100	270	500	[94]
7*	PEEK-S	vinylphosphonique, acrylonitrile, divinylsulfone	31	50-150	263-320	350	[97]
8	SPPEK	PAA	30	100	270	470	[98]
9	PVP	CS/GA	—	205-240	—	—	[101]
10	Nafion®	—	100	80-140	260-320	340-500	[104]

*sous air

Les semi-RIP à base de PAMPS [80,86], de PSSA [82], de SPI [93, 94], et de SPPEK [98] présentent une dégradation thermique en trois étapes. La première perte de masse plus ou moins importante est détectée autour de 100°C, caractérisant l'évaporation d'eau piégée dans les matériaux du fait de leur caractère hygroscopique. La deuxième perte de masse observée se situe entre 180 et 270°C, correspondant

à la dégradation des groupements acide sulfonique assurant la conductivité protonique des matériaux. Enfin, la troisième perte de masse est observée au-delà de 330°C et dépend de la nature des polymères associés. Elle caractérise, généralement, la dégradation des chaînes carbonées et des nœuds de réticulation. Une stabilité thermique a été étudiée, à notre connaissance, sous air, pour une membrane à base de PEEK-S [97]. Ce matériau se décompose également trois étapes et dans les mêmes gammes de températures. Ces membranes que leur stabilité thermique soit analysée sous atmosphère inerte ou sous air synthétique ont un comportement comparable au Nafion® [104], les paliers de dégradation sont compris dans les mêmes gammes de température et caractérisent des phénomènes chimiques identiques. Le matériau à base de chitosane [101] ne possède qu'une perte de masse entre 205 et 240°C traduisant la décomposition des nœuds de réticulation réseau.

III.3. Caractérisation en pile à combustible

Très peu de semi-RIP décrits comme pouvant trouver une application comme membrane pour pile à combustible ont été testés en tant que tels. De plus, lorsque cette étude est faite, les conditions de mesures sont rarement identiques et donc les résultats peu comparables. Ici, les performances des membranes semi-RIP ont été discutées seulement lorsqu'une mesure de puissance avait été réalisée dans les mêmes conditions sur du Nafion® et comparées à la référence (Tableau I - 11).

Tableau I - 11 : Densité de puissance de membranes semi-RIP et Nafion® (N 117 : Nafion® 117, N115 : Nafion® 115 et N112 : Nafion® 112), mesurées dans les mêmes conditions expérimentales.

Ligne	Polymère linéaire	Réseau	T (°C)	Pile	Oxygène	Densité de Puissance (mW/cm ²) (Densité de courant (mA/cm ²))		Réf.
						Semi-RIP	Nafion®	
1	Nafion®	poly(AMPS-co-EMA)	70	MeOH	pur	209	N 117 171 (700)	[62]
2	Nafion®	DVB	80	H ₂	pur	120 (300)	N 117 900 (260)	[61]
3 ^a	PAMPS	PVA	80	MeOH	pur	51 (250)	N 115 75	[89]
4 ^b	PAMPS	PVA	80	MeOH	pur	22 (170)	N 115 75	[88]
5	PSSA	PVA	75	H ₂	pur	210 (500)	— —	[82]
6	PSSA-MA	PVA	70	H ₂	pur	600 (1600)	N 112 900 (1900)	[83]
7	PSSA-MA	PVA	80	MeOH	pur	100 (400)	N 115 100 (400)	[60]
8	PVDF	PSSA	55	MeOH	air	50 (160)	N 117 45 (125)	[74]
9	PVC	PSSA	60	H ₂	pur	740 (1700)	N 117 380 (820)	[76]

a Membrane contenant un plastifiant (PEGBCME)

b Membrane contenant un plastifiant (PEGDCE)

La densité de puissance n'est pas ou à peine améliorée lorsque le Nafion[®] est associé à un réseau conducteur protonique. Ainsi, la densité de puissance maximale du semi-RIP réseau poly(AMPS-co-EMA)/Nafion[®] est 22,2% plus élevée que celle de Nafion[®] 117 (Tableau I - 11, l. 1) [70]. Par contre, la densité de puissance est fortement diminuée quand le Nafion[®] est enchevêtré dans un réseau DVB, non-conducteur (Tableau I - 11, l. 2) [61].

Lorsqu'un polyélectrolyte est associé à un réseau PVA, la densité de puissance est toujours inférieure ou égale à celle mesurée sur le Nafion[®]. L'introduction dans le semi-RIP d'un plastifiant n'améliore pas la densité de puissance de la pile bien que celle-ci dépende de la nature du plastifiant (PEGBCME ou PEGDCE, Tableau I - 11, l. 3,4) [88, 89]. Les meilleurs résultats sont obtenus quand un polymère linéaire isolant (PVDF [74] ou PVC [76]) est associé à un réseau PSSA (Tableau I - 11, l. 8,9). Une puissance double de celle du Nafion[®] est, en effet, mesurée avec une membrane semi-RIP PVC/PSSA [76]. La mauvaise adhésion entre la couche de catalyseur et la membrane semi-RIP est souvent citée comme la cause des mauvaises performances de densité de puissance.

Finalement, seulement trois de ces études mentionnent la durée de vie des membranes en pile à combustible (Tableau I - 11, l. 5-7). La performance d'un semi-RIP PVA/PSSA-MA (20/80) dans un AME a été mesurée sous H₂/O₂ à pression atmosphérique. Une densité de puissance de 0,35 W/cm² est atteinte à 60°C (0,6 A.cm⁻¹). Cependant, l'assemblage semi-RIP PVA/PSSA-MA (20-80) / électrode se détériore après 3h de fonctionnement. Des déchirures aux bords de l'AME sont observées et attribuées à la nature fragile de ce semi-RIP [83]. Un dispositif DMFC réalisé avec un semi-RIP PVA/PAMPS_{linéaire} contenant du PEGBCME, a fonctionné 130h en restant stable grâce à la faible perméabilité de la membrane au méthanol [89]. Enfin, l'assemblage avec le semi-RIP Nafion[®]/réseau poly(AMPS-co-EMA) est décrit comme stable pendant 10 jours à 80°C [62].

IV. Réseaux-interpénétrés de polymères comme membrane pour pile à combustible

Peu de membranes pour piles à combustible ont été élaborées à partir d'une architecture de réseaux interpénétrés de polymère (RIP) (dans ce cas, chaque polymère associé est réticulé).

Parmi les articles et brevets décrivant à la fois des « réseaux interpénétrés de polymère » (qui ne soient pas les semi-RIP décrits précédemment) et l'application « pile à combustible », des brevets rédigés en coréen [105, 106, 107], russes [108, 109], ou japonais [110, 111] n'ont pas pu être exploités. Par ailleurs, des membranes décrites comme des RIP se révèlent être des polymères greffés par liaisons covalentes [112, 113] ou liaisons

électrostatiques (membranes acide-base) [102, 114]. Enfin, certaines de ces membranes sont conductrices anioniques [115] et non protoniques et ne rentrent donc pas dans le cadre de cette étude.

Ainsi, seules quelques études de RIP comme membrane pour pile à combustible ont été réalisées ponctuellement. Par exemple, la société Nanon A/S (Danemark) a déposé un brevet général couvrant l'ensemble des RIP élaborés par imprégnation d'un réseau de silicone par les précurseurs d'un réseau polyélectrolyte [116]. Ce brevet mentionne l'application membrane pour pile à combustible, mais aucun exemple n'est décrit précisément.

Une des deux études les plus complètes a été réalisée sur des RIP synthétisés par imprégnation d'un support poreux. En effet, si ce support est un polymère réticulé et qu'il est gonflé par des précurseurs conduisant à un réseau de polyélectrolyte synthétisé en son sein, les matériaux peuvent être qualifiés de RIP. La synthèse de ces RIP nécessite plusieurs cycles d'imprégnation/polymérisation/réticulation, et les pores ne sont pas toujours complètement remplis. En règle générale, plus les pores sont petits, plus l'imprégnation quantitative est difficile. De plus, les matériaux doivent être lavés pour éliminer l'excès de précurseur n'ayant pas réagi.

Selon cette approche, un support poreux de polyéthylène réticulé a été imprégné par une solution d'acrylamide tert-butyle acide sulfonique et de méthylène-bis-acrylamide ensuite polymérisés et réticulés par polymérisation radicalaire dans les pores du substrat [117]. Le RIP obtenu présente une conductivité de $0,15 \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C et une variation de volume négligeable entre les états sec et hydraté. A pression ambiante et 60°C , l'AME, testé en pile H_2/O_2 , présente une tension de $0,5 \text{ V}$ et une densité de puissance de $1,0 \text{ W.cm}^{-2}$ pour une densité de courant de 2 A.cm^{-2} [118]. La tension de circuit ouvert (OCV) est relativement élevée (environ $1,0 \text{ V}$), malgré la faible épaisseur de la membrane RIP ($20\mu\text{m}$), indiquant que le dihydrogène ne diffuse pas à travers la membrane. L'AME a également été testée en pile DMFC. La densité de puissance est d'environ 50 mW.cm^{-2} à 50°C pour une concentration en méthanol de 10 mol.L^{-1} [119].

La seconde étude complète a été réalisée par Walker de l'US Army [120, 121, 122]. Un réseau polyélectrolyte de poly(AMPS-co-HEMA) réticulé par l'EGDMA assurant la conductivité protonique est associé à du PVA réticulé par le glutaraldéhyde et choisi pour ses propriétés de barrière au méthanol. Le matériau est préalablement mis en forme par coulée-évaporation puis la polymérisation/réticulation du poly(AMPS-co-HEMA) est amorcée par l'AIBN à 70°C pendant une nuit. Ensuite, la réticulation du PVA est réalisée après imprégnation de la membrane dans une solution de glutaraldéhyde à différentes durées. Notons que, dans ces conditions, le glutaraldéhyde peut réagir à la fois avec les fonctions hydroxyle du PVA mais aussi avec celles du HEMA. Les deux réseaux doivent donc être greffés mais cet aspect n'a pas été étudié par les auteurs.

La conductivité protonique du RIP AMPS-HEMA/PVA (4-21/75% en masse) augmente de $0,005$ à $0,015 \text{ S.cm}^{-1}$ quand la température passe de 20 à 80°C , et est inférieure d'un ordre de grandeur à celle du Nafion®.

Tous les RIP testés ont une faible sélectivité au méthanol, et absorbent généralement au moins deux fois plus d'eau que de méthanol. En raison de leurs propriétés, ces RIP ont été développés pour une application comme membrane DMFC, mais ils se sont révélés instables dans les conditions de pile à combustible.

Ce type de RIP a été repris ensuite pour réaliser une membrane hybride contenant de la silice formée *in situ* par hydrolyse sol-gel du tétraéthoxysilane (TEOS) [123]. La taille de la silice dispersée dans le RIP est estimée à 50nm. Le greffage des deux réseaux par le glutaraldéhyde (réaction avec les fonctions hydroxyle du HEMA et du PVA) est mentionné comme conduisant au durcissement du matériau. La conductivité protonique de ces RIP hybrides diminue de 0,09 à 0,02 S.cm⁻¹ lorsque la proportion massique de TEOS introduite augmente de 0 à 43%. Par contre, pour un taux de TEOS constant, la conductivité augmente avec la proportion massique de copolymère AMPS-HEMA. Quelle que soit la composition massique de ces RIP, leur conductivité protonique reste du même ordre de grandeur que celle du Nafion[®]. En revanche, ces RIP sont quatre fois plus imperméables au méthanol que le Nafion[®]. Leur imperméabilité à l'éthanol est encore meilleure. De plus, le RIP PVA/poly(AMPS-co-HEMA)/TEOS (1/1/1) perd moins de 5% de sa masse lors de son immersion pendant une semaine dans H₂SO₄ à 1 mol.L⁻¹. D'autre part, la perte de masse du RIP s'élève à 10% quand il a été immergé dans une solution de H₂O₂ à 3% en masse pendant un jour à température ambiante. Aucun test en pile n'a été effectué sur ces membranes.

V. Conclusion

Les matériaux conducteurs protoniques de type architecture (semi-) RIP connaissent depuis peu un intérêt croissant pour une application comme membrane pour pile à combustible. Une large gamme de semi-RIP, combinant un polyélectrolyte linéaire (Nafion[®], PAMPS, PSSA, SPI, PEEK, etc.) et une matrice hydrophile (PVA, PAA) ou un polymère hydrophobe (PVDF, PVC, PTFE) enchevêtré dans un réseau de polyélectrolyte, est décrite dans la littérature. A partir de l'analyse de ces travaux, il est difficile de conclure sur l'effet du mode de synthèse (par imprégnation ou *in situ*) sur la morphologie des matériaux, et donc sur leurs propriétés, car une seule étude a abordé cette démarche. Par contre, il apparaît que, de façon générale, la densité de réticulation du réseau et la proportion en chacun des partenaires constituant un semi-RIP donné, affectent très peu les caractéristiques des membranes. Ainsi, la conductivité protonique des semi-RIP n'est jamais supérieure à celle du Nafion[®], même pour des matériaux à haute CEI. En revanche, la perméabilité au méthanol d'un polymère est fortement diminuée (divisée par 2 ou 3, voire plus) lorsque celui-ci est introduit dans ce type d'architecture. Enfin, la stabilité chimique des semi-RIP a été très peu étudiée et une résistance modérée en milieu oxydant est constatée sur les quelques matériaux caractérisés. La meilleure stabilité dans le réactif de Fenton est d'une durée de 6,5 jours, pour un semi-RIP contenant du PVC linéaire enchevêtré dans un réseau de PSSA. Ces différentes études sur les membranes

semi-RIP conductrices protoniques valident la possibilité d'utiliser ces matériaux comme membranes de type PEMFC.

Par ailleurs, très peu de travaux concernant les RIP pour des applications membrane pour pile à combustible, sont reportés. Par conséquent, peu de caractérisations ont été effectuées sur ces matériaux, ne permettant pas d'avoir une idée générale des propriétés de ces architectures dans ce type d'application.

Références

- ¹ G.J.K. Acres, *J. Power Sources*, 100 (2001) 60-66
- ² V.V Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 135-149
- ³ A.L. Dicks, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8 (2004) 379-383
- ⁴ R. Lan, X. Xu, S. Tao, J. T. S. Irvine, *J. Power Sources*, 195 (2010) 6983-6987
- ⁵ B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, *J. Membr. Sci.*, 259 (2005) 10-26
- ⁶ N.W. Deluca, Y. A. Elabd, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 44 (2006) 2201-2225
- ⁷ T.-F. Fu, L.-W. Hourng, T. L. Yu, P.-H. Chi, A. Su, *J. Power Sources*, 195 (2010) 7359-7369
- ⁸ T. Frey, M. Linardi, *Electrochem. Acta*, 50 (2004) 99-105
- ⁹ K. Yaguchi, K. Chen, N. Endo, M. Higa, K. Okamoto, *J. Power Sources*, 195 (2010) 4676-4684
- ¹⁰ J.-S. Park, P. Krishnan, S.-H. Park, G.-G. Park, T.-H. Yang, W.-Y. Lee, C.-S. Kim, *J. Power Sources*, 178 (2008) 642-650
- ¹¹ L. E. Karlsson, B. Wesslen, P. Jannasch, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3269-3275
- ¹² K. Nomura, T. Koga, *J. Colloid and Interface Science*, 241 (2001) 428-433
- ¹³ J. E. Hensley, J. D. Way, *J. Power Sources*, 172 (2007) 57-66
- ¹⁴ J. Hasa, M. Ilavsky, K. Dusek, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 13 (1975) 253
- ¹⁵ M. Wakizoe, O.A. Velev, S. Srinivasan, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 335-345
- ¹⁶ S.D. Flint, R.C.T. Slade, *Solid State Ionics*, 97 (1997) 299-307
- ¹⁷ T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, *Solid State Ionics*, 106 (1998) 219-225
- ¹⁸ F. Piroux, E. Espuche, R. Mercier, M. Pinéri, *J. Membr. Sci.*, 223 (2003) 127-139
- ¹⁹ J.A. Kerres, *J. Membr. Sci.*, 185 (2001) 3-27
- ²⁰ A. Carbone, R. Pedicini, A. Sacca, I. Gatto, E. Passalacqua, *J. Power Sources*, 178 (2008) 661-666
- ²¹ S. Haufe, U. Stimming, *J. Membr. Sci.*, 185 (2001) 95-103
- ²² S. Motupally, A.J. Becker, J.W. Weidner, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2000) 3171-3177
- ²³ S. Gottesfeld, T. Zawodzinski, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, 5 (1997) 195-381
- ²⁴ L. Li, J. Zhang, Y. Wang, *J. Membr. Sci.*, 226 (2003) 159-167
- ²⁵ S.D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, *J. Membr. Sci.*, 233 (2004) 93-99
- ²⁶ M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, J.E. McGrath, *Chemical Reviews*, 104 (2004) 4587-4612
- ²⁷ Q.F. Li, H.C. Rudbeck, A. Chromik, J.O. Jensen, C. Pan, T. Steenberg, M. Calverley, N.J. Bjerrum, *J. Membr. Sci.*, 347 (2010) 260-270
- ²⁸ A.D. Jenkins, P. Kratochvfl, R.F.T. Stepto, U.W. Suter, *Pure Appl. Chem.*, 68 (1996) 2305
- ²⁹ L. H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks*. In: Sperling LH, Klempler D, Utracki LA, editors. *Advances in chemistry series*, 239 (1994) 3-38
- ³⁰ Y. Kim, S. Kim, *Macromolecules*, 32 (1999) 2334-2341
- ³¹ L. H. Sperling, V. Mishra, *The current status of interpenetrating polymer networks*. In: Kim SC, Sperling LH, editors. *IPNs around the world: science and engineering*. New York: Wiley (1997) 1-25
- ³² S.C. Kim, L.H.Sperling, *IPNs around the world : Science and engineering*, New-York : Wiley (1997)
- ³³ L. H. Sperling, D. Klempler, L. A. Utracki (Eds.). *"Interpenetrating Polymer Networks"*, Washington (1991), ACS
- ³⁴ T. Tamai, A. Imagawa, Q. Tran-Cong, *Macromolecules*, 27 (1994) 7486-7489

-
- ³⁵ M. Junker, I. Alig, H. L. Frisch, G. Fleischer, M. Schulz, *Macromolecules*, 30 (1997) 2085-2091
- ³⁶ J.W.Park, S.C. Kim, dans "IPNs around the world: Science and Engineering", S.C. Kim et L.H.Sperling, Wiley, Chap.2, p.27, (1997).
- ³⁷ L.H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks*, D. Klemper, L.H. Serling, L.A. Utracki, *Adv. Chem. Serv. No 239*, ACS Washington DC, (1994).
- ³⁸ A.I. Corp., Phenolic resin compositions with improved impact resistance, Brevet WO9633238
- ³⁹ A. Co., Interpenetrating polymer networks using blocked polyurethane/polyurea prepolymers for golf ball layers, Brevet US2008058478
- ⁴⁰ K.C.C. Lt., Stress reducing agents for encapsulating semiconductor, Brevet KR910004647B
- ⁴¹ I.C.S.H. D, Polymer concrete nanometer damping material for reducing vibration and lowering noise, Brevet CN100999397
- ⁴² C.S.P.C. Ltd, Semi-interpenetrating network structure double-component fire resistant paint, Brevet CN101033369
- ⁴³ L.C. Ltd, Binder for electrode material containing semi-IPN of polyvinyl alcohol and polyurethane and lithium secondary battery employed with the same, Brevet WO2008023895
- ⁴⁴ Q. LLC, Solid polymer electrolyte and method of preparation, Brevet WO03083971
- ⁴⁵ P. OY, Electrically conductive elastomer mixture, method for its manufacture, and use thereof, Brevet WO2007107639
- ⁴⁶ H.C.C. Ltd, Resin composition of semi-IPN type composite and varnish, prepreg and metal-clad laminate each using the same composition, Brevet JP2007302876 - WO2007094359
- ⁴⁷ M.I.p. Co, Interpenetrating polymer network as coating for metal substrate and method therefor, Brevet WO2007022031
- ⁴⁸ F.P.F.C. Ltd, Transparent film, and liquid crystal display element and liquid crystal display using the transparent film, Brevet JP2006292895
- ⁴⁹ M.I.p. Co, Curable pressure sensitive adhesive compositions, Brevet WO2004060946
- ⁵⁰ U.L.S. Junior, Interpenetrating polymer network hydrogel corneal prosthesis, Brevet WO2007133266
- ⁵¹ O.H. Res.Inst., Interpenetrating network, and related methods and compositions, Brevet WO2007028258
- ⁵² H.H.W.C. Ltd, Biocompatible IPN hydrogel comprising PVA and PDADMAC useful as contact lens, Brevet KR20040106881
- ⁵³ S. Corp., Adhesion inhibiting agent containing water-soluble alginate and carboxymethyl cellulose and producing method thereof, Brevet WO0105370
- ⁵⁴ A.m.o. Inc., Medical devices having soft, flexible lubricious coatings, Brevet WO2006110696
- ⁵⁵ M.K. Ravikumar, A.K. Shukla, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 2601
- ⁵⁶ A. Küver, W. Vielstich, *J. Power Sources*, 74 (1998) 211
- ⁵⁷ K. D. Kreuer, *J. Membr. Sci*, 185 (2001) 29-39
- ⁵⁸ K. D. Kreuer, W. Weppner, A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 208-209
- ⁵⁹ J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, M. Yoshida, *J. Membr. Sci*, 256 (2005) 38-45
- ⁶⁰ C. W. Lin, Y. F. Huang, A. M. Kannan, *J. Power Sources*, 171 (2007) 340-347
- ⁶¹ M. Matsuguchi, H. Takahashi, *J. Membr. Sci*, 281 (2006) 707-715

- ⁶² K.-Y. Cho, H.-Y. Jung, S.-S. Shin, N.-S. Choi, S.-J. Sung, J.-K. Park, J.-H. Choi, K.-W. Park, Y.-E. Sung, *Electrochim. Acta*, 50 (2004) 589-593
- ⁶³ T. Xue, J.S. Trent, K. Osseo-Asare, *J. Membr. Sci.*, 45 (1989) 261-271
- ⁶⁴ K. Mimura, H. Ito, H. Fujioka, *Polymer*, 41 (2000) 4451-4459
- ⁶⁵ K. A. Mauritz, *Mater. Sci. Eng., C6* (1998) 121-133
- ⁶⁶ J. Hasa, M. Ilavsky, K. Dusek, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. ED.*, 13 (1975) 253
- ⁶⁷ V. Tricoli, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 1286-1290
- ⁶⁸ J. K. Park, K. Y. Cho, H. Y. Jung, Polymer electrolyte composition for direct methanol fuel cell with suppressed methanol crossover, Brevet US20050112434
- ⁶⁹ P.P. Kundu, B. T. Kim, J. E. Ahn, H. S. Han, Y. G. Shul, *J. Power Sources*, 171 (2007) 86-91
- ⁷⁰ C. W. Walker, *J. Power Sources*, 110 (2002) 144-151
- ⁷¹ H. Pan, H. Pu, D. Wan, M. Jin, Z. Chang, *J. Power Sources*, 195 (2010) 3077-3083
- ⁷² T. Li, G. Zhong, R. Fu, Y. Yang, *J. Membr. Sci.*, 354 (2010) 189-197
- ⁷³ J.-P. Shin, B.-J. Chang, J.-H. Kim, D.H.S. S.-B. Lee, *J. Membr. Sci.*, 251 (2005) 247-254
- ⁷⁴ G. K. Surya Prakash, M. C. Smart, Q.-J. Wang, A. Atti, V. Pleyne, B. Yang, K. McGrath, G. A. Olah, S. R. Narayanan, W. Chun, T. Valdez, S. Surampudi, *J. Fluor. Chem.*, 125 (2004) 1217-1230
- ⁷⁵ P. Moszczynski, M. Kalita, P. Parzuchowski, M. Siekierski, W. Wcelzorek, *J. Power Sources*, 173 (2007) 648-656
- ⁷⁶ R.Q. Fu, J.J. Woo, S.J. Seo, J.S. Lee, S.H. Moon, *J. Membr. Sci.*, 309 (2008) 156-164
- ⁷⁷ M.-S. Kang, J. H. Kim, J. Won, S.-H. Moon, Y. S. Kang, *J. Membr. Sci.*, 247 (2005) 127-135
- ⁷⁸ A. K. Sahu, G. Selvarani, S. Pitchumani, P. Sridhar, A. K. Shukla, N. Narayanan, A. Banerjee, N. Chandrakumar, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) B686-B695
- ⁷⁹ J. P. Randin, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1215-1220
- ⁸⁰ J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 2413-2421
- ⁸¹ M.-S. Kang, Y. -J. Choi, S.-H. Moon, *J. Membr. Sci.*, 207 (2002) 157-170
- ⁸² A. K. Sahu, G. Selvarani, S. D. Bhat, S. Pitchumani, P. Sridhar, A. K. Shukla, N. Narayanan, A. Banerjee, N. Chandrakumar, *J. Membr. Sci.*, 319 (2008) 298-305
- ⁸³ C. W. Lin, Y. F. Huang, A.M. Kannan, *J. Power Sources*, 164 (2007) 449-556
- ⁸⁴ J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 4414-4423
- ⁸⁵ J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Polymer*, 46 (2005) 10809-10816
- ⁸⁶ T. Hamaya, S. Inoue, J. Qiao, T. Okada, *J. Power Sources*, 156 (2006) 311-314
- ⁸⁷ J. Qiao, T. Okada, Highly Durable, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9 (2006) A379-A381
- ⁸⁸ J. Qiao, T. Okada, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 10 (2007) 231-236
- ⁸⁹ J. Qiao, S. Ikesaka, M. Saito, J. Kuwano, T. Okada, *Electrochem. Commun.*, (2007) 1945-1950
- ⁹⁰ E. Zygadlo-Monikowska, Z. Florjanczyk, E. Wielgus-Barry, E. Hildebrand, *J. Power Sources*, 159 (2006) 392-398
- ⁹¹ H. Pei, L. Hong, J. Y. Lee, *J. Power Sources*, 160 (2006) 949-956
- ⁹² H. Pei, L. Hong, J.Y. Lee, *J. Membr. Sci.*, 307 (2008) 126-135
- ⁹³ S. Lee, W. Jang, S. Choi, K. Tharanikkarasu, Y. Shul, H. Han, *J. Applied Polymer Science*, 104 (2007) 2965-2972
- ⁹⁴ J. Seo, W. Jang, S. Lee, H. Han, *Polym. Degrad. Stab.*, 93 (2008) 298-304
- ⁹⁵ C.-H. Lee, Y.-Z. Wang, *J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 46 (2008) 2262-2276

- ⁹⁶ R. Souzy, B. Ameduri, *Prog. Polym. Sci.*, 30 (2005) 644-687
- ⁹⁷ J. Schmeisser, S. Holdcroft, S. Fraser, J. Yu, T. Ngo, G. McLean, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 387-394
- ⁹⁸ X. Wu, G. He, S. Gu, Z. Hu, P. Yao, *J. Membr. Sci.*, 295 (2007) 80-87
- ⁹⁹ X. Wu, G. He, L. Gao, S. Gu, Z. Hu, X. Jian, P. Yao, *CN*, (2005) 1004-8072
- ¹⁰⁰ X. Wu, G. He, S. Gu, Z. Hu, X. Yan, *Chem. Eng. J.*, 156 (2010) 578-581
- ¹⁰¹ B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, *J. Power Sources*, 159 (2006) 846-854
- ¹⁰² Z. Jiang, X. Zheng, H. Wu, J. Wang, Y. Wang, *J. Power Sources*, 180 (2008) 143-153
- ¹⁰³ T. Yamaguchi, F. Miyata, S. Nakao, *J. Membr. Sci.*, 214 (2003) 283-292
- ¹⁰⁴ C. Chen, T.F. Fuller, *Polymer Degradation and Stability*, 94 (2009) 1436-1447
- ¹⁰⁵ Y.M. Lee, C.H. Lee, S.Y. Hwang, *KR*, (2007) 2006-38481
- ¹⁰⁶ G.H. Lee, S.G. Kim, S.E. Nam, *KR*, (2007) 2006-65116
- ¹⁰⁷ M.K. Song, *KR*, (2002) 2001-34694
- ¹⁰⁸ S. S. Ivanchev, V. N. Pavlyuchenko, O. N. Primachenko, S. Y. Khaikin, Polymer composition for proton-conducting membrane and method of its production, *Brevet RU2007113979*, (2008)
- ¹⁰⁹ B. A. Trofimov, D. M. Mogonov, T. G. Ermakova, N. P. Kuznetsova, G. F. Myachina, L. I. Volkova, Z. P. Mazurevskaya, S. A. Bal'zhinov, E. V. Lenskaya, F. E. Kalinina, O. V. Il'ina, I. A. Farion, E. V. Sanzhieva, Proton-conducting composite polymer membranes and a method for preparation thereof, *Brevet RU2005120821* (2006)
- ¹¹⁰ D. Narishima, H. Tajima, Composite electrolyte membrane, *Brevet JP2007280653*, (2007)
- ¹¹¹ M. Fukushima, T. Iwasaki, A. Yamamoto, M. Yamatani, Silicone rubber composition for polyelectrolyte, polyelectrolyte film and method for producing the same, *Brevet JP2007176968*, (2007)
- ¹¹² C.H. Lee, S.Y. Hwang, J.Y. Sohna, H.B. Park, J.Y. Kim, Y.M. Lee, *J. Power Sources*, 163 (2006) 339-348
- ¹¹³ S.G. Kim, H.-R. Ahn, D.-Y. Min, S.-E. Nam, K.-H. Lee, *Macromol. Symp.*, 249/250 (2007) 190-195
- ¹¹⁴ J.B. Schlenoff, *WO*, (2005) 2005091755
- ¹¹⁵ J.-Y. Sanchez, C. Iojoiu, R. Mercier, N. El Kissi, J. Salomon, F. Chabert, *FR*, (2007) 2005-11807
- ¹¹⁶ J. Karthaeuser, *PCT Int. Appl. WO*, (2005) 2005003237
- ¹¹⁷ T. Yamaguchi, F. Miyata, S. Nakao, *Adv Mater.*, 15 (2003) 1198-1201
- ¹¹⁸ H. Nishimura, T. Yamaguchi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A385-A388
- ¹¹⁹ T. Yamaguchi, H. Kuroki, F. Miyata, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 730-734
- ¹²⁰ C.W. Walker, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1797-A1803
- ¹²¹ C.W. Walker, Interpenetrating polymer network, *Brevet US7176247*, (2007)
- ¹²² C.W. Walker, *Proceedings of the Power Sources Conference*, 41st, (2004) 258-261
- ¹²³ R.-Q. Fu, L. Hong, J.-Y. Lee, *Fuel cells*, 1 (2008) 52-61

Chapitre II :
Membranes à architecture réseaux semi-
interpénétrés de polymères

I. Introduction

L'objectif du projet AMEIRICC était de concevoir et d'élaborer des (semi-)RIP pour une application membrane de pile à combustible. D'après l'étude bibliographique présentée dans le chapitre précédent, de nombreuses membranes à architecture semi-RIP ont été réalisées pour cette application. Pour l'ensemble des semi-RIP décrits dans lesquels un partenaire fluoré est utilisé, celui-ci n'est jamais réticulé. Ainsi, à notre connaissance, aucun matériau de type RIP associant un partenaire fluoré réticulé et un polyélectrolyte linéaire n'a encore été élaboré. Par ailleurs, un seul article décrit une membrane semi-RIP contenant du PEEK-S associé à un réseau synthétisé à partir d'acide vinylphosphonique, d'acrylonitrile et de divinylsulfone [1]. Un des premiers objectifs de ce travail a donc été de réaliser des membranes semi-RIP associant un réseau partenaire fluoré avec un polyélectrolyte tel que le PEEK-S, le réseau fluoré devant assurer la tenue mécanique et chimique de la membrane, et le PEEK-S les propriétés de conduction protonique.

Dans un premier temps, des réseaux simples fluorés ont été synthétisés à partir de précurseurs fluorés. Les paramètres de synthèse ont été optimisés afin d'obtenir des matériaux convenablement réticulés. Dans un second temps, ces réseaux fluorés ont été combinés au sein d'une architecture semi-RIP à un polyélectrolyte sulfoné, le PEEK-S. L'ensemble de ces matériaux a ensuite été caractérisé par différentes techniques et les propriétés sont présentées dans une troisième partie.

En début de projet, un cahier des charges a été établi par l'ensemble des partenaires. Il consigne l'ensemble des caractéristiques que les membranes (semi-)RIP doivent présenter avant d'être testées en pile. Ces caractéristiques sont résumées dans le Tableau II - 1.

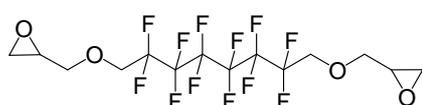
Tableau II - 1 : Critères de sélection des matériaux caractérisés en ex-situ

Aspect	Pas de trous, de plis, d'hétérogénéités macroscopiques visibles
Comportement mécanique	Module de conservation stable sur la gamme de température de fonctionnement de la pile
Épaisseur moyenne maximum	$< 150 \pm 10 \mu\text{m}$
Surface minimum	$4 \times 4 \text{ cm}^2$
Taux de gonflement maximal	60% en masse
Capacité d'échange ionique minimale	0,8 mmol/g
Conductivité	$10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante
Stabilité chimique	Mêmes propriétés après immersion dans une solution de H_2O_2 à 30% à 70°C pendant plusieurs heures
Stabilité thermique	Stable entre 0 et 150°C

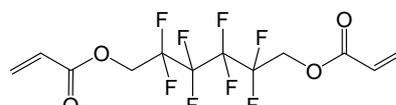
Enfin, pour respecter le cahier des charges imposant une épaisseur de membrane très fine, des matériaux de faible épaisseur (100 μm) ont également été réalisés. Les résultats seront présentés dans une dernière partie. Les matériaux dont les propriétés répondent le mieux aux critères du cahier des charges ont été sélectionnés pour être testés en pile.

II. Réseaux simples fluorés

Les précurseurs fluorés utilisés dans ce travail ne sont pas, pour la plupart, commerciaux. Ils ont été conçus et synthétisés par l'IAM, puis Eras Labo, deux partenaires du projet. Il s'agit de deux précurseurs téléchéliques diépoxyde d'une part, le 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6',7,7'-dodécafluoro-1,8-octane diol diglycidyl éther (DFODDE), et diacrylate d'autre part, le 2,2',3,3',4,4',5,5'-octafluoro-1,6-hexane diacrylate (OFHDA) (Figure II - 1). Deux types de réseaux fluorés sont donc synthétisés, l'un par une réaction de polyaddition du monomère téléchélique diépoxyde avec une triamine, et l'autre est obtenu par polymérisation radicalaire du précurseur téléchélique diacrylate.



2,2',3,3',4,4',5,5',6,6',7,7'-dodécafluoro-1,8-octane diol
diglycidyl éther (DFODDE)



2,2',3,3',4,4',5,5'-octafluoro-1,6-hexane diacrylate
(OFHDA)

Figure II - 1 : Structure chimique des précurseurs fluorés diépoxyde (DFODDE) et diacrylate (OFHDA)

Ces réseaux seront, par la suite, introduits dans une architecture de réseaux semi-interpénétrés de polymères dont la synthèse nécessitera l'usage d'un solvant pour permettre le mélange initial des différents précurseurs, et, en particulier, la solubilisation du polyélectrolyte, le PEEK-S. C'est pourquoi la synthèse de ces réseaux simples a été étudiée en masse d'une part, et en présence de diméthylacétamide (DMAc) d'autre part. Le DMAc a été choisi comme solvant du fait de sa capacité à solubiliser de nombreux polyélectrolytes sulfonés [2] et de son haut point d'ébullition (165°C). Lorsque ce solvant est utilisé au cours de la synthèse, les matériaux obtenus seront préalablement séchés sous vide à 50°C jusqu'à masse constante, avant toute caractérisation.

II.1. Synthèse par polyaddition

Le réseau à base de 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6',7,7'-dodécafluoro-1,8-octane diol diglycidyl éther (DFODDE) est obtenu par la réticulation des fonctions époxyde par une réaction de polyaddition avec un réticulant de type amine multifonctionnel.

II.1.a. Réactivité entre une amine secondaire et un époxyde

Une étude préliminaire a été réalisée afin de vérifier que l'amine secondaire formée lors de la réaction entre un époxyde et une amine primaire (Figure II - 2) pouvait bien réagir avec une seconde fonction époxyde permettant ainsi la réticulation des précurseurs. Le rapport molaire [époxyde]/[amine] optimal a ainsi été déterminé.

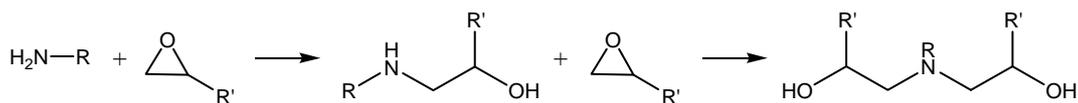


Figure II - 2 : Schéma réactionnel entre une amine primaire et des groupements époxyde

Cette étude a été réalisée avec le 1,4-butane diol diglycidyl éther réticulé soit par la trioctoxa-1,13, tridécane diamine (TOTDD), soit par la tris(éthylamino)amine (TEAA) (Figure II - 3). Différentes synthèses ont été effectuées en fixant le rapport molaire [époxyde]/[amine] à 1 ou 2.

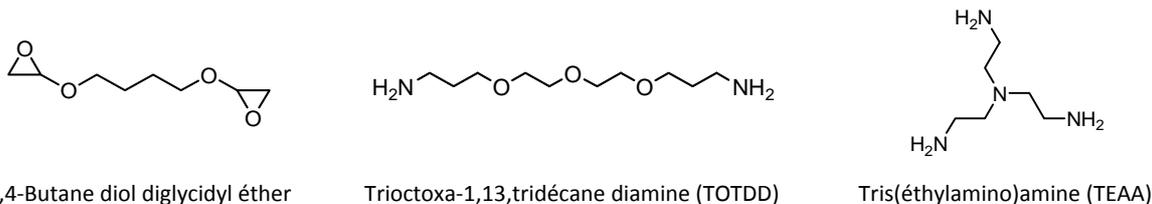


Figure II - 3 : Composés utilisés pour l'étude sur la réactivité des amines primaires sur des groupements époxyde

Les synthèses sont toutes réalisées en masse pendant 6h à 90°C. L'ensemble des résultats est récapitulé dans le Tableau II - 2.

Tableau II - 2 : Influence du rapport molaire [époxyde]/[amine] sur le gonflement et la dégradation dans une solution de Fenton des matériaux obtenus

Echantillon	Réticulant	[époxyde]/[amine]	Aspect du matériau	Taux de gonflement dans l'eau à T=70°C	Temps de dégradation à T=70°C
T1	TOTDD	1	Liquide visqueux	-	-
T2	TOTDD	2	Film flexible	66%	3h
T3	TEAA	1	Film flexible	157%	10min
T4	TEAA	2	Film rigide	57%	8h

Un liquide visqueux est obtenu lorsque le 1,4-butane diol diglycidyl éther et la diamine TOTDD sont introduits en quantité telle que le rapport molaire [époxyde]/[amine] est égal à 1 (T1). Dans ces conditions, un polymère linéaire est donc formé. Par contre, si le rapport molaire [époxyde]/[amine] = 2 (T2), un film flexible et insoluble dans le dioxane est obtenu, confirmant la formation d'un réseau. Ces expériences montrent qu'une amine primaire peut donc être considérée comme difonctionnelle lors de la réaction d'addition avec une fonction époxyde. Ce résultat est confirmé par l'étude similaire réalisée avec la triamine (TEAA) : le film flexible obtenu lorsque le rapport [époxyde]/[amine]=1 devient rigide lorsque ce dernier est doublé.

Lors d'une réticulation par addition, la densité de réticulation maximum est obtenue lorsque les deux fonctions réactives sont introduites en proportion équimolaire. Par ailleurs, plus la densité de réticulation augmente, plus le taux de gonflement du matériau diminue [3]. Le taux de gonflement en masse dans l'eau des réseaux obtenus par addition époxy-amine a donc été mesuré. Ce taux diminue de 157 (T3) à 57% (T4)

quand le rapport molaire [époxyde]/[amine] passe de 1 à 2. Ainsi, pour un même système, la diminution du taux de gonflement résultant d'une densité de réticulation plus élevée, la réactivité de l'amine secondaire est ainsi confirmée. D'autre part, ces matériaux se dégradent moins rapidement dans une solution oxydante (solution de Fenton (H_2O_2 à 30% + FeSO_4 à $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)) lorsque la densité de réticulation est importante, c'est-à-dire lorsque leur taux de gonflement dans l'eau est plus faible [4].

Dans le cadre de ce projet, le réseau fluoré étant le principal acteur de la résistance chimique de la membrane, celui-ci devra avoir un gonflement dans l'eau le plus faible possible pour limiter sa dégradation en solution oxydante. Le rapport molaire [époxyde]/[amine] a donc été fixé à 2 dans toutes les études suivantes.

Parallèlement, la TEAA a été choisie car la proportion en fluor dans le réseau doit être la plus élevée possible, c'est pourquoi il est préférable d'utiliser la TEAA (hexa-fonctionnelle) par rapport au TOTDD (tétra-fonctionnelle). De plus, le TOTDD contient des groupements oxyde d'éthylène qui sont sensibles aux radicaux et au milieu oxydant [5]. D'autre part, la TEAA permet d'obtenir un réseau de densité de réticulation plus élevée, et par conséquent, présentant un gonflement plus limité.

II.1.b. Synthèse du réseau simple DFODDE

Le 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6',7,7'-dodécafluoro-1,8-octane diol diglycidyl éther (DFODDE) est réticulé par polyaddition des fonctions époxyde sur les fonctions amine de la TEAA, à partir du mélange des précurseurs en masse ou en solution dans le DMAc (0,2mL/g de précurseur).

Afin de déterminer la température de synthèse, la formation du réseau DFODDE a été suivie par DSC. Pour cela, un thermogramme a été enregistré sur un mélange en masse de DFODDE et de TEAA en rapport molaire [époxy]/[amine] = 2 (Figure II - 4a).

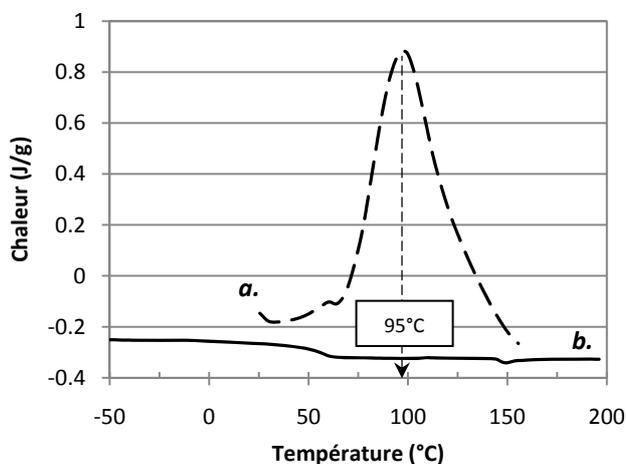


Figure II - 4 : Analyse calorimétrique différentielle (a) d'un mélange DFODDE/TEAA tel que [époxy]/[amine]=2 et (b) du réseau fluoré obtenu après 1h à 90°C – vitesse de balayage = 20°C/min – 1^{er} balayage

Lors du premier balayage en température, un exotherme de polymérisation est détecté à 95°C. La température de 90°C a donc été choisie, dans un premier temps, pour réaliser la réaction.

Afin confirmer ce choix de température de synthèse, la formation du réseau de DFODDE réticulé par la TEAA en présence de DMAc a été étudiée à 90°C et également à 60°C, en suivant la disparition de la bande d'absorption de la fonction époxyde par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) à 4530 cm⁻¹ [6] (Figure II - 5). La conversion (*p*) des fonctions époxyde est calculée à partir de l'aire de la bande

d'absorption, comme $p = 1 - \frac{A_t}{A_0}$ où *A*₀ et *A*_{*t*} sont respectivement les aires des bandes d'absorption initiale

et à l'instant *t* [7].

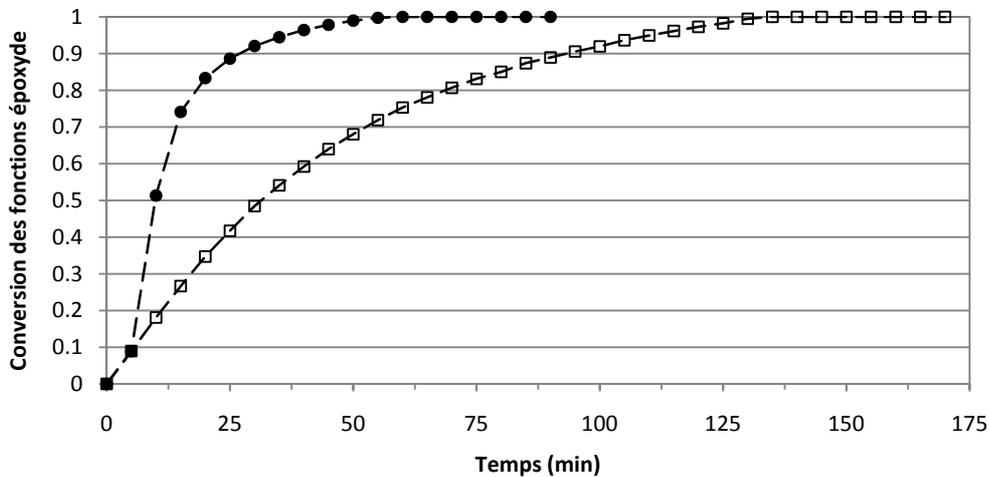


Figure II - 5 : Conversion des fonctions époxyde du DFODDE en présence de TEAA en fonction du temps (□) à 60°C et (●) à 90°C – DMAc (0,2mL/g) – [époxyde]/[amine]=2

De façon prévisible, la polyaddition entre les fonctions époxyde et amine est plus lente à 60 qu'à 90°C. En effet, la vitesse initiale de disparition des fonctions époxyde est de 21 mol.L⁻¹.min⁻¹ à 90°C et de 7,3 mol.L⁻¹.min⁻¹ à 60°C. Ainsi, la conversion totale des fonctions époxyde n'est atteinte qu'après environ 2h de réaction à 60°C, et en seulement 55 min à 90°C. La température de synthèse de ce réseau diépoxyde fluoré est donc fixée à 90°C. Parallèlement, un thermogramme d'un réseau synthétisé à 90°C pendant 1h a été enregistré par DSC. Aucun exotherme de réaction n'est observé à 95°C (Figure II - 4b). La réaction est donc bien quantitative dans les conditions utilisées.

D'autre part, la formation du réseau de DFODDE réticulé par la TEAA en présence de DMAc a été étudiée en suivant à la fois la disparition des fonctions époxyde, mais aussi celle des fonctions amine primaire (Figure II - 6). La conversion de ces dernières fonctions est calculée à partir de l'aire de la bande d'absorption à 4925 cm⁻¹ [6] de la fonction NH₂ primaire.

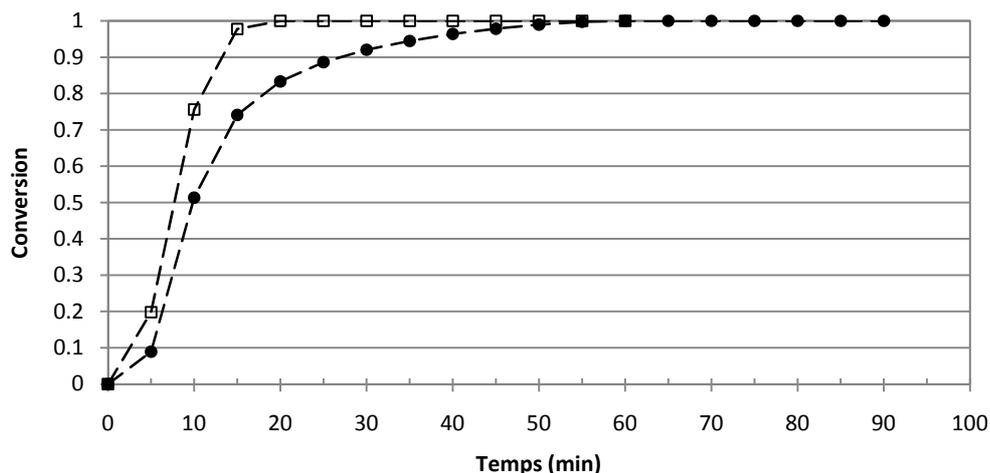


Figure II - 6 : Conversion des fonctions (●) époxyde du DFODDE et (□) amine primaire de la TEAA en fonction du temps à 90°C – [époxyde]/[amine]=2 – DMAc (0,2mL/g)

La vitesse initiale de disparition des fonctions amine est de $14 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ alors que celle des fonctions époxyde est de $21 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$; les fonctions époxyde réagissent donc simultanément avec les fonctions amine primaire introduites initialement dans le milieu réactionnel et les fonctions amine secondaire formées au cours de la première réaction d'addition. De plus, les taux de conversion des fonctions amine primaire et époxyde atteignent 100% après, respectivement 20 et 55 minutes de réaction à 90°C. Bien qu'il y ait deux fois plus de fonctions époxyde que de fonction amine primaire dans le milieu réactionnel, ces fonctions réagissent dans leur totalité et un film transparent est obtenu. La réticulation de ce réseau a ensuite été vérifiée par la mesure des taux d'extractibles.

II.1.c. Mesure des fractions solubles

Les extractions solide/liquide ont été réalisées pendant 48h avec du dichlorométhane, solvant des précurseurs des réseaux simples fluorés et des chaînes fluorées linéaires. Les fractions solubles contenues dans le réseau simple DFODDE sont de l'ordre de 2%. Le spectre RMN ^1H des fractions solubles extraites au dichlorométhane montrent que seul du polymère non réticulé est extrait du matériau (Annexe 1).

Au vu de ces différents résultats, les conditions de synthèse du réseau fluoré à partir du précurseur diépoxyde (DFODDE) ont donc été fixées à 1h à 90°C.

II.2. Synthèse du réseau simple OFHDA par voie radicalaire

Le réseau simple OFHDA est obtenu par polymérisation radicalaire des fonctions acrylate du 2,2',3,3',4,4',5,5'-octafluoro-1,6-hexane diacrylate (OFHDA), amorcée thermiquement par le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN). Cette synthèse peut être réalisée à partir du mélange des précurseurs en masse ou en solution dans le DMAc (0,2mL/g de produit).

Comme précédemment, la formation du réseau a été suivie par spectroscopie infrarouge, à partir d'une solution contenant l'OFHDA et l'AIBN (5% en mole par rapport aux fonctions acrylate) dans du DMAc, préalablement dégazée sous argon. Le suivi de la réaction a été réalisé à 60°C, température couramment utilisée pour les polymérisations amorcées par l'AIBN ($t_{1/2} = 19,6\text{h}$, $k_d = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ dans le toluène [8]), en suivant la disparition de la bande d'absorption à 6175cm^{-1} caractéristique de la liaison C-H des groupements acrylate de l'OFHDA [7] (Figure II - 7).

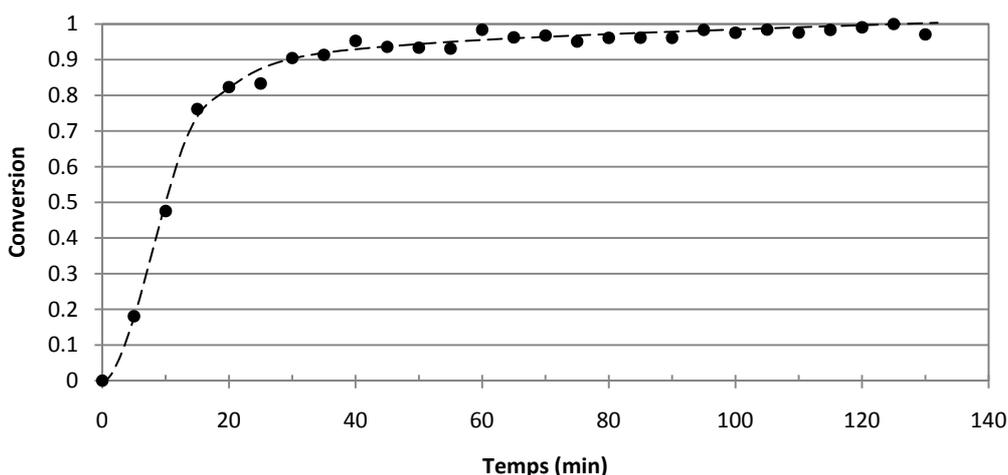


Figure II - 7 : Conversion des fonctions acrylate de l'OFHDA en fonction du temps lors de la formation du réseau OFHDA
- $T = 60^\circ\text{C}$ - $[\text{AIBN}]/[\text{C}=\text{C}] = 0,05$ - DMAc (0,2mL/g)

La vitesse initiale de disparition des fonctions acrylate est de $15,9 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pendant les 15 premières minutes de la réaction, soit proche de celle des fonctions amine du réseau DFODDE. Ensuite, la vitesse de disparition de ces fonctions diminue à $0,3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ après 30 min de réaction. Le taux de conversion des fonctions acrylate atteint environ 98% après 2h à 60°C. Afin de s'assurer que la polymérisation est quantitative, l'échantillon synthétisé à 60°C pendant 2h a ensuite été analysé par DSC (Figure II - 8a).

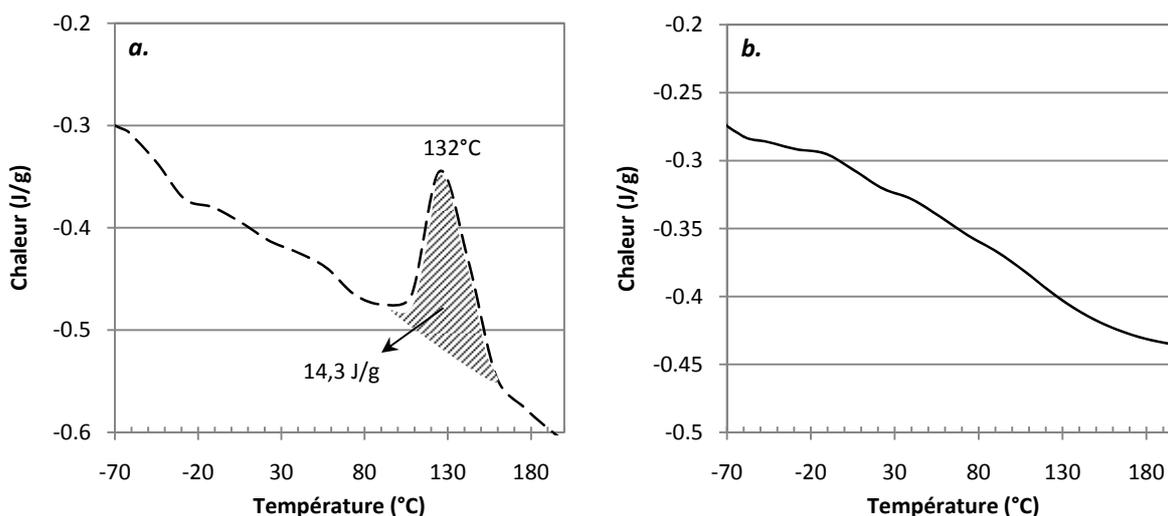


Figure II - 8 : Analyse calorimétrique différentielle du réseau simple fluoré OFHDA (a) après 2h à 60°C et (b) après 2h à 60°C et 1h à 120°C – vitesse de balayage = 10°C/min – 1^{er} balayage

Lors du premier balayage en température, un exotherme de polymérisation est détecté à 132°C démontrant que la polymérisation du monomère fluoré n'est pas totale après 2h à 60°C. Cet exotherme de réaction est évalué à 14,3 J/g. L'enthalpie de polymérisation de fonction acrylate étant de l'ordre de 78 kJ.mol⁻¹ [9], cet exotherme correspond à environ 3% en mole de monomère ou d'oligomères n'ayant pas réagi. Il est tout à fait concevable de ne pas pouvoir détecter ces groupements n'ayant pas réagi lors du suivi IRTF dans le proche infrarouge. Ainsi, afin de terminer la polymérisation, une post-cuisson d'une heure à 120°C a ensuite été ajoutée au traitement thermique précédent. L'analyse DSC d'un échantillon post-cuit dans ces conditions ne présente alors plus d'exotherme, preuve d'une polymérisation quantitative (Figure II - 8b). Cette conclusion est également confirmée par la mesure des taux d'extractibles relativement faibles (3% en masse dont du DMAc) contenus dans ces réseaux.

Par la suite, le programme thermique adopté pour la synthèse des réseaux fluorés, à partir de monomères acrylate, amorcée thermiquement par voie radicalaire, sera donc de 2h à 60°C suivi d'une post-cuisson d'une heure à 120°C.

II.3. Conclusion

Deux types de réseaux simples ont été réalisés, l'un par une polyaddition époxy-amine (réseau DFODDE) et l'autre par une polymérisation radicalaire des fonctions acrylate d'un oligomère téléchélique fluoré (réseau OFHDA) (Annexe 10). Ayant démontré que la réticulation est quantitative dans les conditions expérimentales choisies, chacun d'eux a ensuite été combiné à un polyélectrolyte dans une architecture de réseau semi-interpénétrés de polymères.

III. Réseaux semi-interpénétrés de polymères (semi-RIP)

Afin d'obtenir un matériau polymère conducteur protonique, un polymère linéaire poly (éther éther cétone) sulfoné sous forme K^+ (PEEK-S) a été immobilisé dans les réseaux fluorés précédents. Le PEEK-S n'étant pas réticulable, les architectures obtenues sont des réseaux semi-interpénétrés de polymères. Le PEEK-S a été synthétisé et fourni par le LMOPS, dans un premier temps, puis par ERAS Labo, ensuite. Les caractérisations de ce polymère ont été réalisées et utilisées comme référence par la suite. Elles sont maintenant succinctement décrites.

III.1. Caractéristiques du poly (éther éther cétone) sulfoné

Le poly(éther éther cétone) sulfoné (PEEK-S) utilisé pour la réalisation de matériaux semi-RIP est présenté Figure II - 9. Ce polymère a une masse molaire moyenne de 16100 g.mol^{-1} et une capacité d'échange ionique (CEI) théorique de $1,6 \text{ mmol.g}^{-1}$. Il est composé de 50,8% d'unités sulfonées et de 49,2% d'unités non sulfonées réparties aléatoirement.

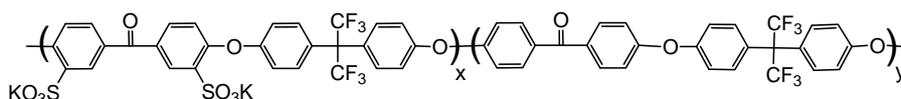


Figure II - 9 : Structure du poly(éther éther cétone) sulfoné sous forme potassium

Afin de déterminer les différentes propriétés de ce polyélectrolyte, une membrane de PEEK-S est synthétisée par coulée/évaporation d'une solution de PEEK-S dans le DMAc (2mL/g) sur une plaque de verre. Une membrane jaune translucide et rigide est obtenue. Pour assurer son rôle de membrane conductrice protonique, il est nécessaire de procéder à l'échange de contre-ion K^+ par H^+ du PEEK-S en immergeant la membrane dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} pendant 48h à température ambiante. Une fois rincée à l'eau distillée et séchée sous vide à 50°C jusqu'à masse constante, la membrane peut être caractérisée.

La stabilité thermique de ce matériau a été évaluée par analyse ATG, réalisée sous air synthétique (Figure II - 10). Une légère perte de masse est observée avant 150°C , témoignant de la présence de 6% d'eau et de DMAc dans ce matériau, qui n'ont pu être totalement éliminés. La membrane de PEEK-S résiste jusqu'à 270°C (relevée à 5% de perte de masse par rapport au plateau), température au-delà de laquelle le polymère se décompose en deux étapes [^{10,11}]. La première étape détectée à partir de 270°C traduit la perte des groupements acide sulfonique, et la seconde à partir de 450°C correspond à la dégradation du squelette carboné.

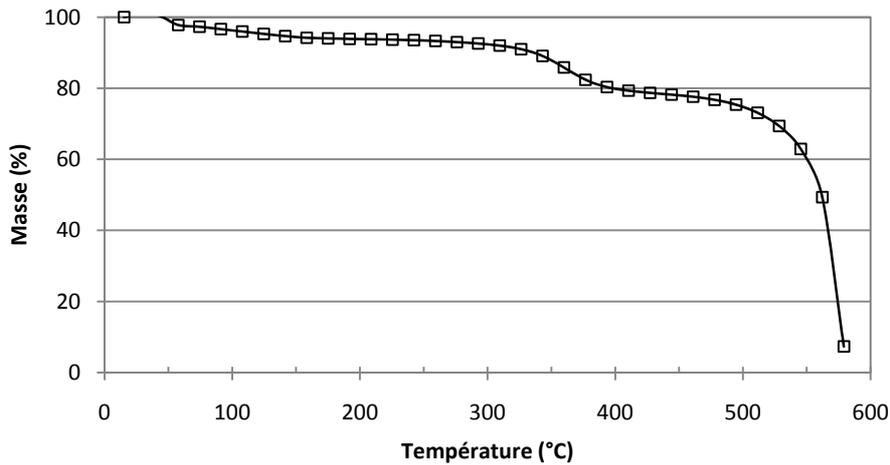


Figure II - 10 : Analyse thermogravimétrique d'une membrane de PEEK-S sous forme protonée – Sous air synthétique – Vitesse de chauffe = 20°C/min

Cette membrane de PEEK-S linéaire ne gonfle dans l'eau à 70°C que de 24% en masse, par contre elle se dégrade après 15 min dans une solution oxydante de Fenton (H_2O_2 à 30% + FeSO_4 à $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à 70°C. Enfin, sa conductivité mesurée à température ambiante vaut $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.

Ce polyélectrolyte solide présente une stabilité thermique, un gonflement dans l'eau ainsi qu'une conductivité protonique en accord avec les objectifs du projet. Cependant, sa tenue en milieu oxydant est très faible, c'est pourquoi, son association avec un matériau à haute stabilité chimique est nécessaire pour l'utiliser comme membrane pour pile.

Des membranes semi-RIP combinant l'un des réseaux fluorés précédents et le poly (éther éther cétone) sulfoné sous forme K^+ (PEEK-S), ont été synthétisées selon un processus *in situ*. En raison de la polarité très différente des deux partenaires, un solvant commun a dû être utilisé pour la synthèse.

Il est important, dans un premier temps de vérifier que le réseau fluoré se forme en présence du polyélectrolyte (PEEK-S). De plus, pour leur utilisation en pile à combustible, la forme acide du polyélectrolyte est nécessaire pour assurer la conduction des protons à travers la membrane. Le procédé d'échange du contre-ion K^+ de la PEEK-S en H^+ a donc été particulièrement étudié.

III.2. Synthèses des semi-RIP par polyaddition

III.2.a. Synthèse

Les semi-RIP de différentes compositions massiques en DFODDE/PEEK-S sont synthétisés de la façon suivante : le PEEK-S est solubilisé avec du DMAc, puis est mélangé à la solution des précurseurs du réseau DFODDE également dans le DMAc. Le mélange contenant 1,5mL de DMAc par gramme de précurseur est homogénéisé et dégazé sous argon, versé dans un moule puis placé dans une étuve chauffante pour la

réaction de réticulation. Le programme thermique utilisé est basé sur l'étude précédente, soit, dans un premier temps, une température de 90°C.

Un suivi spectroscopique IRTF de la disparition des bandes des fonctions époxyde et amine primaire n'a pas pu être réalisé lors de cette synthèse. En effet, les bandes d'absorption à 4530 cm^{-1} (fonction époxyde) et à 4925 cm^{-1} (fonction amine primaire) se recouvrant avec d'autres bandes d'absorption propres au PEEK-S, il n'a donc pas été possible d'obtenir des courbes de conversion exploitables. C'est pourquoi, la formation du réseau fluoré dans un semi-RIP DFODDE/PEEK-S (50/50) a été suivie uniquement par DSC par la disparition de l'exotherme de polymérisation du réseau DFODDE (Figure II - 11a) qui est détecté à 148°C, soit 60°C plus haut que pour le réseau simple DFODDE. Ce décalage est probablement lié à l'effet de dilution des précurseurs de ce milieu réactionnel (DMAc : 1,5mL/g dans le semi-RIP et 0,2mL/g dans le réseau simple). Afin de synthétiser correctement le réseau fluoré, nous avons déterminé qu'un temps de réaction de 6h à 90°C suivi d'une post-cuisson d'1h à 120°C était nécessaire. Dans ces conditions, en effet, aucun exotherme n'est détecté sur le matériau obtenu (Figure II - 11b). Ces conditions sont donc conservées pour la suite de l'étude.

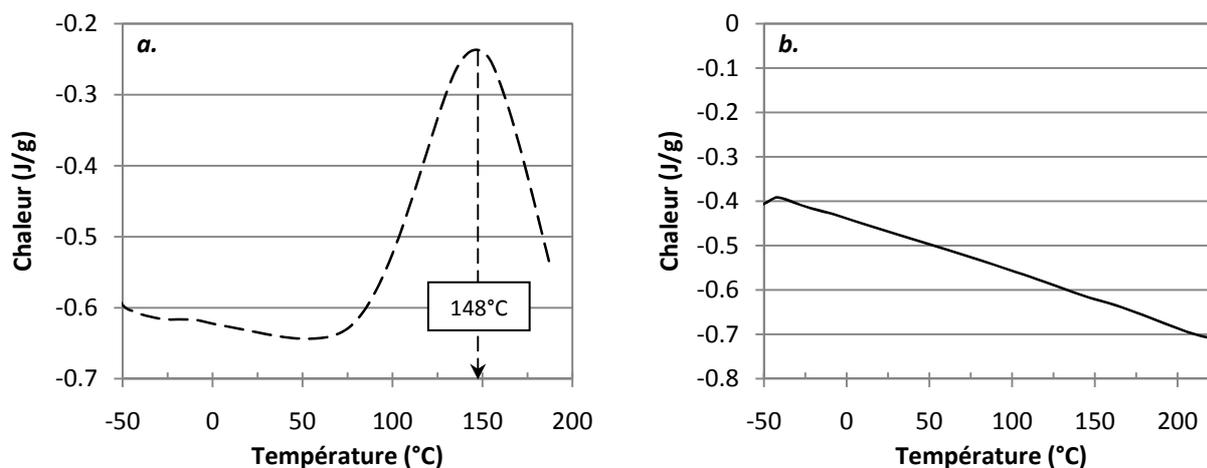


Figure II - 11 : Analyse calorimétrique différentielle du réseau semi-RIP DFODDE/PEEK-S (50/50) : (a) mélange réactionnel et (b) après 6h à 90°C et 1h à 120°C – vitesse de balayage = 10°C/min – 1^{er} balayage

Le matériau résultant est flexible et a un aspect physique proche de celui du Nafion[®].

III.2.b. Fraction soluble

Le PEEK-S est soluble dans le DMAc, le DMF, le DMSO et la NMP. Le DMF a été choisi comme solvant d'extraction car il présente le point d'ébullition le plus bas. De plus, il est solvant des précurseurs du réseau fluoré, et permet donc d'extraire simultanément l'ensemble des fractions solubles contenues dans les semi-RIP. Parallèlement, le dichlorométhane est solvant uniquement des précurseurs du réseau fluoré (non

solvant de la PEEK-S). Deux extractions en parallèle avec chacun de ces deux solvants ont donc été réalisées sur des semi-RIP dont la proportion en PEEK-S varie de 50 à 70% en masse.

Les fractions solubles des semi-RIP DFODDE/PEEK-S mesurées avec le dichlorométhane sont inférieures à 2% quelle que soit la composition massique du matériau (Tableau II - 3). La synthèse du réseau fluoré DFODDE est donc bien quantitative.

Tableau II - 3 : Taux d'extractibles mesurés par extraction au dichlorométhane et au DMF des semi-RIP DFODDE/PEEK-S

DFODDE/PEEK-S	Fraction soluble (%)	
	Dichlorométhane	DMF
100/0	1	7
50/50	2	100
40/60	1	100
30/70	1	100
0/100	-	100

Curieusement, quelle que soit la composition des semi-RIP DFODDE/PEEK-S, les taux d'extractibles dans le DMF sont de 100%. Celui du réseau simple DFODDE réalisé dans le DMF est de 7%. Le matériau récupéré, initialement d'aspect jaune transparent, est devenu rouge brun après l'extraction. La température dans le Soxhlet® a été mesurée et est en moyenne de 120°C, ce qui, pendant 48h, a pu générer la dégradation du réseau DFODDE. Toutefois, la stabilité thermique de ce réseau simple a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous air synthétique. La température de début de dégradation du matériau est relevée pour une perte de masse de 5%. Le réseau simple DFODDE est stable thermiquement jusqu'à 295°C et sa dégradation se fait en une seule étape.

La valeur des extractibles des membranes semi-RIP DFODDE/PEEK-S réalisés dans le DMF (100%) pourrait signifier que le réseau DFODDE n'est pas une phase continue au sein de ces matériaux. Des micrographies ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) sur des membranes composées de 60% en masse de PEEK-S (mesures réalisées au SPrAM). Elles montrent une structure tricouche du semi-RIP, les couches extérieures étant des phases riche en réseau fluoré DFODDE et la couche centrale étant riche en polyélectrolyte (Figure II - 12).

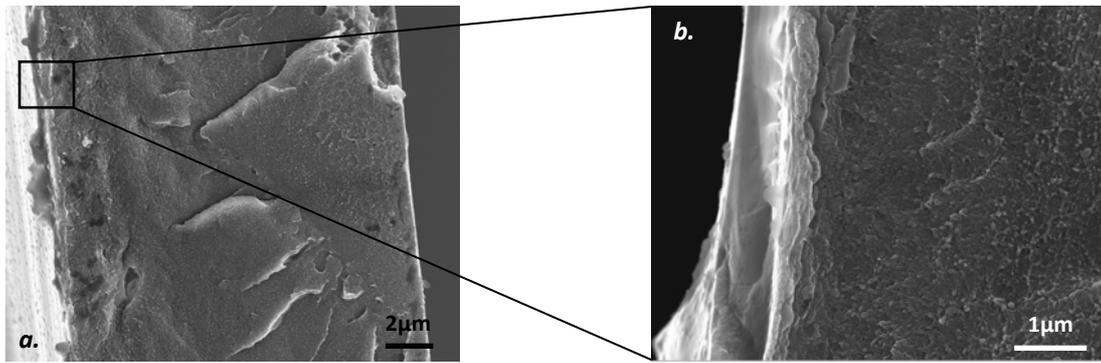


Figure II - 12 : Micrographies MEB de la section cryofracturée d'un semi-RIP DFODDE/PEEK-S (40/60) (a) à agrandissement x12K et (b) à agrandissement x47K

III.2.c. Conductivité protonique et gonflement dans l'eau

Plusieurs mesures de conductivité protonique sont réalisées sur chaque série de semi-RIP pour chaque composition, à température ambiante. Pour ce faire, après leur synthèse, chaque semi-RIP préalablement échangé sous forme H^+ , est immergé dans l'eau à température ambiante (18°C). Une fois gonflé, un échantillon d'épaisseur e et de surface S est découpé, puis placé entre deux électrodes d'or reliées à un spectromètre d'impédance électrochimique. La conductivité, notée σ , est calculée de la façon suivante :

$$\sigma = \frac{e}{S \times R}$$

où R est la résistance de l'échantillon.

La conductivité protonique d'un matériau étant liée à sa teneur en eau, cette dernière a aussi fait l'objet d'une étude. Les taux de gonflement de l'ensemble des semi-RIP sont déterminés à partir de pesées réalisées après différents temps d'immersion (m_t) dans l'eau à 70°C d'un échantillon initialement sec de masse m_0 . Le taux de gonflement est calculé de la manière suivante :

$$\text{Taux de gonflement (\% en masse)} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

Les semi-RIP DFODDE/PEEK-S présentent tous des conductivités de l'ordre de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ quelle que soit la proportion en PEEK-S variant de 50 à 70% en masse (Figure II - 13). Parallèlement, le taux de gonflement de ces matériaux augmente légèrement de 18 à 27% lorsque la proportion de PEEK-S augmente de 50 à 70% en masse. Le gonflement ne variant que très peu, il n'induit pas de changements importants de conductivité. Cependant, les taux de gonflement et les valeurs de conductivité de ces matériaux tendent respectivement vers celui d'une membrane de PEEK-S, soit un taux de gonflement de 24% en masse et une conductivité de $6,5.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.

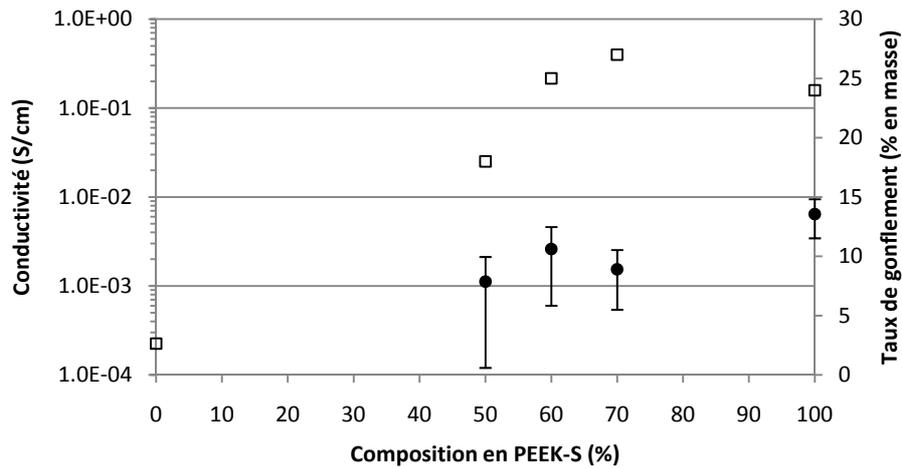


Figure II - 13 : (•) Conductivité à température ambiante et (□) gonflement dans l'eau à 70°C de semi-RIP DFODDE/PEEK-S en fonction de la proportion en PEEK-S

III.2.d. Cycle de déshydratation / réhydratation

Les membranes pour pile à combustible sont commercialisées à l'état sec. Pour les monter en pile, elles sont réhydratées, soit au préalable, soit lors de leur mise en fonctionnement dans la pile à combustible. Le comportement des semi-RIP DFODDE/PEEK-S a donc été étudié lors d'un séchage suivi d'une réhydratation afin de vérifier que les propriétés de conduction protonique étaient bien conservées.

Curieusement, lorsque ces membranes subissent un cycle déshydratation / réhydratation, elles ne sont plus conductrices. Cette chute de conductivité est directement liée à un taux de gonflement devenu quasiment nul dans l'eau à 70°C. Afin de confirmer le non gonflement des semi-RIP DFODDE/PEEK-S des mesures de SAXS ont été réalisées par le SPram. Pour cela, deux échantillons issus du même semi-RIP DFODDE/PEEK-S (50/50) ont été analysés. L'un est sous forme H⁺ séché après l'échange. L'autre est analysé après séchage puis une immersion de 72h dans une solution de Cs⁺ à 1mol.L⁻¹ à 70°C et un rinçage dans un bain d'eau permutée. Les profils SAXS de diffusion de ces échantillons sont présentés Figure II - 14.

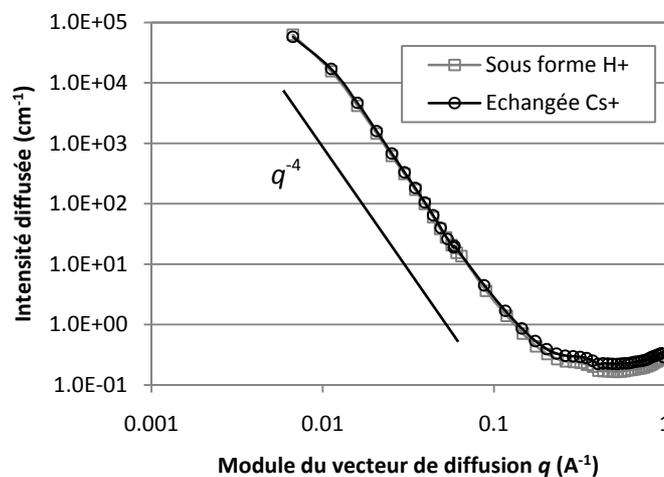


Figure II - 14 : Profils SAXS de diffusion d'un semi-RIP DFODDE/PEEK-S (50/50) sous forme H⁺ et échangé au Césium

Les profils SAXS de diffusion des deux semi-RIP sont superposables, ce qui implique que l'échange H^+/Cs^+ n'a pas eu lieu. Ce résultat montre que ces matériaux semi-RIP ne se réhydratent pas après avoir été séchés. Il est possible que la structure tricouche mise en évidence précédemment soit responsable de ce comportement. En effet, les couches externes de réseau fluoré, une fois séchées, peuvent agir comme une couche de protection du matériau vis-à-vis de l'eau, entraînant une inaccessibilité des sites protoniques à l'eau ce qui expliquerait la perte de conductivité.

III.2.e. Conclusion

Les matériaux synthétisés ont des valeurs de conductivités semblables, de l'ordre de $10^{-3} S.cm^{-1}$ pour des teneurs en PEEK-S variant de 50 à 70% en masse et un taux de gonflement limité à 27% en masse. Cependant, ces semi-RIP DFODDE ne peuvent être séchés sinon ils ne se réhydratent pas et perdent donc leur conductivité protonique. Dans le but de l'application membrane pour pile à combustible, le fait que la membrane ne puisse se réhydrater est rédhibitoire. Lors du fonctionnement de la pile, des températures de l'ordre de 150-200°C peuvent s'exercer sur la membrane et donc diminuer fortement la quantité d'eau dans la membrane. Si celle-ci est dans l'incapacité à reprendre un volume d'eau nécessaire pour le transport des protons alors elle ne peut être envisagée pour une application en pile à combustible. Cette famille de semi-RIP DFODDE a donc été abandonnée dans la suite de ce projet.

III.3. Synthèses des semi-RIP par voie radicalaire

Comme pour le réseau simple OFHDA, la durée de polymérisation du semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) est optimisée en réalisant un suivi de la réaction par IRTF. La conversion (p) des groupements acrylate est calculée à partir de la bande d'absorption à $6175 cm^{-1}$ caractéristique des liaisons C-H de ces groupements. Cette étude est réalisée à partir d'un mélange de précurseurs OFHDA, PEEK-S et AIBN, dans le DMAc (1,5mL/g de produits). La température a été fixée à 60°C, température de réticulation de l'OFHDA (Figure II - 15).

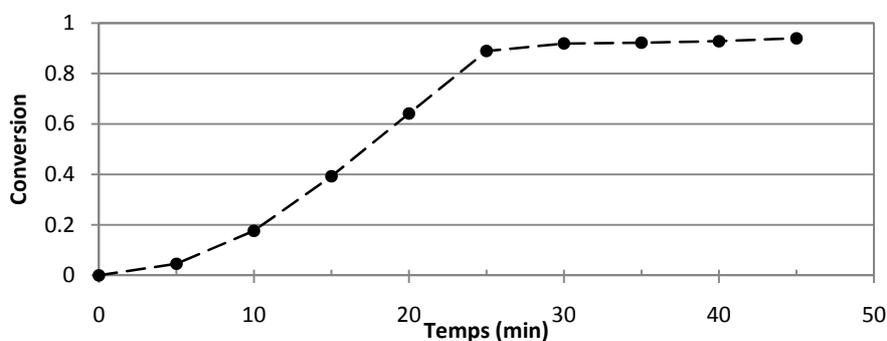


Figure II - 15 : Conversion des fonctions acrylate du monomère OFHDA en fonction du temps lors de la formation du réseau semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) dans le DMAc (1,5mL/g de produit) - $T= 60^{\circ}C - [AIBN]/[C=C]=0.05$

Une légère inhibition est observée pendant les 5 premières minutes de la polymérisation. Cette inhibition est certainement due à la présence, dans le mélange réactionnel, de dioxygène qu'il est très difficile d'éviter, malgré le dégazage à l'argon, du fait de la présence des composés fluorés [12, 13].

La vitesse initiale de disparition des fonctions acrylate est de $4 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, soit 4 fois plus lente que dans le réseau simple. Cette différence est due à une dilution des fonctions acrylate plus importante dans le mélange réactionnel du semi-RIP que dans celui du réseau simple. Le taux de conversion atteint est d'environ 93% après 45 min à 60°C . Au-delà de 45 min, la bande caractéristique des liaisons C-H est masquée par le bruit de fond ; la mesure a donc été stoppée. Afin de s'assurer que la polymérisation est quantitative, un échantillon synthétisé à 60°C pendant 2h est ensuite analysé par DSC. Un exotherme de polymérisation est détecté à 135°C lors du premier balayage en température démontrant que la polymérisation du monomère fluoré n'est pas totale dans ces conditions (Figure II - 16a). Cet exotherme de polymérisation, évalué à $18,7 \text{ J/g}$, correspond à environ 5 % en mole de monomère n'ayant pas réagi. Cette valeur est en accord avec le taux de conversion déterminé par spectroscopie infrarouge ; sachant qu'après 45 min, la mesure IRTF n'est plus possible. Ainsi, pour terminer la polymérisation, une post-cuisson d'une heure est réalisée à 120°C . L'analyse DSC d'un échantillon post-cuit dans ces conditions ne présente plus d'exotherme, preuve d'une polymérisation quantitative (Figure II - 16b).

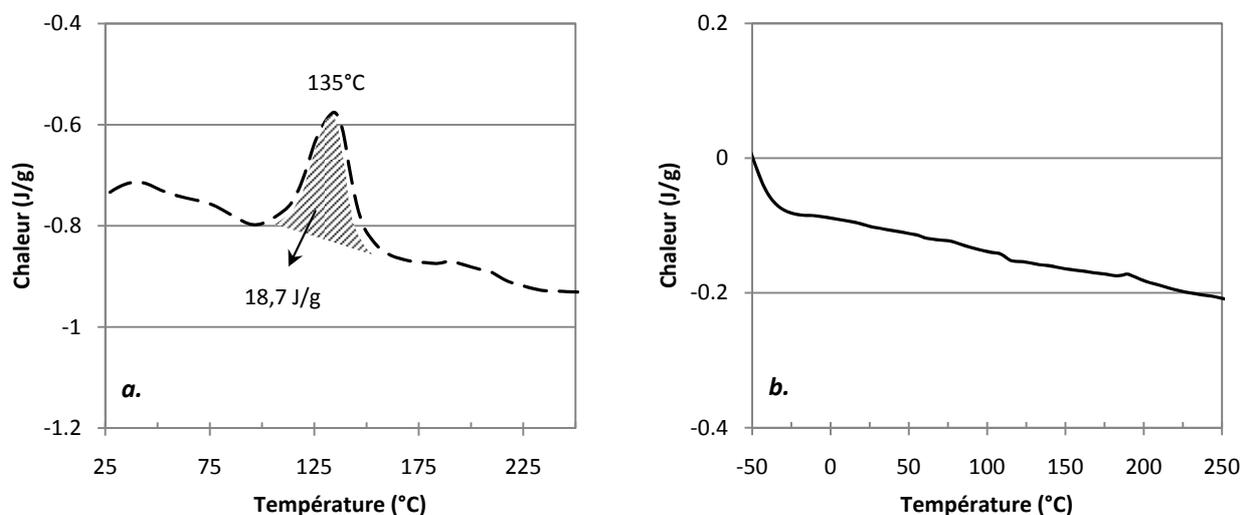


Figure II - 16 : Analyse calorimétrique différentielle du réseau semi RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) (a) après 2h à 60°C et (b) après 2h à 60°C et 1h à 120°C – vitesse de balayage = $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Par la suite, le traitement thermique adopté pour la synthèse des semi-RIP, à partir de monomères de type acrylate, par voie radicalaire et amorcée thermiquement sera le même que celui du réseau simple OFHDA, soit 2h à 60°C suivi d'une post-cuisson à 120°C pendant 1h.

III.4. Protocole expérimental d'échange du cation du polyélectrolyte

Dans ce travail, le PEEK-S linéaire a été introduit dans l'architecture semi-RIP sous forme de sel de potassium. Le contre-ion doit donc être échangé après la synthèse du semi-RIP pour obtenir la membrane sous forme protonée. De nombreux protocoles d'échange sont décrits dans la littérature (Tableau II - 4). La solution aqueuse d'acide, dans laquelle l'échantillon est immergé, contient généralement de l'acide chlorhydrique [30] ou de l'acide sulfurique [14] à une concentration variant de 0,5 [15] à 4 mol.L⁻¹ [29]. L'immersion peut durer de 3 [27] à 48h [30, 23], à des températures variant de la température ambiante [30] à 100°C [14]).

Tableau II - 4 : Exemples de protocoles d'échange utilisés pour des polymères sulfonés

Nature du polymère	Solution d'acide	Température (°C)	Durée	Référence
PEEK-S	H ₂ SO ₄ 2M	60	3h	[29]
PEEK-S réticulé	HCl 10% dans H ₂ O	80	3h	[27]
PEEK-S réticulé	HCl 1M	25	24h	[16]
PEEK-S/Réseau résine époxyde	HCl 2M	25	24h	[17]
Mélange PEEK-S/Réseau polybenzimidazole	HCl 1,5 M	25	12h	[18]
Semi-RIP SPE sulfone/poly(éther sulfone)	H ₂ SO ₄ 1M	100	4h	[36]
SPI réticulé	HCl 1M	25	15h	[19]
Semi-RIP SPI/époxyde	H ₂ SO ₄ 1M	25	12h	[14]
Semi-RIP SPI/PEGDM	HCl 1M	25	20h	[31]
Copolymère polythioéther sulfone	H ₂ SO ₄ 4M	25	48h	[30]
Copolymère Sulfonaté	H ₂ SO ₄ 0,5M	100	2h	[15]
Polysulfone sulfonaté	HCl 1M	60	15h	[24]
Poly(arylène éther) sulfonaté	H ₂ SO ₄ 1M	25	24h	[25]
Semi-RIP PSSA/PVA	H ₂ SO ₄ 2M	25	3h	[28]

Cette étape d'échange peut provoquer une dégradation partielle de la membrane ou une modification de sa morphologie ce qui est rarement étudié ou vérifié. De plus, des modifications de morphologie peuvent également apparaître au cours du séchage final de la membrane sous forme acide, à 100°C sous vide [30].

La conductivité protonique des membranes est particulièrement gouvernée par la distribution spatiale et la connectivité des sites ioniques : les groupements sulfonique agrégés dans des clusters formant des canaux transporteur de protons [20]. Kim et al. [19, 21] ont montré que la morphologie du PEEK-S dans un copolymère dépend des conditions du traitement hydro thermique. En effet, deux morphologies de membrane solide peuvent être observées : (i) des domaines hydrophiles isolés dans une matrice hydrophobe continue (structure "fermée") quand la membrane est immergée dans une solution de H₂SO₄ à 1,5 mol.L⁻¹ pendant 24h à 30°C (suivi par une immersion dans l'eau dé-ionisée à 30°C pendant 24h) ; et (ii), une morphologie de phase co-continue (structure "ouverte") quand le matériau est immergé dans une solution de H₂SO₄ à 0,5 mol.L⁻¹ à ébullition pendant 2h (suivi par un traitement dans l'eau dé-ionisée en ébullition pendant 2h). Par conséquent, des morphologies différentes peuvent être obtenues avec des copolymères simplement en

appliquant des procédures différentes d'échange de cation. Dans les semi-RIP, l'un des polymères est réticulé, la modification de la morphologie du matériau après sa synthèse devrait donc être limitée. Toutefois, la conductivité protonique aussi bien que le gonflement dans l'eau du matériau, peuvent être modifiés [22, 23].

Par ailleurs, les membranes semi-RIP étant synthétisées en présence de DMAc, nous nous sommes demandés à quel moment il était préférable d'éliminer le solvant de synthèse avant de réaliser l'échange du cation du polyélectrolyte. Beaucoup de procédures différentes d'évaporation du solvant ont également été décrites dans la littérature. Par exemple, l'évaporation du solvant de synthèse peut être effectuée à des températures, variant de 50 à 180°C pendant 1 à 24h [24, 25, 26, 27], dans un four à convection forcée [28], sous vide [29, 30, 26] ou pas [24]. Le solvant de synthèse peut également être éliminé de la membrane par immersion dans l'eau à la fin de la synthèse [31]. Notons que l'immersion de la membrane en sortie de synthèse dans une solution aqueuse acide a l'avantage de réaliser simultanément l'échange et d'extraire le DMAc du matériau.

Les effets de l'évaporation du solvant sur la morphologie finale du matériau ne sont pas systématiquement étudiés bien qu'ils puissent induire des changements importants : séparation de phase ou des défauts comme des trous ou des canaux, peuvent être créés dans l'échantillon [32].

Les effets de l'évaporation des solvants sur la morphologie de surface et de masse ont principalement été étudiés sur des mélanges de polymères [33, 34]. En effet, ces derniers sont très sensibles à la quantité de solvant introduite et une séparation de phase apparaît généralement quand celui-ci s'évapore [31]. A titre d'exemple, l'évaporation du toluène des films de polystyrène (PS)/poly(méthacrylate d'éthyle) affecte la surface de l'échantillon qui peut être lisse (évaporation lente) ou rugueuse (évaporation rapide) [35]. Quand l'évaporation de toluène est "rapide", les films de PS/poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ont une morphologie de particules polydisperses non ordonnées de PMMA dans une matrice PS à la surface, caractéristique d'une distribution d'aire binodale [32]. Par contre, des domaines monodisperses de PMMA de plus petite taille, sont observés quand l'évaporation du solvant est réduite. Cependant, la morphologie de masse (distribution aléatoire de particules polydisperses) des deux films est indépendante de la vitesse d'évaporation. Ainsi, du fait de la non miscibilité intrinsèque de la plupart des composés macromoléculaires, les mélanges de polymères subissent généralement une séparation de phases pendant le processus d'évaporation du solvant. Par la réticulation de l'un des partenaires, cette séparation de phase ne devrait pas être observée pendant le séchage du semi-RIP. En outre, les semi-RIP sulfonés de poly(arylène éther sulfone) / poly(éther sulfone) ont été séchés à des températures variant de 60 à 140°C [36]. Quand les températures de séchage diminuent, la séparation de phase est limitée menant à une réduction de la taille des domaines ; et la morphologie de co-continuité de phase est plus développée dans l'ensemble du matériau menant à une augmentation de la conductivité protonique.

A la vue de l'ensemble de ces remarques, il nous a semblé nécessaire d'optimiser le protocole expérimental d'échange du contre-ion sur nos systèmes. Ainsi, deux paramètres ont été étudiés, d'une part l'influence du temps d'évaporation du solvant à température ambiante avant l'immersion dans la solution d'acide, et d'autre part, la durée de l'échange du contre-ion. Cette étude réalisée sur un semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) permettra de déterminer l'effet de ces paramètres sur les propriétés de la membrane semi-RIP. En sortie de synthèse, le matériau est démoulé à l'instant t_0 (Schéma II - 1). Le solvant contenu dans le matériau s'évapore pendant une durée $t_{\text{évaporation}}$ variable à température ambiante. Le matériau est ensuite immergé dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} pendant un temps $t_{\text{échange}}$ avant d'être rincé dans de l'eau distillée et séché sous vide à 50°C . Les matériaux obtenus sont opaques et cassants.

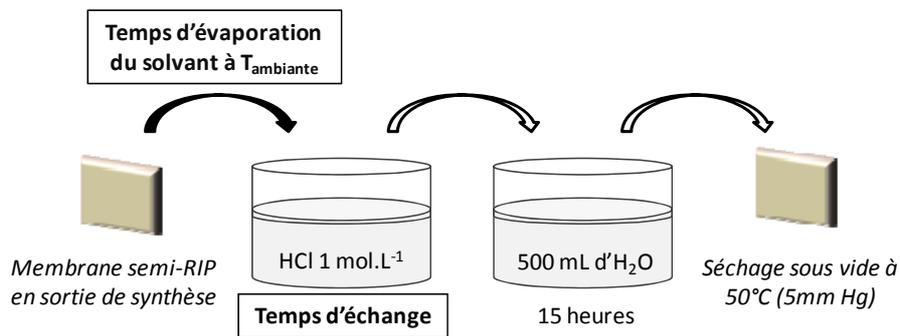


Schéma II - 1 : Représentation schématique du protocole d'échange cationique

Les matériaux échangés ont ensuite été caractérisés par mesure de conductivité protonique, microscopies MEB et AFM et, mesures SAXS.

III.4.a. Etude macroscopique : effet du temps de séchage

Dans un premier temps, le pourcentage de perte en masse du DMAc, à 18°C , du semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) a été suivi en fonction du temps par pesée de l'échantillon dès la sortie de synthèse (Figure II - 17). Le semi RIP étudié a été synthétisé en présence de $1,5 \text{ mL}$ de DMAc par gramme de précurseurs, c'est-à-dire $58,2\%$ en masse de DMAc.

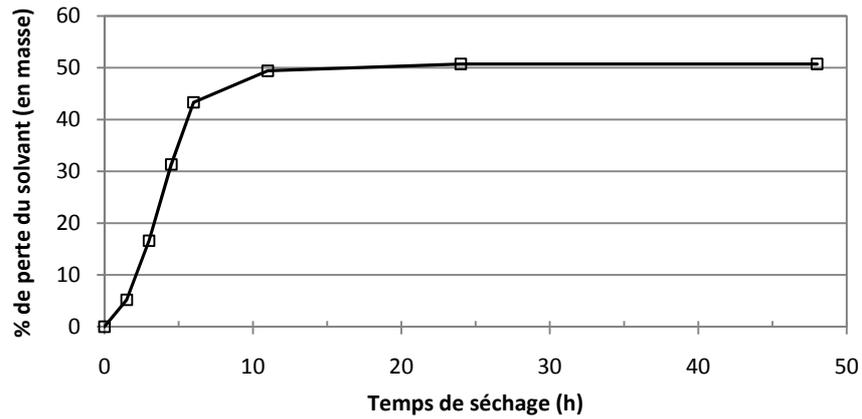


Figure II - 17 : Variation de la masse d'un semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) en fonction du temps à 18°C. Le temps initial correspond à la sortie de synthèse

Pendant les 6 premières heures de séchage, l'évaporation du DMAc est régulière à $37,5\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$. Après 11h, 50% en masse de DMAc se sont évaporés de la membrane. Une importante partie de DMAc est alors éliminée du semi-RIP, mais il en reste encore environ 8% en masse. Cette valeur a été confirmée par des mesures ATG effectuées sur un semi-RIP séché pendant 48h à la température ambiante (Figure II - 18, trait (---)). Il serait donc possible d'éliminer la totalité du DMAc (soit 58%) en balayant l'échantillon pris en sortie de synthèse, de la température ambiante à 270°C sous un flux d'air ($60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), par exemple (trait (...)). Par contre, lorsque la membrane est laissée à la température ambiante pendant 48h puis ensuite séchée sous vide à 50°C jusqu'à masse constante (trait (—)), la quantité de DMAc contenu dans l'échantillon est de 4% en masse. Ainsi, le DMAc ne peut pas être totalement extrait de la membrane semi-RIP dans les conditions utilisées, il en reste toujours environ 4%.

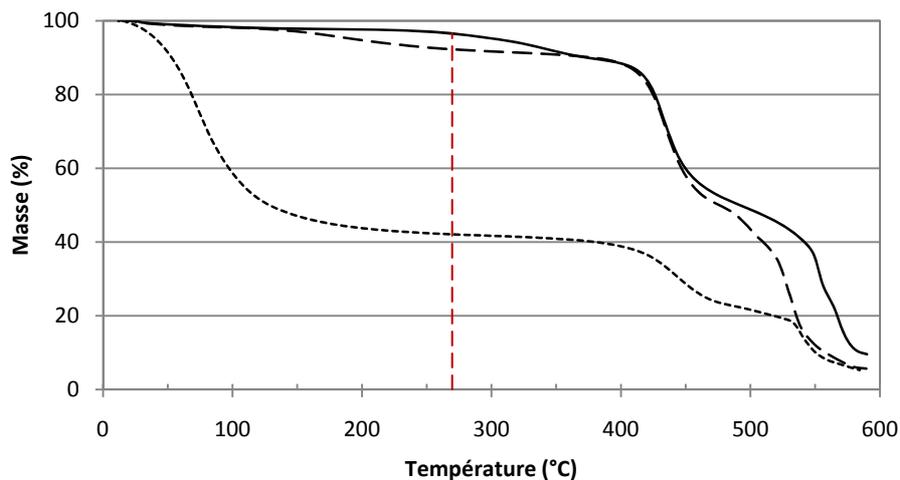


Figure II - 18 : Mesures thermogravimétriques réalisées sur un semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) : (...) en sortie de synthèse (gonflé de DMAc), (- - -) après 48h à température ambiante (18°C), et (—) après séchage à 50°C sous vide jusqu'à masse constante

L'évaporation du DMAc après la synthèse des membranes peut avoir une influence sur différentes caractéristiques des matériaux telles que la morphologie. Ainsi, l'effet du temps d'évaporation du solvant a été étudié, à 18°C, sur un semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50), pour des durées variant de 0 à 48h avant immersion dans une solution acide. Parallèlement, afin d'étudier l'effet du temps d'échange, chaque échantillon a été immergé dans une solution d'HCl 1 mol.L⁻¹ pendant 30 min, 2 ou 24h, puis rincé à l'eau et enfin séché sous vide à 50°C. Tous les échantillons sont ensuite caractérisés pour étudier l'effet du temps d'évaporation du solvant de synthèse, d'une part, et du temps d'échange, d'autre part, sur les propriétés telles que leur épaisseur, leur conductivité et leur taux de gonflement dans l'eau.

III.4.a.1. Vérification de l'architecture semi-RIP

Des extractions solide/liquide ont été réalisées pendant 48h avec du diméthylformamide (DMF), solvant des chaînes linéaires du poly(éther éther cétone) sulfoné et des précurseurs des réseaux simples fluorés, sur deux séries de semi-RIP (50/50) pour lesquelles, respectivement, le temps d'échange et le temps de séchage varient. Les fractions solubles contenues dans chacun des semi-RIP de ces deux séries sont égales à 59 ± 3% en masse. L'analyse RMN ¹⁹F (Annexe2) montre que ces fractions solubles contiennent du PEEK-S et des chaînes linéaires de poly(OFHDA). En effet, les pics à 5,9 et 6,4 ppm caractéristiques des protons des fonctions acrylate ne sont pas détectés sur le spectre RMN ¹H (Annexe2), ce qui traduit l'absence de monomère OFHDA. Notons, qu'après l'extraction, un matériau récupéré a conservé sa forme initiale, premier témoignage que le réseau fluoré doit former une phase continue dans les semi-RIP. Cependant, ces fractions solubles sont plus élevées que les 50% en masse attendus correspondant à la proportion massique de PEEK-S introduite dans le semi-RIP. Comme mentionné précédemment, les mesures ATG effectuées sur les échantillons avant l'extraction montrent que les semi-RIP contiennent 4% en masse de DMAc. De plus, le réseau simple OFHDA, présenté au début de ce chapitre, contient aussi 3% en masse de fractions solubles. Les mêmes fractions solubles ont été trouvées quand les semi-RIP sont extraits au dichlorométhane, non solvant du PEEK-S. Ces deux résultats expliquent l'écart (9%) entre les valeurs des fractions solubles mesurées (59%) sur les semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) et la valeur théorique attendue (50%). Par ailleurs, ces valeurs des fractions solubles montrent qu'il n'y a pas de greffage entre le réseau fluoré OFHDA et le PEEK-S linéaire lors de la réaction de réticulation ce qui empêcherait le PEEK-S d'être totalement extrait des matériaux. Tous les matériaux peuvent donc être qualifiés de réseaux semi-interpénétrés de polymères.

Le semi-RIP à base de réseau polyacrylate fluoré présente des taux d'extractibles de l'ordre de grandeur de la valeur attendue. Par contre, les semi-RIP à base de réseau fluoré époxy-amine présentés dans le paragraphe II.1.b., étaient totalement solubles dans le DMF. La comparaison de ces deux résultats semble confirmer que le réseau époxy-amine n'est pas stable dans le DMF en présence de PEEK-S lors de l'extraction alors que le réseau polyacrylate fluoré l'est.

III.4.a.2. Effet des temps de séchage et d'échange

Au cours de l'étape d'échange du cation, la porosité de la membrane peut être modifiée par des étapes de gonflement/contraction successives. Une façon simple d'obtenir des informations sur la porosité du semi-RIP est de mesurer son épaisseur avant et après l'échange (Figure II - 19).

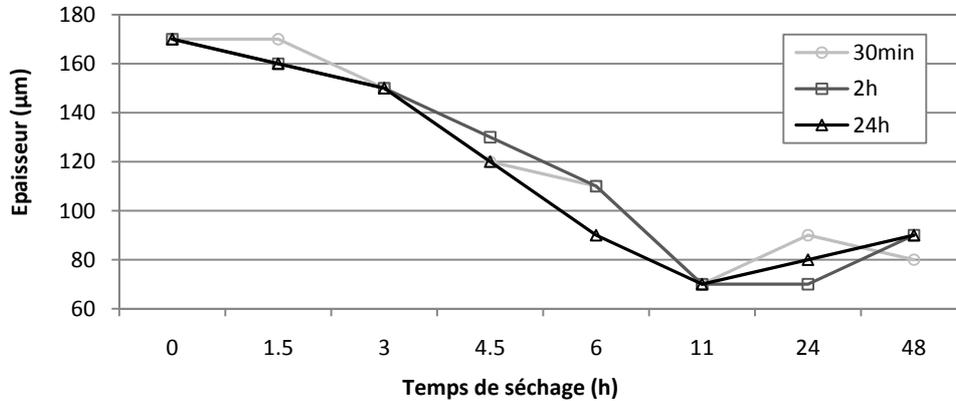


Figure II - 19 : Effet du temps de séchage à 18°C et du temps d'échange dans HCl 1M, (○) 30min, (□) 2h et (Δ) 24h, sur l'épaisseur de semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50)

De façon logique, l'épaisseur du semi RIP ne dépend pas du temps d'immersion dans la solution d'acide. A titre d'exemple, les semi-RIP OFHDA/ PEEK-S (50/50) séchés 4,5h à température ambiante et immergés 30min, 2 et 24h dans la solution d'acide, ont, respectivement, une épaisseur de 120, 130 et 120µm. En revanche, l'épaisseur dépend du temps de séchage mesuré entre le démoulage du matériau et son immersion dans la solution d'acide. À la fin de la synthèse (temps de séchage = 0), le matériau obtenu est gonflé de DMAc et a une épaisseur de $170 \pm 10\mu\text{m}$ alors que la synthèse est effectuée dans un moule dont l'épaisseur du joint est de 250µm. L'épaisseur du semi-RIP décroît de 170µm jusqu'à $70 \pm 10\mu\text{m}$ lorsque la membrane est séchée plus de 11h. Ces premiers résultats montrent que puisque l'épaisseur du film synthétisé est modifiée par le temps de séchage, ce dernier affecte donc forcément sa porosité. Ainsi, pour avoir une épaisseur de membrane inférieure à 150µm, exigée dans le cahier des charges, il est nécessaire d'avoir un temps de séchage de plus de 3h.

Les conductivités protoniques des membranes semi-RIP gonflées d'eau ont été mesurées à la température ambiante. La Figure II - 20 montre que la conductivité d'un semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) séché 3h à température ambiante est de l'ordre de 5.10^{-3} S/cm pour des temps d'échange compris entre 30min et 24h. Ainsi, il n'y a pas d'effet de la durée d'immersion dans la solution acide sur la conductivité du semi-RIP. La durée de l'échange de cation K^+/H^+ est alors fixée à 30 minutes.

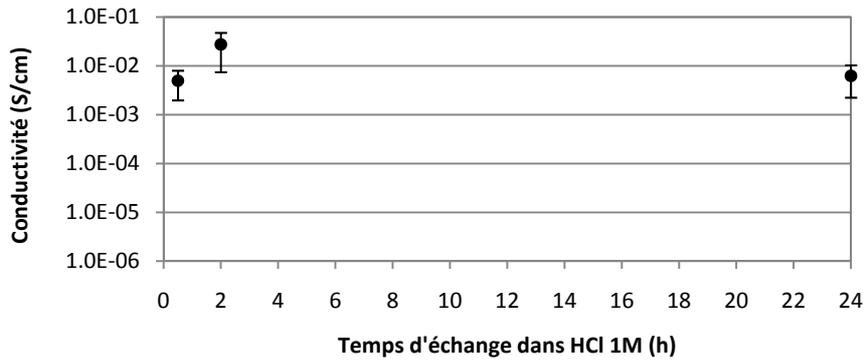


Figure II - 20 : Variation de la conductivité en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M d'un semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) préalablement séché 3h à 18°C

Par contre, la conductivité des semi-RIP dépend fortement du temps de séchage (Figure II - 21). Elle diminue de $5.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ lorsque le semi-RIP est immergé immédiatement en sortie de synthèse dans la solution acide, à $5.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ si le semi-RIP est préalablement séché 11h avant son immersion. D'autre part, ces valeurs de conductivité ne sont pas modifiées lorsque ces semi-RIP subissent des cycles de déshydratation/hydratation. Ainsi, ces matériaux peuvent être séchés puis réhydratés sans perdre leurs propriétés de conduction ionique, ce qui n'était pas le cas pour les semi-RIP DFODDE/PEEK-S.

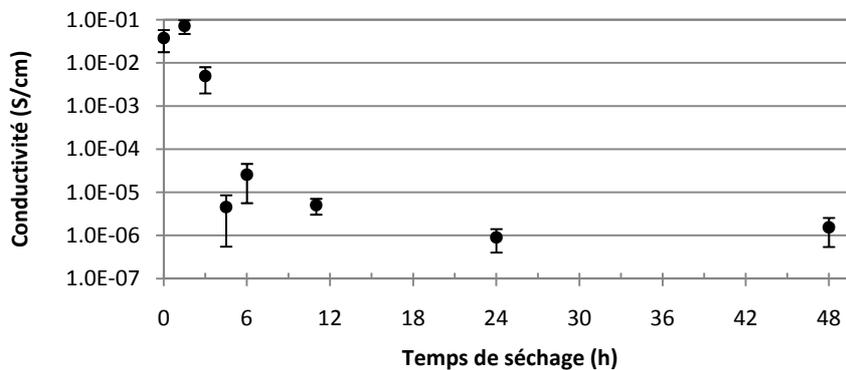


Figure II - 21 : Variation de la conductivité en fonction du temps de séchage d'un semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) à 18°C (temps d'immersion dans HCl = 30 min)

La conductivité protonique est, généralement, étroitement liée au gonflement dans l'eau du matériau. Ainsi, le gonflement dans l'eau des semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) devrait également être affecté par le temps de séchage, ce qui a été vérifié (Figure II - 22). Ce taux de gonflement suit quasiment la même allure que la conductivité en fonction du temps de séchage. Le gonflement est stable à environ 20% en masse pour des temps de séchage supérieurs à 4,5h. Pour des durées plus courtes, le gonflement augmente de 20 à 150% quand le temps de séchage diminue de 6 à 0h. La conductivité est bien d'autant plus grande que le taux de gonflement du semi-RIP est important.

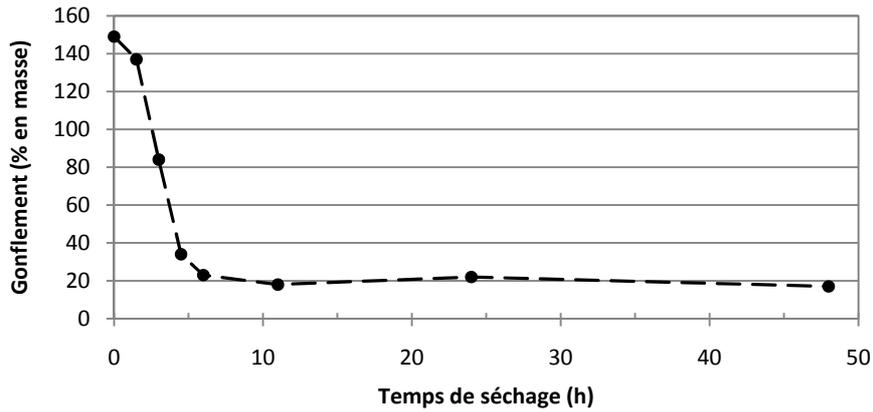


Figure II - 22 : Gonflement dans l'eau à 70°C en fonction des temps de séchage d'un semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50)

Les variations de gonflement d'un matériau peuvent apporter des informations sur le mécanisme d'absorption de l'eau. L'anisotropie du gonflement a été mise en évidence par différents auteurs [37, 38]. Ainsi, Buchhold et al. ont montré que le gonflement d'un film de polymère est anisotrope et s'effectue principalement dans le sens de l'épaisseur du film [39]. Les échantillons épais sont plus sensibles au gonflement du fait d'effets d'orientation moins prononcés sur des films épais que sur des films minces [40]. Ceci implique que l'épaisseur initiale du film peut avoir un impact sur les valeurs de gonflement.

Les courbes de gonflement dans l'eau en fonction du temps peuvent permettre d'étudier la diffusion de l'eau dans le matériau. Le modèle de Fick est le plus simple et le plus couramment utilisé pour étudier la diffusion de l'eau [41, 42].

Soit C_0 la concentration en eau contenue dans le polymère à l'équilibre à la pression partielle de l'eau p_0 , et C_∞ la concentration en eau du polymère à l'équilibre à la pression partielle d'eau p_∞ . S'il est considéré que l'eau ne modifie pas le polymère, que sa diffusion se fait dans la direction de l'épaisseur du film et que le coefficient de diffusion D de l'eau est indépendant de la concentration en eau entre C_0 et C_∞ , la diffusion peut être modélisée à partir de la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

où x désigne une direction de l'espace.

La solution exacte de cette équation pour un film dont les deux faces sont exposées à une pression partielle d'eau p_∞ , peut s'écrire :

$$\frac{C(t, x) - C_0}{C_\infty - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2n-1} \sin \left[(2n-1) \pi \frac{x}{e} \right] \exp \left[-(2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{e^2} \right] \right\}$$

où e est l'épaisseur initiale du film.

Le coefficient de diffusion est déterminé expérimentalement à partir d'une extension de la solution pour un film semi-infini. Tant que le profil de diffusion calculé ne conduit qu'à une faible concentration sur l'autre face d'un film fini, la condition aux limites pour un film semi-infini est satisfaite avec une bonne précision. Dans ces conditions, la solution du film semi-infini peut être généralisée à un film d'épaisseur finie, exposée à p_∞ sur ses deux faces et la teneur moyenne en eau dans le film peut s'écrire :

$$\frac{\bar{C}(t, x) - C_0}{C_\infty - C_0} = \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{e^2}}$$

Ainsi, les coefficients de diffusion D aux temps courts sont déterminés à partir de la relation suivante :

$\frac{M_t}{M_\infty} = f(\sqrt{t})$ où α est la pente de la portion linéaire initiale des courbes de sorption, c'est-à-dire avant d'atteindre 50% du gonflement à l'équilibre ($0 \leq \frac{M_t}{M_\infty} \leq 0,5$) (Figure II - 23a). Ces coefficients de diffusion

représentés en fonction des temps de séchage des semi-RIP sont déterminés à partir des mesures des gonflements réalisées à différents temps dans l'eau à 70°C (Figure II - 23b).

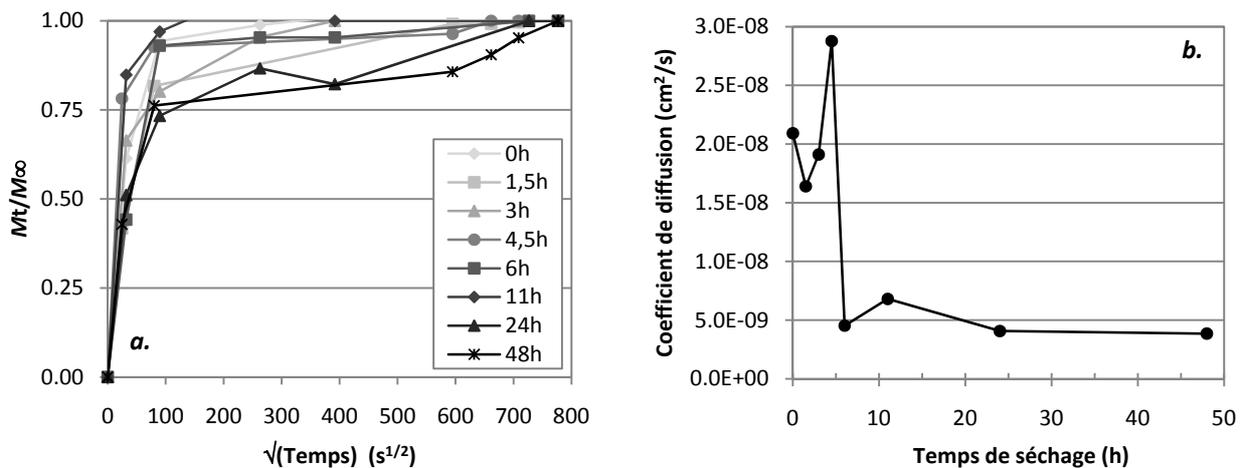


Figure II - 23 : (a) Courbes de diffusion de l'eau et (b) coefficient de diffusion pour des semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) en fonction de leurs temps de séchage – $T_{\text{séchage}}$ variant de 0 à 48h

Les courbes représentant la teneur moyenne en eau dans les semi-RIP OFHDA/PEEK-S dont le temps de séchage varie entre 0 et 48h, ont des pentes très différentes aux temps courts. Ceci traduit un phénomène de diffusion de l'eau changeant en fonction du temps de séchage du matériau et donc de son épaisseur. Les valeurs des coefficients de diffusion sont comprises entre $1,6 \cdot 10^{-8}$ et $2,1 \cdot 10^{-8}$ cm².s⁻¹ pour les semi-RIP séchés entre 0 et 3h. Ces coefficients chutent aux environs de $4,8 \cdot 10^{-9}$ cm².s⁻¹ lorsqu'ils sont séchés 6h et plus. En comparant ces valeurs au coefficient de diffusion du Nafion[®] qui est de $5,1 \cdot 10^{-6}$ cm².s⁻¹ à 61°C [43], il est mis en évidence que l'eau diffuse plus faiblement dans les semi-RIP OFHDA/PEEK-S que dans le Nafion[®].

Le mécanisme de transport dans ces semi-RIP est déterminé par la formule empirique suivante [44] :

$$\log\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \log K + n \log t$$

où n informe sur le mode de transport et K est une constante qui dépend des caractéristiques structurales du polymère et donne des informations sur les interactions polymère-solvant.

Les valeurs de n sont obtenues par régression linéaire de $\log\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = f(\log(t))$ et sont regroupées dans le Tableau II - 5. Pour un mode de transport Fickien normal, où la vitesse de relaxation des chaînes polymère est plus élevée que la vitesse de diffusion des molécules d'eau, la valeur de n est égale à 0,5. Dans les semi-RIP OFHDA/PEEK-S étudiés, la valeur moyenne de n pour des matériaux séchés entre 0 et 48h, est de 0,1 ce qui implique un mode de transport non Fickien, soit une diffusion de l'eau anisotrope au sein des matériaux. Notons que dans ce cas, les valeurs de coefficients de diffusion précédemment présentées sont à exploiter avec la plus grande précaution.

Tableau II - 5 : Valeurs du mode de transport de semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) en fonction du temps de séchage

Temps de séchage (h)	0	1,5	3	4,5	6	11	24	48
Mode transport (n)	0,11	0,13	0,09	0,03	0,18	0,06	0,13	0,10

Pour éviter la délamination des électrodes (phénomène lié à un gonflement trop important de la membrane) lors du fonctionnement de la membrane en pile, il est important d'avoir un gonflement le plus faible possible tout en conservant une conductivité protonique correcte. Le temps de séchage du matériau doit donc être choisi en conséquence.

III.4.b. Conclusion

Le temps d'échange du cation n'apparaît pas comme un paramètre crucial affectant les propriétés finales du matériau. Par contre, le temps d'évaporation du DMAc entre la fin de la synthèse et l'étape d'échange modifie significativement les caractéristiques des semi-RIP comme leur épaisseur, leur porosité et leur conductivité protonique (liée au taux de gonflement dans l'eau). Ces caractéristiques sont résumées sur le Schéma 2 et reliées à la fois au temps de séchage et aux caractéristiques souhaitées dans le cahier des charges.

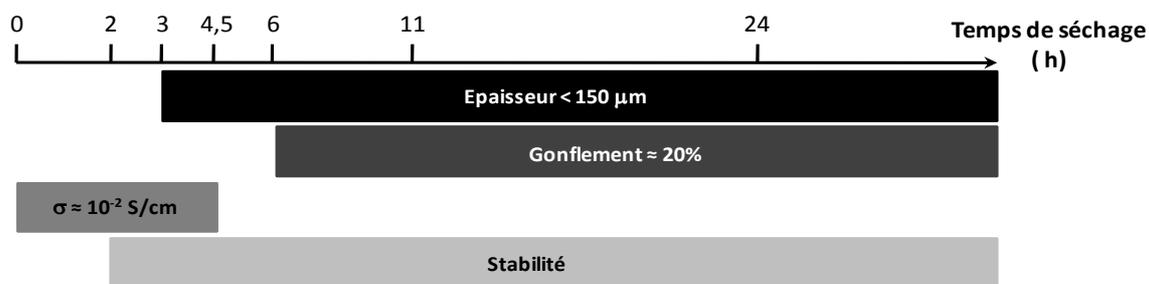


Schéma II - 2 : Propriétés des membranes imposées par le cahier des charges pour l'application pile à combustible en fonction du temps d'évaporation du solvant

Sur le semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50), une évaporation de DMAc effectuée pendant 3h à 18°C suivie par une immersion de 30 min dans la solution d'HCl 1M conduit au meilleur compromis (Schéma II - 2). Le semi RIP OFHDA/PEEK-S a alors une épaisseur inférieure à 150 μm , une conductivité de l'ordre de 5.10^{-3} S/cm et un taux de gonflement dans l'eau de l'ordre de 20% en masse. Ces conditions seront donc conservées pour tous les semi-RIP élaborés dans la suite de ce travail. Cependant, cette optimisation devrait être effectuée pour chaque système étudié. Par ailleurs, un des avantages de cette approche systématique a été de diminuer considérablement la durée globale de la synthèse du matériau (19h) par rapport aux conditions initialement choisies (5 jours).

Le protocole de synthèse des semi-RIP OFHDA/PEEK-S ayant été optimisé, un matériau ayant des propriétés proches de celles imposées par le cahier des charges du projet, soit une conductivité protonique de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ et une épaisseur inférieure à 150 μm , a été obtenu. Une série de matériaux a donc été réalisée et caractérisée par d'autres méthodes d'analyses, ce qui fait l'objet de la suite de ce chapitre.

IV. Caractérisations des membranes semi-RIP OFHDA/PEEK-S

Une série de matériaux semi-RIP associant un réseau OFHDA et le PEEK-S linéaire, a été réalisée avec des proportions massiques en PEEK-S variant de 30 à 80%. Dans un premier temps, l'architecture semi-RIP de ces matériaux a été vérifiée par des extractions solide/liquide. Ensuite, ces matériaux étant destinés à être utilisés en pile à combustible, leur conductivité protonique, leur taux de gonflement et leur morphologie ont été caractérisés et comparés à ceux des partenaires pris individuellement et à la membrane de référence dans ce domaine, le Nafion[®]. Leurs stabilités thermique et chimique ont également été évaluées, étant données les conditions agressives de fonctionnement d'une pile à combustible. Enfin, les matériaux les plus performants ont été testés en pile.

IV.1. Extraction solide/liquide

Les taux d'extractibles mesurés sur les semi-RIP OFHDA/PEEK-S montrent que la synthèse du réseau fluoré est quantitative pour les compositions en PEEK-S variant de 30 à 70% en masse (Tableau II - 6). En effet, les fractions solubles extraites au dichlorométhane sont inférieures à 9% pour des semi-RIP dont la composition en réseau fluoré est supérieure à 30% en masse. Ces valeurs paraissent élevées cependant, en plus d'extraire le PEEK-S, des oligomères fluorés (des analyses élémentaires confirment ce résultat) et le DMAc piégé dans les matériaux (4% en masse environ mesuré par ATG) le sont également. Par contre, lorsque le taux de précurseurs fluorés est inférieur à 30% en masse, les taux d'extractibles augmentent jusqu'à 11% pour un semi RIP OFHDA/PEEK-S (20/80). Ceci implique que seule la moitié des précurseurs du réseau OFHDA a réagi. Le réseau fluoré se fait donc moins facilement du fait certainement de la diminution de la concentration des fonctions réactives et de l'augmentation de la proportion du polyélectrolyte dans le mélange.

Tableau II - 6 : Fractions solubles mesurées par extraction au Soxhlet® avec du dichlorométhane ou du DMF des semi-RIP de différentes compositions massiques

OFHDA/PEEK-S	Fraction soluble (%)		% massique de DMAc déduit par ATG
	Dichlorométhane	DMF	
100/0	3	3	4
70/30	7	38	3
60/40	5	49	4
50/50	5	58	4
40/60	7	65	4
30/70	9	78	5
20/80	11	90	2
0/100	-	100	4

D'autre part, l'extraction au DMF (solvant de tous les précurseurs) montre bien l'architecture semi-interpénétrée de ces matériaux car les taux d'extractibles sont proches de la proportion de polyélectrolyte introduite. Leurs valeurs sont légèrement plus élevées du fait également des 4% environ de DMAc restant piégé dans les matériaux, mais aussi du taux d'extractibles du réseau fluoré s'additionnant. Dans le cas du semi-RIP OFHDA/PEEK-S (20/80), cette observation ne s'applique pas. Le matériau est hétérogène ce qui peut expliquer les 90% d'extractibles obtenus avec le DMF.

Outre les valeurs des fractions solubles, quelle que soit la composition des semi-RIP OFHDA/PEEK-S, après les extractions effectuées au DMF, un matériau intact est toujours récupéré. Le PEEK-S étant extrait, seul reste le réseau OFHDA. Ce résultat permet d'affirmer que le réseau fluoré OFHDA forme une phase continue dans les semi-RIP.

D'une façon générale, les matériaux, synthétisés avec le protocole mis au point précédemment, sont correctement réticulés pour des proportions massiques en réseau fluoré supérieures ou égale à 30%. De plus, le réseau fluoré forme une phase continue sur l'ensemble des matériaux. Par contre, le semi-RIP OFHDA/PEEK-S (20/80) étant hétérogène, il ne sera pas caractérisé par la suite.

IV.2. Morphologie

Le semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) a été analysé par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS), par le SPrAM.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage sur la tranche d'un échantillon cryofracturé (Figure II - 24 (a et b)) mettent en évidence la présence d'agrégats (environ 0,3 - 1 μ m) incorporés dans une seconde phase continue. Cette dernière apparaît légèrement étirée en raison de la cryofracture de la membrane (Figure II - 24a). La taille des domaines de phase est comprise entre 0,5 et 3 μ m, ce qui est en accord avec les tailles de domaines généralement reportés dans la littérature pour les semi-RIP [45].

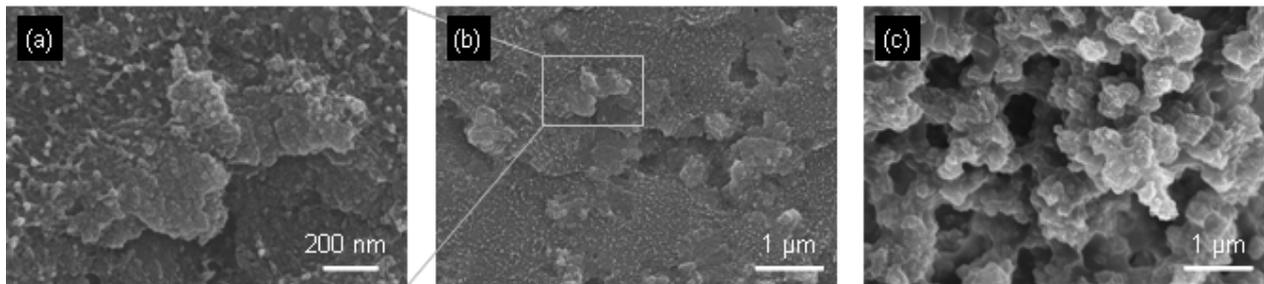


Figure II - 24 : Micrographies MEB de la section cryofracturée du semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) (a) à agrandissement $\times 200K$, (b) à agrandissement $\times 50K$ et (c) la section de la membrane semi-RIP après extraction du polymère PEEK-S ($\times 50K$)

Le semi-RIP dont la phase riche en polymère PEEK-S a été extraite par une extraction au Soxhlet, a été aussi observé par MEB. Le matériau résultant correspond donc à la phase riche en réseau OFHDA (Figure II - 24c). Cette micrographie MEB révèle une phase de réseau OFHDA composée d'agrégats interconnectés confirmant que le réseau OFHDA contenu dans le semi-RIP forme une phase continue. La comparaison avec la micrographie de la section de surface du semi-RIP (Figure II - 24b) montre que les agrégats précédemment observés peuvent correspondre à la phase de réseau OFHDA.

Pour évaluer la séparation de phase à l'échelle mésoscopique, un semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) a été caractérisé par analyses de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) [46]. Le spectre a été comparé aux

spectres enregistrés sur une membrane de PEEK-S et celui de la membrane semi-RIP après extraction de la phase PEEK-S, supposée composée uniquement de réseau OFHDA (Figure II - 25).

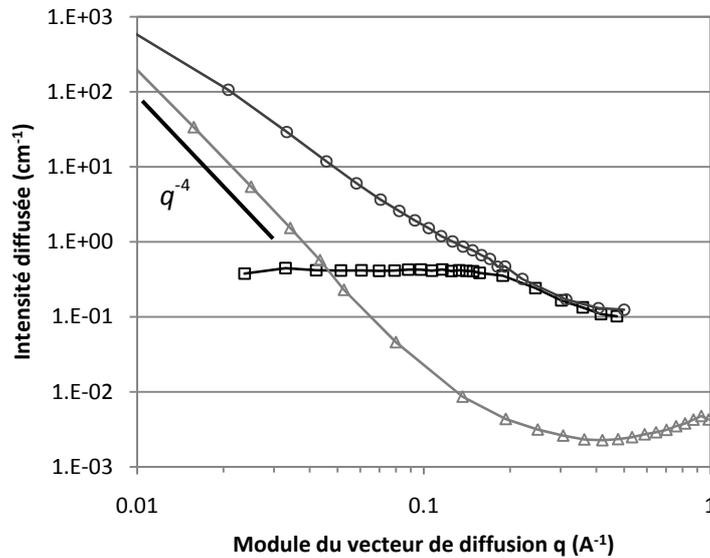


Figure II - 25 : Profils SAXS de diffusion (□) du PEEK-S, (○) d'un semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) et (Δ) d'un semi-RIP OFHDA/PEEK-S dont la phase PEEK-S a été extraite

L'intensité diffusée I peut être définie par l'expression suivante $\Delta\rho^2 S(q)P(q)$, où $\Delta\rho^2$ est le terme de contraste d'électrons, $S(q)$ le facteur de structure (décrit la corrélation entre particules) et $P(q)$ le facteur de forme qui ne dépend que de la géométrie de la particule.

A vecteur de diffusion q élevé ($> 0,2 \text{ \AA}^{-1}$), le profil de diffusion du semi-RIP est similaire à celui de la membrane de PEEK-S, donc caractéristique d'une distance de corrélation entre les domaines hydrophiles. La taille des domaines de PEEK-S dans le semi-RIP est donc suffisamment élevée pour être détectée sur le profil de diffusion.

A vecteur de diffusion q plus faible, l'intensité diffusée par le semi-RIP augmente en $q^{-2,8}$. L'interprétation de cette augmentation à faible q est difficile en raison de la complexité du matériau. En effet, le semi-RIP comporte trois phases : le polymère PEEK-S, le réseau polyacrylate fluoré et, éventuellement, des domaines contenant les deux polymères précédents, mais aussi des traces de solvant de synthèse. Afin de simplifier le système, le polymère PEEK-S a été extrait du matériau.

Pour analyser le spectre enregistré sur le semi-RIP extrait, le contraste $\Delta\rho^2$ correspond à la différence des densités de longueur de diffusion entre le réseau OFHDA et l'air. Pour comparer avec les profils des semi-RIP extrait et non-extrait, $\Delta\rho^2$ a été modifié de manière à considérer le contraste entre le réseau OFHDA et le polymère PEEK-S en utilisant la relation suivante:

$$I_{\rho_{PEEK-S} - \rho_{OFHDA}}(q) \propto \frac{(\rho_{PEEK-S} - \rho_{OFHDA})^2}{\rho_{OFHDA}^2} I_{\rho_{OFHDA}}(q)$$

où ρ_{PEEK-S} est la densité de longueur de diffusion du polymère PEEK-S et ρ_{OFHDA} celle du réseau OFHDA égale à $1,22 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1}$ et $1,42 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1}$, respectivement.

Le profil SAXS du semi-RIP après extraction de la phase PEEK-S présente une intensité diffusée plus faible que le semi-RIP non extrait. Cette intensité augmente en q^{-4} , correspondant au régime de Porod, c'est-à-dire à une surface du réseau OFHDA qui serait régulière et lisse [47]. Toutefois, l'intensité du signal de diffusion étant plus faible que celle du semi-RIP non-extrait, l'intensité du signal observé sur le profil du semi-RIP à faible q ne peut pas être expliquée uniquement par la diffusion de la surface du réseau OFHDA révélée par MEB (Figure II - 24c). En conséquence, l'augmentation de l'intensité aux faibles q indique la présence d'hétérogénéités dans la phase riche en polymère PEEK-S et/ou dans la phase riche en réseau OFHDA, qui peuvent être des nanopores ou une fraction de réseau OFHDA dispersé dans une phase riche en polymère PEEK-S ou l'inverse.

D'autre part, les analyses thermomécaniques des réseaux semi-interpénétrés de polymères peuvent également apporter des informations sur la morphologie des matériaux. Ainsi, les semi-RIP de différentes compositions, ont ensuite été caractérisés par analyse thermomécanique dynamique (DMTA). Les modules de conservation (E') sont mesurés en fonction de la température ainsi que les modules de perte ($\tan \delta$) (Figure II - 26).

La transition viscoélastique du réseau simple OFHDA s'étend de -25 et 125°C , soit dans la gamme de température de fonctionnement d'une pile à combustible (Figure II - 26a). Cet étalement informe que le matériau ne présente pas une densité de réticulation homogène. Par contre, la membrane de PEEK-S linéaire présente un module de conservation stable jusqu'à 220°C , puis une diminution de module brusque à partir de cette température, correspondant au fluage du matériau.

Les thermogrammes enregistrés sur les semi-RIP ont tous la même allure : le module de conservation est stable à environ 2000 MPa , jusqu'à 120°C , quelle que soit la composition en polyélectrolyte. Cette valeur est en accord avec l'aspect dur et cassant des matériaux, à température ambiante. Une légère diminution du module de conservation est observée aux alentours de 120°C , suivie d'une seconde vers 200°C . Toutefois, ces courbes se rapprochent davantage de celle enregistrée sur le PEEK-S linéaire que de celle du réseau OFHDA, ce qui cohérent avec la composition du matériau, majoritaire en PEEK-S.

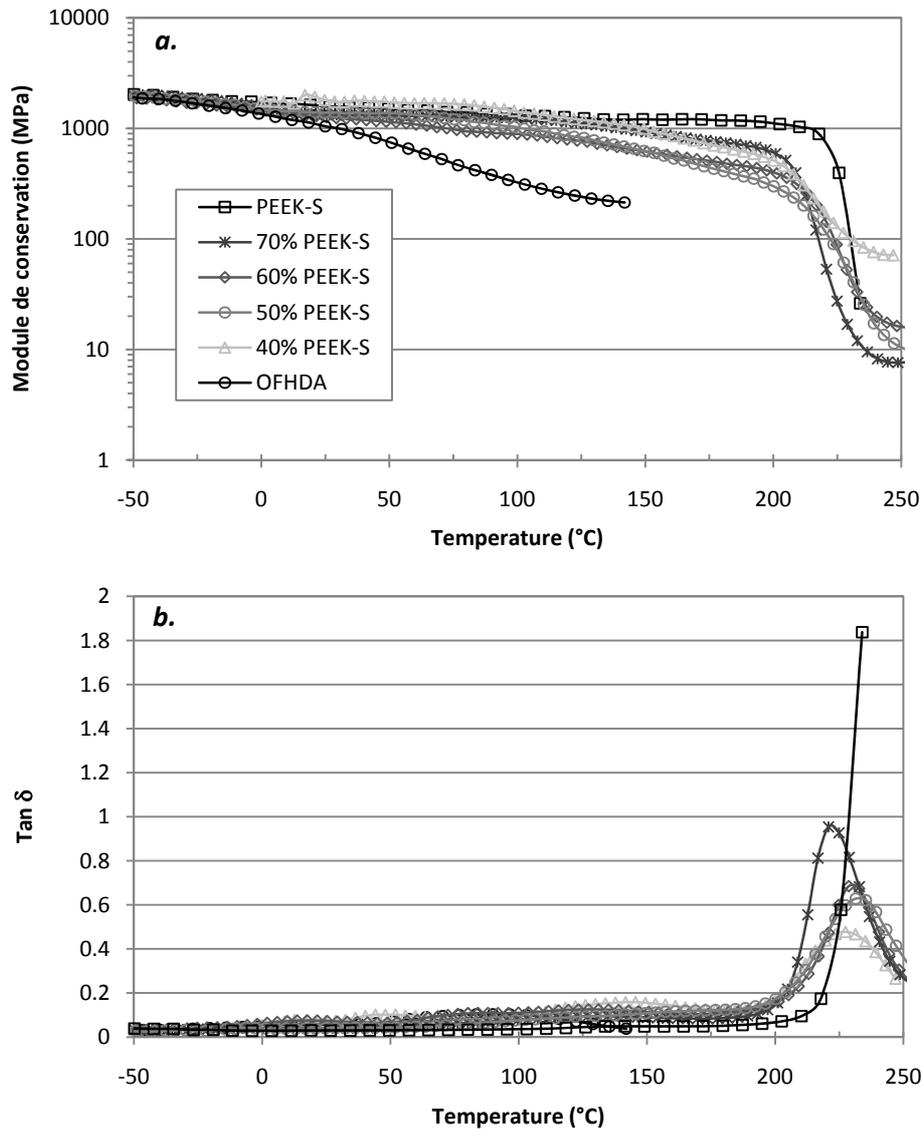


Figure II - 26 : (a) Modules de conservation et (b) $\tan \delta$ en fonction de la température des semi-RIP OFHDA/PEEK-S de proportion massique en PEEK-S variant de 40 à 70% comparées à celle d'une membrane de PEEK-S linéaire et celle du réseau simple OFHDA – Vitesse de balayage : 3°C/min

Enfin, un plateau caoutchoutique est détecté à des températures supérieures à 230°C, preuve que les semi-RIP, contrairement à la membrane PEEK-S, ne fluent pas. Le module de conservation à ce plateau augmente lorsque la proportion de PEEK-S diminue et tend vers celui du réseau simple OFHDA. Le fait que le module de conservation au plateau caoutchoutique dépende de la composition du semi-RIP témoigne d'une morphologie de co-continuité des phases. En effet, si l'une des phases était dispersée dans l'autre, ce module resterait constant et égal à celui de la phase continue, quelle que soit la composition.

Parallèlement, deux températures de relaxation ($T\alpha$) sont visibles sur les courbes $\tan\delta$ -température (Figure II - 26b) pour l'ensemble des compositions du semi-RIP. La première, de l'ordre de 130°C, est proche de la $T\alpha$ du réseau OFHDA (92°C - $\tan\delta = 0,1$) et la seconde, d'intensité plus importante, centrée à environ 228°C correspond à la température d'écoulement du PEEK-S linéaire (236°C). Avec l'augmentation de la

proportion de PEEK-S, l'intensité du pic correspondant à la première relaxation s'affaiblit tandis que celle de la seconde augmente. Les matériaux présentent donc, quelle que soit leur composition, des domaines riches en réseau OFHDA et d'autres riches en PEEK-S, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par SAXS.

Enfin, ces semi-RIP OFHDA/PEEK-S présentant une morphologie de phases hydrophile/hydrophobe continues restent difficilement manipulables du fait de leur rigidité et leur fragilité lorsqu'elles sont sèches. Humides, elles le sont moins. Cependant, au cours de la vie d'une pile, les membranes peuvent être amenées à rester en circuit ouvert pendant plusieurs heures, ce qui peut provoquer leur déshydratation et donc une augmentation de leur rigidité entraînant une cassure.

IV.3. Sorption d'eau

L'eau contenue dans un matériau hydrophile affecte fortement ses propriétés mécaniques, sa stabilité dimensionnelle et sa conductivité protonique qui est assurée par les groupements acide sulfonique du PEEK-S présents dans les semi-RIP. La capacité des semi-RIP à absorber et maintenir des quantités significatives d'eau devrait donc favoriser la conductivité ionique. Les propriétés de sorption d'eau des semi-RIP de différentes proportions ont donc été étudiées en phases vapeur et liquide, et elles ont été comparées à celles d'une membrane de PEEK-S linéaire et du réseau simple fluoré OFHDA. Ces mesures ont été réalisées à 25°C sur 50mg de matériaux préalablement séchés.

IV.3.a. Gonflement en phase liquide

Les cinétique de gonflement des semi-RIP OFHDA/PEEK-S ont été mesurées dans l'eau à 70°C en fonction du temps, pour des proportions massiques en PEEK-S variant de 30 à 70% ainsi que pour le réseau fluoré OFHDA et une membrane de PEEK-S sous forme acide (Figure II - 27).

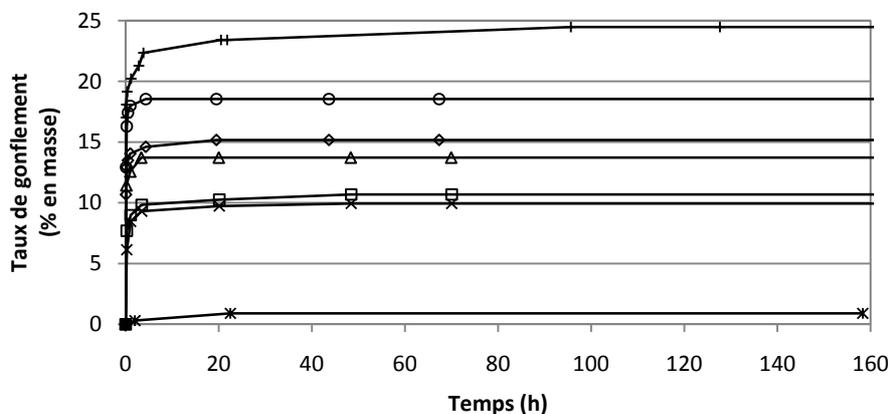


Figure II - 27 : Cinétique de gonflement dans l'eau à 70°C (*) du réseau simple OFHDA, (+) du PEEK-S et de semi-RIP OFHDA/PEEK-S de différentes proportions massiques en PEEK-S : (x) 30%, (□) 40%, (Δ) 50%, (◇) 60%, (○) 70%

Les taux de gonflement de tous les matériaux sont pris au niveau du plateau des différentes courbes de gonflement. Les valeurs sont présentées sur la Figure II - 28 en fonction de la teneur en polyélectrolyte, soit de PEEK-S, au sein du matériau, pour une lecture plus facile.

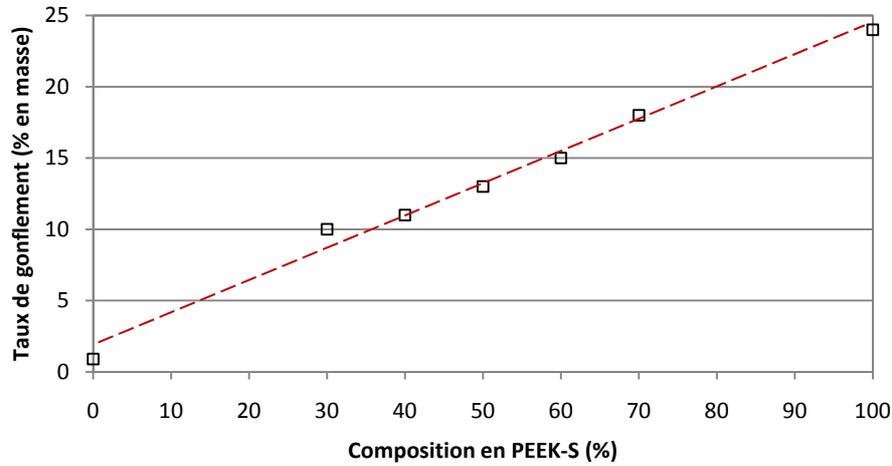


Figure II - 28 : Taux de gonflement dans l'eau à 70°C de semi-RIP OFHDA/PEEK-S en fonction de la proportion en PEEK-S

Le taux de gonflement des semi-RIP augmente linéairement avec la proportion de polyélectrolyte, soit de 10 à 18% en masse pour une proportion massique en PEEK-S augmentant de 30 à 70%. Par ailleurs, le taux de gonflement d'une membrane de PEEK-S linéaire est de 24% en masse, soit légèrement plus élevé que ceux des semi-RIP. Le réseau simple fluoré quant à lui, ne gonfle que de 1%.

De la même manière que dans le paragraphe III.4.a.2., nous avons vérifié que le mode transport dans les semi-RIP OFHDA/PEEK-S était non Fickien ($n = 0,1$) et cela, quelle que soit la proportion en PEEK-S. La valeur de n de ces matériaux tend vers celle du PEEK-S linéaire, soit $n = 0,15$. Les coefficients de diffusion de ces matériaux ont toutefois été déterminés à partir des courbes $\frac{M_t}{M_\infty} = f(\sqrt{t})$. Leur évolution en fonction de la composition des semi-RIP OFHDA/PEEK-S est reportée Figure II - 29.

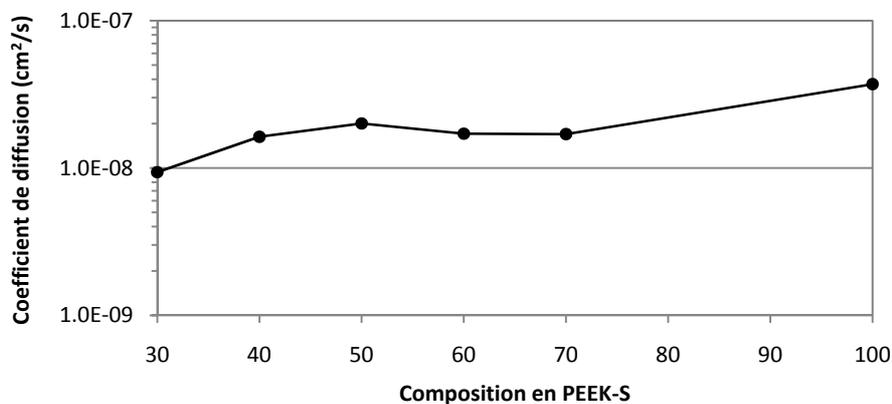


Figure II - 29 : Coefficient de diffusion de semi-RIP OFHDA/PEEK-S en fonction de la proportion en PEEK-S

Les valeurs des coefficients de diffusion de ces semi-RIP sont du même ordre de grandeur que celle du PEEK-S linéaire soit $3,7.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, mesurée dans les mêmes conditions. Ces coefficients de diffusion restent, toutefois, faibles dans ce système.

IV.3.b. Gonflement en phase gaz

Les isothermes de sorption à la vapeur d'eau pour les différents matériaux, réalisées par le LMPB, sont présentées sur la Figure II - 30.

L'isotherme de sorption d'eau du PEEK-S souligne le caractère hydrophile de ce polymère avec une assimilation d'eau proche de la saturation, d'environ 20% en masse, valeur proche de celle mesurée en phase eau liquide. L'isotherme a une forme de sigmoïdale correspondant à un B.E.T. de type II dans la classification de Brunauer-Emmett-Teller. Ce type de courbe est caractéristique du mécanisme de sorption d'eau impliquée dans les ionomères, comme le Nafion® et d'autres polymères sulfonés (copolyimides sulfonés, PEEK sulfoné, polystyrène sulfoné) [48]. La première partie de l'isotherme présentant une forme concave, est généralement associée à l'étape de sorption correspondant à la formation de la sphère d'hydratation principale des groupes acide sulfonique. En effet, les groupes ioniques agissent comme des sites de Langmuir. La deuxième partie de l'isotherme de forme convexe, traduit la formation de gouttes d'eau autour des premières molécules d'eau en interaction avec les groupements sulfonique.

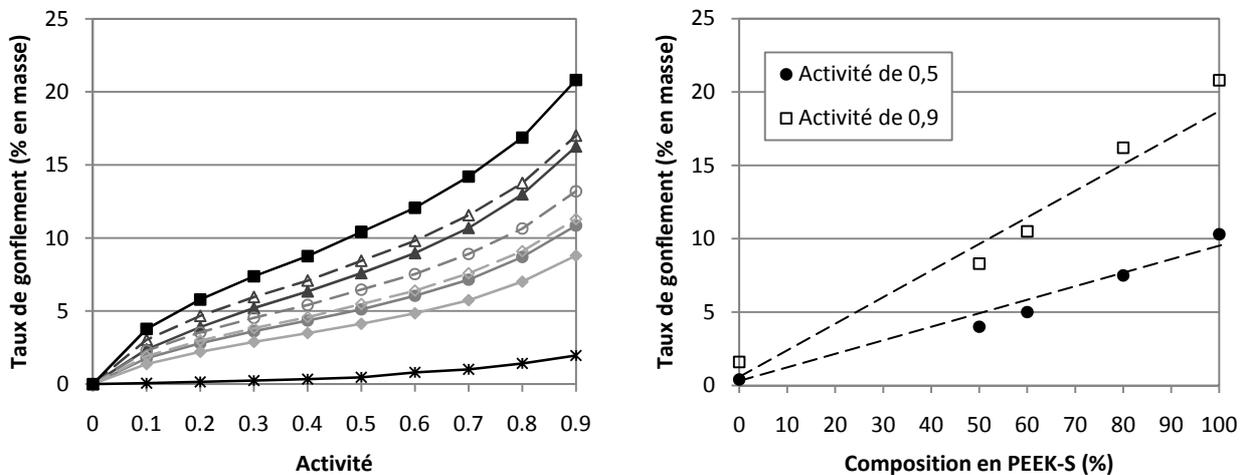


Figure II - 30 : Comparaison des isothermes de sorption à la vapeur d'eau obtenues (symbole plein) expérimentalement et (symbole vide) par la loi d'additivité (théorie) à 25°C pour des semi-RIP OFHDA/PEEK-S de compositions en PEEK-S de (\diamond) 50%, (\circ) 60% et (Δ) 80%, pour le PEEK-S (\square) et le réseau simple OFHDA ($*$)

En revanche, l'isotherme de sorption du réseau simple OFHDA (Figure II - 30) est linéaire. Ce type de courbe de sorption correspond à un type d'isotherme B.E.T. de type III. Les premières molécules d'eau sorbées sont aléatoirement dispersées dans le polymère. Les faibles interactions développées entre le polymère et l'eau, associées à la faible capacité de gonflement de ce réseau en raison de sa réticulation et de sa nature fluorée, limitent fortement l'assimilation d'eau dans ce matériau.

Pour l'ensemble des membranes semi-RIP, une courbe sigmoïdale est obtenue correspondant à une isotherme B.E.T. de type II. Comme attendu, le niveau de sorption d'eau augmente avec la proportion de PEEK-S. Les mesures expérimentales de sorption d'eau ont été comparées, pour chaque semi-RIP, à celles calculées à partir de l'additivité de la capacité de sorption de la phase sulfonée, d'une part, et la phase non-sulfonée, d'autre part. Indépendamment de la composition des semi-RIP, le gain en masse d'eau mesuré est toujours inférieur aux valeurs calculées. Ces résultats prouvent que quelques domaines de phase riche en PEEK-S ne sont pas accessibles à l'eau. De plus, les courbes de sorption étant proches des courbes théoriques, elles confirment la structure établie par les analyses structurales et morphologiques précédentes : ces matériaux biphasiques sont composés d'une phase riche en PEEK-S et d'une phase riche en réseau OFHDA, respectivement, toutes deux continues au sein des matériaux.

IV.4. Conductivité protonique

La conductivité protonique des semi-RIP OFHDA/PEEK-S a été mesurée à 18°C (Figure II - 31). Elle augmente légèrement de 5.10^{-4} à $1,5.10^{-3}$ S.cm⁻¹ quand la teneur en polyélectrolyte passe de 30 à 70% en masse (soit une CEI théorique variant de 0,42 à 0,98 mmol.g⁻¹). Le fait que les semi-RIP soient conducteurs protoniques et que la conductivité augmente légèrement avec la teneur en PEEK-S confirme que le PEEK-S forme bien une phase continue au sein du matériau. En effet, dans le cas contraire, les semi-RIP auraient des taux de gonflement égaux à celui du réseau simple fluoré et une conductivité beaucoup plus faible. Toutefois, ces semi-RIP ont une conductivité quatre fois plus faible en moyenne que celle d'une membrane de PEEK-S linéaire ($\sigma \approx 6,5.10^{-3}$ S.cm⁻¹). Ce résultat met en évidence l'influence du réseau partenaire hydrophobe sur la mobilité des protons dans le matériau et donc sur les phénomènes de diffusion de l'eau.

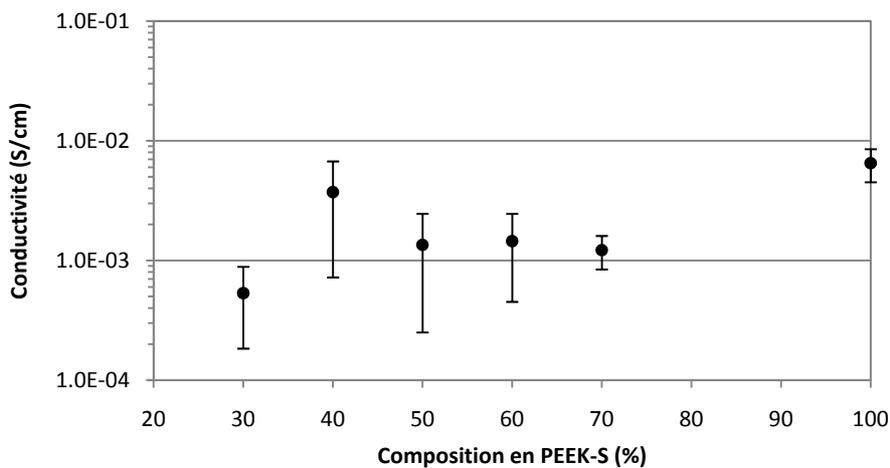


Figure II - 31 : Conductivité à 18°C de semi-RIP OFHDA/PEEK-S en fonction de la proportion en PEEK-S

D'autre part, dans les mêmes conditions de mesure, la conductivité du Nafion® 117 est de $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, soit 10 fois plus importante que celles des semi-RIP OFHDA/PEEK-S quelle que soit leur CEI. Enfin, des cycles de déshydratation/hydratation ont également été réalisés sur les semi-RIP OFHDA/PEEK-S et ont montré que ces matériaux conservaient toujours une conductivité protonique équivalente ($\sigma \approx 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$), ce qui n'était pas le cas pour les semi-RIP formé avec un réseau fluoré époxy-amine.

IV.5. Stabilité thermique et chimique

IV.5.a. Stabilité thermique

La stabilité thermique des membranes semi-RIP OFHDA/PEEK-S a été évaluée par ATG, sous atmosphère d'air synthétique, afin de déterminer leur domaine de stabilité thermique pour leur fonctionnement en pile.

Les thermogrammes montrent que le réseau simple OFHDA est stable jusqu'à 385°C (température à 5% de perte de masse), tandis que la membrane de PEEK-S ne l'est que jusqu'à 270°C. Cette dernière se décompose en deux étapes (Figure II - 32). La première, détectée à partir de 270°C, traduit la perte des groupements acide sulfonique, et la seconde, à partir de 450°C, correspond à la dégradation de la chaîne carbonée. La légère perte de masse visible autour de 100°C sur les thermogrammes montre la présence de 6% d'eau et de DMAc dans la membrane de PEEK-S linéaire, qui n'a pu être totalement éliminée et qui provient de l'étape d'échange du cation.

La température de dégradation thermique du réseau fluoré OFHDA étant comprise entre les deux étapes de dégradation du PEEK-S, la stabilité thermique des semi-RIP OFHDA/PEEK-S est régie par le polyélectrolyte. Les semi-RIP présentent la même stabilité thermique et ne se dégradent qu'à partir de 270°C. Cette dégradation s'effectue en trois étapes, la première étant liée à la désulfonation du PEEK-S, la deuxième à la dégradation de la chaîne carbonée du réseau OFHDA [49] et la troisième à la dégradation de la chaîne carbonée du polyélectrolyte. Comme pour le PEEK-S, la présence dans ces matériaux de 4% d'eau provenant de l'étape d'échange du cation et de DMAc est également détectée sur ces thermogrammes.

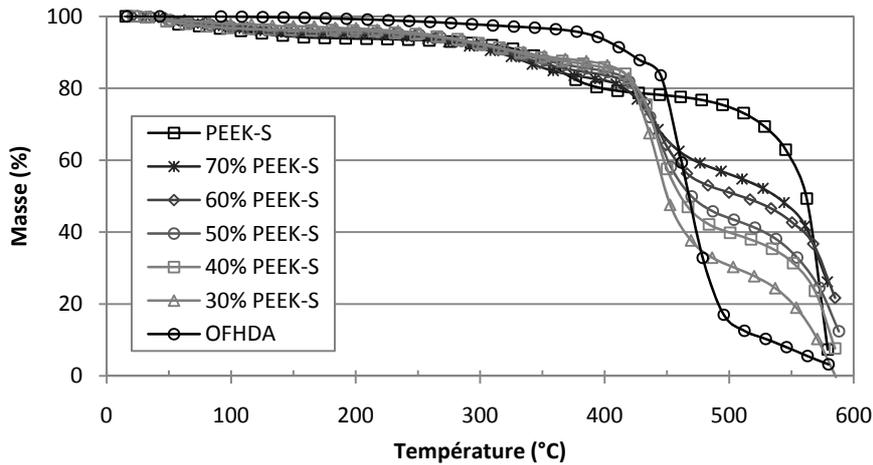


Figure II - 32 : Thermogrammes enregistrés par ATG des semi-RIP OFHDA/PEEK-S en fonction de leur composition en PEEK-S – Sous air synthétique – Vitesse de chauffe = 20°C/min

IV.5.b. Stabilité en milieu oxydant

La stabilité chimique des matériaux a été évaluée dans une solution oxydante de Fenton, à la température de 70°C. Le suivi est réalisé en mesurant la masse de l'échantillon (préalablement gonflé d'eau) en fonction du temps (Figure II - 33).

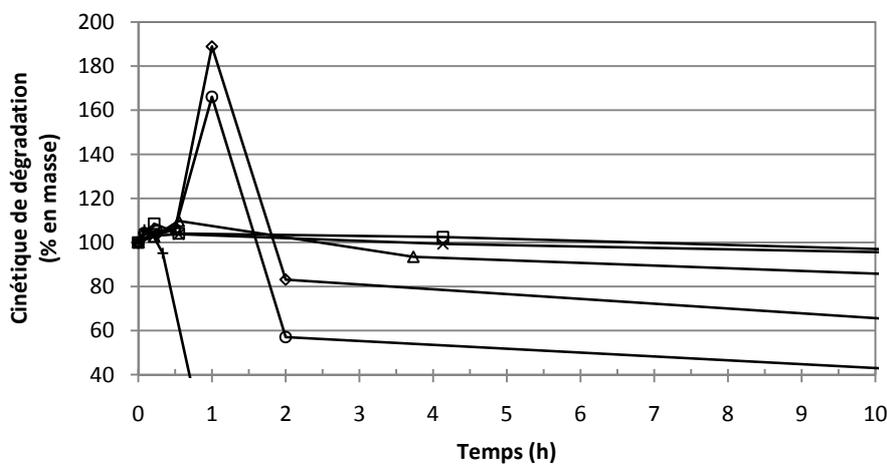


Figure II - 33 : Cinétiques de dégradation réalisées à 70°C dans une solution de Fenton, (+) du PEEK-S et de semi-RIP OFHDA/PEEK-S de différentes proportions massiques en PEEK-S : (x) 30%, (□) 40%, (Δ) 50%, (◇) 60%, (○) 70%

Au début des cinétiques de perte de masse, un gonflement du matériau est observé. Cette augmentation de la masse des matériaux traduit le début de la dégradation des chaînes et des nœuds de réticulation du réseau entraînant ainsi l'augmentation de sa capacité de gonflement avant de perdre en masse. La stabilité chimique d'un matériau est le temps pendant lequel sa masse est strictement supérieure à 99% de sa masse de départ. Les valeurs des stabilités chimiques des membranes semi-RIP OFHDA/PEEK-S dont la proportion massique en PEEK-S varie de 30 à 70%, sont regroupées sur la Figure II - 34 avec celle d'une membrane de PEEK-S.

Le réseau fluoré OFHDA ne gonflant quasiment pas en solution aqueuse, il ne se dégrade qu'après 97h dans cette solution oxydante. La membrane de PEEK-S, par contre, ayant un gonflement environ vingt fois supérieur à celui du réseau OFHDA, se dégrade après seulement 15min d'immersion dans la solution de Fenton. La résistance chimique des semi-RIP est intermédiaire à celles des deux partenaires qui les composent. Les membranes semi-RIP OFHDA/PEEK-S présentent, en effet, une stabilité comprise entre 1,6 et 2h pour des compositions massiques en PEEK-S de 30 à 70%. Cette stabilité, apportée par la présence du réseau fluoré OFHDA, est 8 fois plus élevée que celle d'une membrane de PEEK-S. Ces résultats montrent tout l'intérêt d'une architecture de type réseaux semi-interpénétrés de polymères.

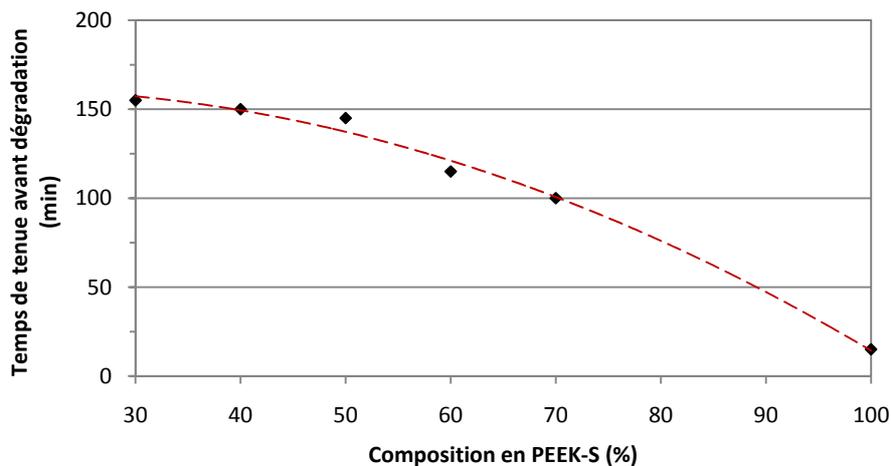


Figure II - 34 : Stabilité chimique des semi-RIP OFHDA/PEEK-S dans une solution de Fenton à 70°C en fonction de leur composition en PEEK-S

La stabilité chimique des semi-RIP OFHDA/PEEK-S est comparable ou plus faible que celle des semi-RIP décrits dans la littérature, comme les semi-RIP PVA/PAMPS/PVP [50] ou les semi-RIP PVA/PAMPS/PEGDCE [51]. Cependant, les conditions dans lesquelles nous avons réalisé nos mesures sont beaucoup plus agressives : en effet, elles sont réalisées à 70°C, alors que dans la littérature, la température ordinairement utilisée est la température ambiante ou 60°C. De plus, la concentration de la solution oxydante affecte la mesure de la stabilité : si elle est de 3% en H₂O₂/2 ppm FeSO₄, la stabilité des membranes PVA/PAMPS/PEGDCE et PVA/PAMPS/PVP sont de 2 - 3h et de 50h respectivement à 60°C. Dans le cas de la membrane PVA/PAMPS/PVP, si la concentration est augmentée à 10% en H₂O₂/2 ppm FeSO₄, elle n'est plus stable. La solution de Fenton utilisée dans notre étude est de 30%, soit une concentration beaucoup plus élevée que ce qui est décrit dans la littérature, ce qui peut expliquer nos performances plus faibles. Nous avons choisi ces conditions afin de se placer lors de nos études dans un milieu plus oxydant que celui d'une pile à combustible.

IV.6. Test en pile

Au vu des études précédentes, seules les membranes les plus performantes ont été testées en pile, soit les semi-RIP OFHDA/PEEK-S de composition en polyélectrolyte compris entre 50 et 70% en masse (CEI comprise entre 0,70 à 0,98 mmol.g⁻¹).

Les montages Electrode/Membrane/Electrode (EME) de tailles 5 cm² ont été réalisés sur les membranes semi-RIP de tailles 5 cm² et aussi, pour comparaison sur le Nafion[®] 117, et testés dans une cellule PEMFC. L'assemblage électrode/membrane est monté en plaquant directement la membrane entre les deux électrodes à gaz. L'ensemble est serré à 1,5 Nm à l'aide d'un tournevis manométrique. Les gaz (H₂, air) sont hydratés avant d'entrer dans la cellule.

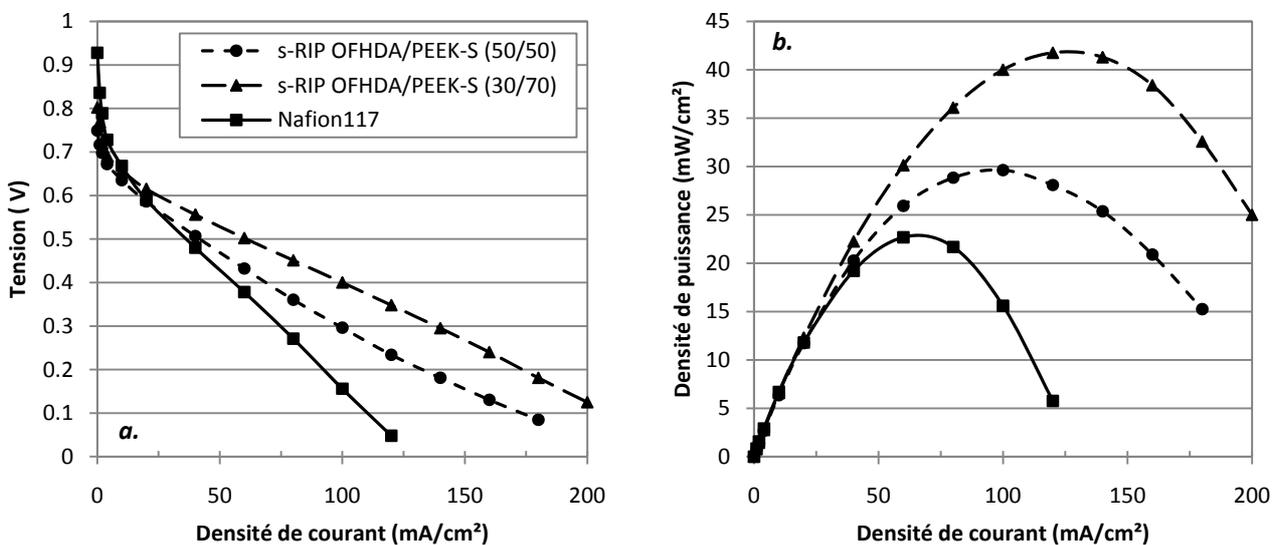


Figure II - 35 : Courbes de (a) polarisation et de (b) fonctionnement de membranes semi-RIP OFHDA/PEEK-S pour des compositions en polyélectrolyte de 50 et 70% en masse à 20°C

La tension de circuit ouvert (OCV) est de l'ordre de 0,8V quelle que soit la composition du semi-RIP OFHDA/PEEK-S, alors que celle du Nafion est de l'ordre de 0,92V (Figure II - 35a). Ces valeurs assez élevées indiquent que la perméabilité de ces membranes à l'hydrogène est faible, bien que celle du Nafion[®] reste meilleure. En revanche, les courbes de polarisation des membranes semi-RIP montrent une meilleure performance que le Nafion[®] en pile dans les mêmes conditions de montage.

Les valeurs de CEI des membranes semi-RIP varient de 0,70 à 0,98 mmol.g⁻¹ avec des proportions massiques en PEEK-S allant de 50 à 70% alors que celle du Nafion[®] est de 0,92 mmol.g⁻¹. La Figure II - 35b montre que la densité de puissance du Nafion[®] est plus faible que celles des membranes semi-RIP OFHDA/PEEK-S. De plus, la densité de puissance des membranes semi-RIP passe de 30 à 42mW/cm² quand la proportion massique augmente de 50 à 70% en PEEK-S. Ces résultats s'expliquent par une meilleure interface entre

l'électrode et les membranes semi-RIP utilisée qu'avec le Nafion[®]. Cependant, ils sont très encourageants pour la suite du projet.

V. Développement de membranes de faible épaisseur

Dans le cadre du projet, le matériau polyélectrolyte solide doit avoir une faible épaisseur pour limiter sa résistance interne, idéalement inférieure à 50 μm . Il a donc fallu modifier le mode de synthèse précédent et vérifier que les membranes présentaient les mêmes caractéristiques avant de transférer le protocole à nos partenaires (CEA et Eras Labo).

En moule fermé, l'épaisseur du joint de téflon utilisée est de 250 μm . Dans un premier temps, celle-ci a donc été réduite afin d'obtenir des membranes plus fines (< 100 μm). Cependant, en sortie de synthèse, les matériaux ne peuvent être démoulés, ils se déchirent du fait de leur fragilité. Réaliser la synthèse en moule ouvert est alors une solution choisie pour réduire l'épaisseur des membranes. Le milieu réactionnel est alors étalé sur une plaque de verre avec un tire film d'épaisseur inférieure à 120 μm . Dans ce cas, la synthèse ne peut pas être amorcée par voie thermique, car les précurseurs du réseau fluoré sont très volatils. Un amorçage par voie photochimique a donc été utilisé pour réticuler rapidement le diacrylate fluoré à la surface de la solution limitant ainsi son évaporation.

La synthèse se faisant sous air, cela peut poser des problèmes pour la polymérisation radicalaire qui peut être inhibée par l'oxygène. De plus, en moule ouvert, le solvant peut s'évaporer en cours de réaction. Nous avons donc vérifié que des semi-RIP OFHDA/PEEK-S plus fins et tout aussi conducteurs que ceux réalisés par un amorçage thermique pouvaient être obtenus.

V.1. Synthèse semi RIP OFHDA/PEEK-S par un amorçage photochimique

V.1.a. Mode opératoire

Le mélange réactionnel menant à des semi-RIP OFHDA/PEEK-S synthétisés par voie photochimique est réalisé de la même manière que celui présenté partie II.1.b. à la différence que l'amorceur thermique, l'AIBN, est remplacé par un amorceur photochimique, la benzoïne méthyl éther (BME). Ensuite, le mélange est étalé sur plaque de verre à l'aide d'un tire film de 120 μm et irradié sous UV (Primarc UV Technology, *Minicure*). Le matériau récupéré étant quasiment dépourvu de solvant, il est directement immergé dans une solution d'acide chlorhydrique à 1M pendant 1h pour effectuer l'échange K^+/H^+ . La fin du traitement reste inchangée par rapport à celui effectué précédemment. Les films obtenus ont des épaisseurs de l'ordre de 100 μm .

V.1.b. Optimisation de la synthèse

Afin d'établir la proportion de photoamorceur et le temps d'irradiation nécessaires pour l'élaboration de semi-RIP par photopolymérisation, une étude a été réalisée en faisant varier ces deux paramètres. Les échantillons obtenus ont été extraits au dichlorométhane, afin de s'assurer que le réseau fluoré est correctement réticulé.

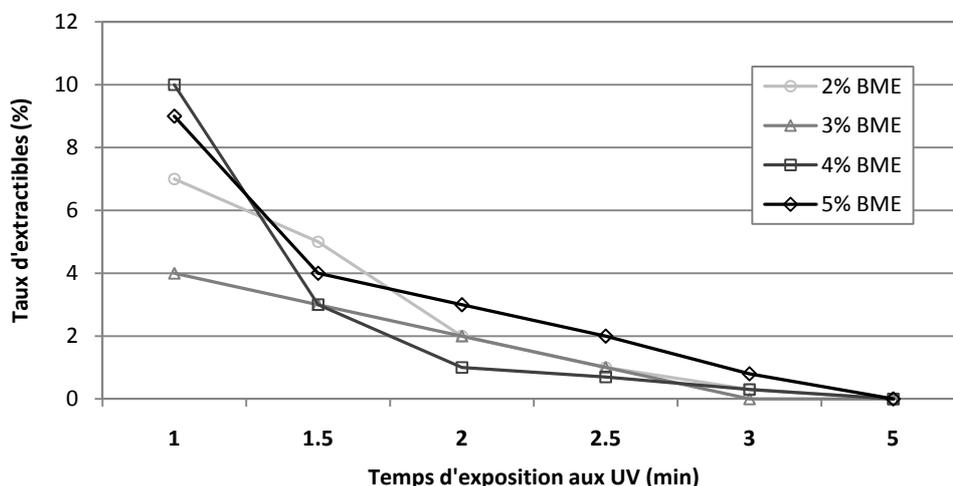


Figure II - 36 : Taux d'extractibles des semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) en fonction du pourcentage massique de photoamorceur par rapport au monomère introduit et du temps d'irradiation

Les résultats présentés sur la Figure II - 36 montrent que, pour un temps d'irradiation donné, la quantité de photoamorceur introduite dans le mélange réactionnel a peu d'influence sur les taux d'extractibles de ces semi-RIP OFHDA/PEEK-S si le temps d'irradiation est supérieur à 1,5 min. La proportion en photoamorceur a donc été fixée à 2% pour limiter la quantité résiduelle de photoamorceur dans le matériau. Par contre, pour un pourcentage de photoamorceur fixe, les taux d'extractibles diminuent de 7 à 1% avec l'augmentation du temps d'irradiation, soit de 1 à 3min. Par conséquent, pour avoir un semi-RIP OFHDA/PEEK-S correctement réticulé, le temps d'irradiation doit être au minimum de 3min.

Par la suite, les synthèses de semi-RIP par photopolymérisation ont été réalisées avec 2% de benzoïne méthyl éther avec une durée d'irradiation fixée à 3 min.

V.2. Caractérisations des membranes

V.2.a. Extraction solide/liquide

Dans ces conditions, le réseau fluoré dans le semi-RIP est correctement réticulé comme le prouvent les faibles taux d'extractibles mesurés sur les différents matériaux (Tableau II - 7). En effet, les taux

d'extractibles mesurés avec du dichlorométhane sont inférieurs à 2% pour l'ensemble des semi-RIP dont la composition en polyélectrolyte varie de 50 à 70% en masse.

Tableau II - 7 : Taux d'extractibles mesurés après extraction au dichlorométhane et au DMF de réseaux semi-interpénétrés de polymères photopolymérisés

OFHDA/PEEK-S	Fraction soluble (%)		% massique de DMAc déduit par ATG
	Dichlorométhane	DMF	
100/0	2	-	5
50/50	1	52	4
40/60	2	62	4
30/70	1	71	5
0/100	-	100	4

De plus, les taux d'extractibles mesurés avec du DMF sont quasiment identiques à la proportion introduite de polyélectrolyte pour la synthèse. La somme des pourcentages d'extraction des précurseurs du réseau fluoré solubles dans le DMF et du solvant résiduel (DMAc), additionnée au taux de PEEK-S, recouvre les valeurs des fractions solubles. L'analyse RMN ^1H montre que le PEEK-S a bien été extrait des semi-RIP donc que cette architecture est bien conservée.

A la fin des extractions réalisées dans le DMF, un matériau est récupéré. Celui-ci correspond au réseau fluoré du semi RIP, ce qui signifie, comme dans le cas précédent, que le réseau OFHDA forme toujours une phase continue dans le matériau.

V.2.b. Conductivité protonique et taux de gonflement dans l'eau

Des mesures de conductivité ont été effectuées sur les différentes compositions de semi-RIP OFHDA/PEEK-S photopolymérisés (Figure II - 37). Elles sont de l'ordre de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ quelle que soit la composition en PEEK-S du matériau semi-RIP. Nous retrouvons donc les mêmes valeurs de conductivité que celles obtenues précédemment.

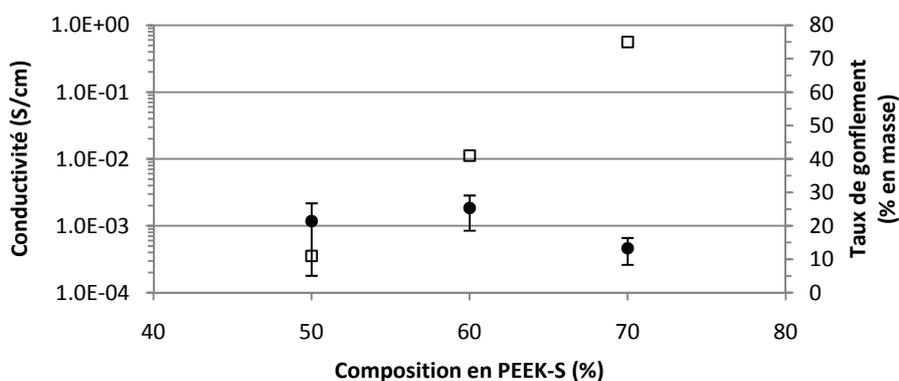


Figure II - 37 : (●) Conductivité et (□) taux de gonflement dans l'eau à 70°C de semi-RIP OFHDA/PEEK-S en fonction de la proportion en polyélectrolyte

Le gonflement de ces semi-RIP, dans l'eau à 70°C, augmente linéairement de 10 à 75% quand la proportion en PEEK-S augmente de 50 à 70% alors que la conductivité protonique reste quasiment constante. Notons que ces semi-RIP gonflent plus que les semi-RIP correspondants synthétisés en moule fermé. Il est donc possible que la phase polyelectrolyte soit mieux répartie dans le matériau et que tous les domaines riches en PEEK-S soient dans ce cas accessibles à l'eau.

Enfin, les semi-RIP OFHDA/PEEK-S synthétisés, étant conducteurs protoniques, ils présentent donc également une phase continue de PEEK-S. Il y a donc co-continuité des phases hydrophile/hydrophobe dans ces matériaux.

V.2.c. Morphologie

La morphologie de surface de ces matériaux a également été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) sur une membrane semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) (mesure réalisée au SPrAM).

De façon prévisible, la structure d'une membrane réalisée par voie photochimique est semblable à celle d'une membrane faite par amorçage thermique. Sur la Figure II - 38, des agrégats dispersés dans une seconde phase continue sont visibles.

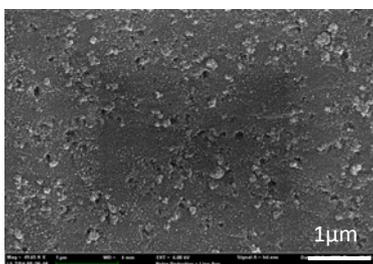


Figure II - 38 : Micrographie MEB de la section cryofracturée du semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) photopolymérisé 3min à un agrandissement x50K

V.2.d. Stabilité chimique et thermique

La stabilité thermique de ces semi-RIP a été étudiée par analyse thermogravimétrique (Figure II - 39a). Comme pour les membranes OFHDA/PEEK-S synthétisées par amorçage thermique, leur stabilité est identique et ils ne se dégradent pas avant 260°C. Cette température est celle à laquelle le PEEK-S perd ses groupements acide sulfonique (SO_3H), qui sont donc le facteur limitant de la stabilité thermique.

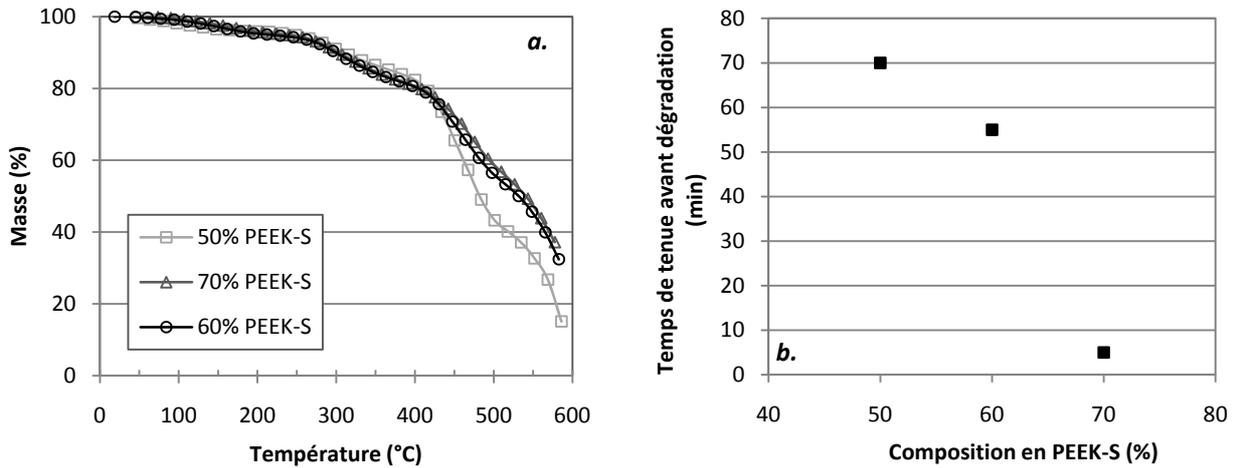


Figure II - 39 : (a) Stabilité thermique évaluée par ATG - Sous air synthétique – vitesse de chauffe = 20°C/min et (b) stabilité chimique dans une solution de Fenton à 70°C de membranes semi-RIP OFHDA/PEEK-S en fonction de la composition en PEEK-S

D'autre part, la stabilité chimique de ces matériaux chute avec leur enrichissement en PEEK-S (Figure II - 39b). Le temps pendant lequel le semi-RIP a une masse supérieure ou égale à sa masse initiale, est de 70min, 55min et 5min lorsque sa composition en PEEK-S est respectivement de 50, 60 et 70% en masse. La faible stabilité chimique des semi-RIP OFHDA/PEEK-S s'explique par des taux de gonflement plus élevés. Cependant, leur stabilité thermique reste suffisante pour le bon fonctionnement d'une pile à combustible. En revanche, leur fragilité et leur dureté ne permet de les manipuler aisément et est une contrainte pour qu'elles soient testées en pile.

V.3. Conclusion

Les semi-RIP dans lesquels la réticulation du monomère fluoré est amorcée par voie photochimique ont montré une morphologie identique à celles réalisées par amorçage thermique, soit des matériaux ayant une co-continuité des phases hydrophile/hydrophobe. Leurs conductivités protoniques sont du même ordre de grandeur ($10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) et leur stabilité thermique est identique soit 270°C, température de désulfonation du polyélectrolyte. Par contre, les matériaux réalisés par voie photochimique ont des taux de gonflement deux à trois fois plus élevés ce qui conduit à une résistance chimique plus faible (deux à vingt fois en fonction de la composition en PEEK-S). Cependant, les matériaux réalisés par voie photochimique sont plus fins que ceux synthétisés par amorçage thermique (>150 μm). Dans cette partie, les matériaux réalisés ont une épaisseur de 100 μm mais elle a pu être réduite par nos partenaires jusqu'à 40 μm .

VI. Conclusion

Ce chapitre a permis, dans un premier temps, de montrer la faisabilité de matériaux ayant une architecture de type réseaux semi-interpénétrés de polymères (semi-RIP) en associant un réseau fluoré hydrophobe à un polyélectrolyte linéaire, le PEEK-S. Les semi-RIP à base de deux réseaux simples fluorés, le DFODDE et l'OFHDA, ont des propriétés très différentes.

Les membranes semi-RIP DFODDE/PEEK-S bien qu'ayant un aspect proche du Nafion[®] et des propriétés intéressantes comme la flexibilité, une conductivité protonique de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, un faible gonflement à 70°C n'ont pas été testées comme membrane en pile à combustible. En effet, leur incapacité à se réhydrater est un inconvénient majeur ; et le développement de ces membranes a donc été stoppé. En revanche, les semi-RIP OFHDA/PEEK-S peuvent subir ces cycles sans conséquences sur leurs propriétés. Ils ont donc fait l'objet d'études beaucoup plus approfondies. Ainsi, une étude a été réalisée sur une membrane semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) montrant l'influence du temps d'évaporation du solvant avant l'acidification de la membrane sur ses propriétés. Cette étude a permis de définir les conditions optimales de réalisation des membranes afin que leurs propriétés correspondent au mieux aux critères établis (épaisseur, gonflement, conductivité protonique, ...). Cette étude a été complétée par la détermination du mode de transport de l'eau de ce matériau, qui s'est révélé être non Fickien, impliquant une diffusion anisotrope de l'eau ; ainsi que celle des coefficients de diffusion en fonction des temps de séchage de la membrane. Ceux-ci diminuant avec l'évaporation du solvant montrent un changement de structure lorsque la membrane sèche.

Une série de membranes semi-RIP OFHDA/PEEK-S dont la composition massique varie de 30 à 70% en PEEK-S, a été synthétisée. Ces matériaux ont été caractérisés et les membranes de plus fortes proportions en PEEK-S (50 à 70% en masse) ont été testées en pile. Dans les mêmes conditions de mesure, ces membranes ont de meilleures performances que le Nafion[®] 117.

Enfin, les membranes à base de réseau OFHDA ont vu leur épaisseur réduite en remplaçant l'amorçage thermique par un amorçage photochimique, tout en ayant des propriétés semblables.

Références

- ¹ J. Schmeisser, S. Holdcroft, S. Fraser, J. Yu, T. Ngo, G. McLean, *Chemical Materials*, 17 (2005) 387-394
- ² N.Y. Arnett, W.L. Harrison, A.S. Badami, A. Roy, O. Lane, F. Cromer, L. Dong, J.E. McGrath, *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 20-29
- ³ A.M. Atta, K.-F. Arndt, *Journal of Polymer Research*, 12 (2005) 77-88
- ⁴ Y. B. Dali, B. Tewfik, M. Ulrich, *Macromolecular Symposia*, 273 (2008) 66-72
- ⁵ P. Verge, F. Vidal, P.H. Aubert, L. Beouch, F. Tran-Van, F. Goubard, D. Teyssié, C. Chevrot, *European Polymer Journal*, 44 (2008) 3864-3870
- ⁶ V.I. Raman, G.R. Palmese, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 241 (2004) 119-125
- ⁷ J.W. Stansbury, S.H. Dickens, *Dental Materials*, 17 (2001) 71-79
- ⁸ J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook* 4th ed. New-York : Wiley: (1999) p II 4
- ⁹ J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke *Polymer handbook*. 4th ed. New-York : Wiley: (1999) p II 368
- ¹⁰ S.M.J. Zaidi, S.D. Mikhailenko, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S. Kaliaguine, *Journal of Membrane Science*, 173 (2000) 17-34
- ¹¹ Y. Luo, R. Huo, X. Jin, F.E. Karasz, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 34 (1995) 229-242
- ¹² J.G. Riess, M.P. Krafft, *Biomaterials*, 19 (1998) 1529-1539
- ¹³ K.C. Lowe, *J. Fluor. Chem.*, 109 (2001) 59-65
- ¹⁴ C.H. Lee, Y.Z. Wang, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 46 (2008) 2262
- ¹⁵ A. Roy, X. Yu, S. Dunn, J. E. McGrath, *Journal of Membrane Science*, 327 (2009) 118-124
- ¹⁶ S. Zhong, C. Liu, H. Na, *Journal of Membrane Science*, 326 (2009) 400-407
- ¹⁷ T. Fu, C. Zhao, S. Zhong, G. Zhang, K. Shao, H. Zhang, J. Wang, H. Na, *Journal of Power Sources*, 165 (2008) 708-716
- ¹⁸ H. Zhang, X. Li, C. Zhao, T. Fu, Y. Shi, H. Na, *Journal Membrane Science*, 308 (2008) 66-74
- ¹⁹ S.-J. Yang, W. Jang, C. Lee, Y. G. Shul, H. Han, *Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics*, 43 (2005) 1455-1464
- ²⁰ Y.S. Kim, M. A. Hickner, L. M. Dong, B. S. Pivovar, J. E. McGrath, *Journal of Membrane Science*, 243 (2004) 317-326
- ²¹ Y.S. Kim, M. A. Hickner, L. M. Dong, B. S. Pivovar, J. E. McGrath, *Polymer*, 44 (2003) 5729-5736
- ²² Y.S. Kim, F. Wang, M. A. Hickner, S. McCartney, Y. T. Hong, W. Harrison, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41 (2003) 2816
- ²³ Bauer B, Jones DJ, Roziere J, Tchicaya L, Alberti G, Casciola M, Massinelli L, Peraio A, Besse S, Ramunni E, J. *New Mater. Electrochem. Syst.*, 3 (2000) 93
- ²⁴ F. Lufano, V. Baglio, P. Staiti, A. S. Arico, V. Antonucci, *Journal of Power Sources*, 179 (2008) 34-41
- ²⁵ K. S. Lee, M.-H. Jeong, J.-P. Lee, J.-S. Lee, *Macromolecules*, 42 (2009) 584
- ²⁶ A. Bozkurt, M. Ise, K. D. Kreuer, W. H. Meyer, G. Wegner, *Solid State Ionics*, 125 (1999) 225-233
- ²⁷ Y.-S. Oh, H.-J. Lee, M. Yoo, H.-J. kim, J. Han, T.-H. Kim., *Journal of Membrane Science*, 323 (2008) 309-315
- ²⁸ A.K. Sahu, G. Selvarani, S.D. Bhat, S. Pitchumani, P. Sridhar, A.K. Shukla, N. Narayanan, A. Banerjee, N. Chandrakumar, *Journal of Membrane Science*, 319 (2008) 298-305
- ²⁹ K. Matsumoto, T. Higashihara, M. Ueda. *Macromolecules*, 42 (2009) 1161
- ³⁰ Z. Bai, J. A. Shumaker, M. D. Houtz, P. A. Mirau, T. D. Dang, *Polymer*, 50 (2009) 1463-1469

- ³¹ S. Lee, W. Jang, S. Choi, K. Tharanikkarasu, Y. Shul, H. Han, *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (2007) 2965-2972
- ³² K. Huraux, T. Narita, C. Frétiigny, Lequeux F. *Macromolecules*, 40 (2007) 8336
- ³³ E. Kumacheva, L. Li, M. A. Winnik, D. M. Shinozaki, P. C. Cheng, *Langmuir*, 13 (1997) 2483
- ³⁴ L. Li, S. Sosnowski, C. E. Chaffey, S. T. Balke, M. A. Winnik, *Langmuir*, 10 (1994) 2495
- ³⁵ K. E. Strawhecker, S. K. Kumar, J. F. Douglas, A. Karim, *Macromolecules*, 34 (2001) 4669
- ³⁶ Y. H. Kwon, S.C. Kim, S.-Y. Lee, *Macromolecules*, 42 (2009) 5244
- ³⁷ J. R. Martin, R. J. Gardner, *Polym. Eng. Sci.*, 21 (1981) 557-565
- ³⁸ B. F. Blumentritt, *Polym. Eng. Sci.*, 18 (1978) 1216-1219
- ³⁹ R. Buchhold, A. Nakladal, G. Gerlach, K. Sahre, M. Müller, K.J. Eichhorn, M. Herold, G. Gauglitz, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 4012-4018
- ⁴⁰ J.H. Jou, R. Huang, P.T. Huang, W.P. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43 (1991) 857-875
- ⁴¹ A.L. Durier, Thèse : Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères. Ecole Nationale Supérieure d'arts et métiers, Paris (2008)
- ⁴² G. Marque, Thèse : Absorption de l'eau par les polymères. Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques, Toulouse (2009)
- ⁴³ T. Takamatsu, M. Hashiyama, A. Eisenberg, *Journal of Applied Polymer Science*, 24 (1979) 2199
- ⁴⁴ P.L. Ritger, N.A. Peppas, *Journal of Controlled Release*, 5 (1987) 23-36
- ⁴⁵ L. Chikh, V. Delhorbe, O. Fichet, *Journal of Membrane Science*, 368 (2011) 1-17
- ⁴⁶ G. Gebel, O. Diat, *Fuel Cells*, 5 (2005) 261-276
- ⁴⁷ G. Porod, *Colloid Polym. Sci.*, 124 (1951) 83
- ⁴⁸ F. Piroux, E. Espuche, R. Mercier, M. Pinéri, *Journal of Membrane Science* 223 (2003) 127-139
- ⁴⁹ V. Castelvetro, M. Raihane, S. Bianchi, S. Atlas, I. Bonaduce, *Polymer Degradation and Stability*, 96 (2011) 204-211
- ⁵⁰ J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Polymer*, 46 (2005) 10809-10816
- ⁵¹ J. Qiao, T. Okada, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (2006) A379-A381

Chapitre III :
Membranes à architecture réseaux
interpénétrés de polymères

I. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous nous sommes attachés à la conception et l'élaboration de réseaux interpénétrés de polymères (RIP), c'est-à-dire des matériaux dans lesquels les deux polymères associés sont réticulés. Les avantages des RIP par rapport aux semi-RIP devraient être :

- d'éviter toute élution du polyélectrolyte linéaire hors de la membrane pendant son fonctionnement puisqu'un polymère réticulé est insoluble dans tout solvant. Notons que ce phénomène n'a pas été observé dans les semi-RIP que nous avons étudiés dans le chapitre précédent.
- de réduire le gonflement de la membrane puisque la réticulation du polyélectrolyte devrait le limiter, et donc augmenter la stabilité chimique des matériaux.
- d'obtenir des tailles de domaines de phase plus petits et donc une morphologie plus proche de celle du Nafion®.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre bibliographique, peu de membranes pour piles à combustible ont été élaborées à partir d'une architecture RIP. Dans un cas, les RIP ont été élaborés en imprégnant un support poreux réticulé de monomères ensuite polymérisés/réticulés au sein de ce support [1]. Dans un second cas, des membranes RIP ont été réalisées selon une synthèse in-situ : un réseau polyélectrolyte de poly(AMPS-co-HEMA) est alors associé à du PVA réticulé [2]. Les deux polymères sont donc hydrophiles. Ainsi aucune synthèse de membrane, pour l'application pile à combustible, associant un réseau fluoré et un réseau polyélectrolyte selon une synthèse in-situ n'a, à notre connaissance, été réalisée.

Deux séries de RIP contenant un réseau fluoré ont été élaborées et caractérisées. Dans un cas, un réseau fluoré a été associé à un réseau à base de PEEK-S utilisé dans l'étude précédente, dans l'autre, un autre réseau fluoré a été associé à un réseau d'AMPS, composé commercial. La synthèse et la caractérisation de ces différents matériaux sont maintenant décrites.

II. Réseaux interpénétrés de polymères (RIP) à base de PEEK-S

Les semi-RIP à base de PEEK-S linéaire, décrits dans le chapitre précédent, présentent des propriétés intéressantes pour l'application pile à combustible. Cependant, ces matériaux ont une faible stabilité en milieu oxydant tel que la solution de Fenton. La stabilité peut être améliorée en diminuant le taux de gonflement de la membrane. La réticulation de chacun des partenaires peut être une méthode simple et efficace pour diminuer ce gonflement et donc améliorer la stabilité dimensionnelle du matériau résultant. En fonctionnalisant le PEEK-S ou en utilisant des monomères éther éther cétone sulfonés (EEK-S) portant des fonctions réactives, le polyélectrolyte pourrait être réticulé et ainsi, la réalisation de RIP à base de

PEEK-S serait possible. Ces RIP à capacité d'échange ionique élevée, pourraient présenter une meilleure stabilité chimique.

II.1. Synthèse de réseau simple à partir d'un monomère EEK-S fonctionnalisé

Dans un premier temps, le but a été de synthétiser un réseau de PEEK-S à partir d'un monomère « éther éther cétone sulfoné » (EEK-S). Un monomère fonctionnalisé par des amines primaires, le EEK-S-NH₂ (Figure III - 1), nous a donc été fourni par le LMOPS. Caractérisé par une capacité d'échange ionique théorique de 4 mmol.g⁻¹ (masse molaire = 498 g.mol⁻¹), ce monomère est sous forme de sel d'ammonium afin d'être plus soluble dans le DMAc (S = 0,51 g.mL⁻¹). En effet, ce type de composé est très peu soluble, voire pas du tout, dans les solvants organiques tels que le DMAc, lorsqu'il est sous forme de sels alcalins (Li⁺, K⁺, Na⁺) ou protoné.

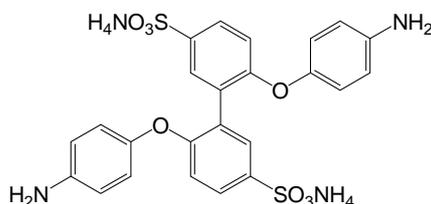


Figure III - 1 : Structure chimique de la diamine sulfonée sous forme de sel d'ammonium (EEK-S-NH₂)

Il est bien connu que la réactivité des amines dépend de leur basicité : les amines aliphatiques sont plus réactives que les amines aromatiques moins nucléophiles. Les réactions sur des amines primaires ou secondaires se font suivant le même mécanisme. Cependant, les groupements amine secondaires étant plus encombrés stériquement que les groupements amine primaires, les constantes de vitesse des réactions des amines primaires et secondaires peuvent être très différentes [3].

Les groupements amine aromatiques peuvent tout de même réagir avec des composés de types époxyde, isocyanate ou dérivés bromés. En effet, des résines époxyde de type diglycidyl éther de bisphénol A (DEGBA) sont en mesure de réagir avec des diamines aromatiques telles que la diaminodiphényl sulfone (DDS) [4], la 4,4'-méthylène bis[2,6-diéthylène aniline] (MDEA) [5] ou la 4,4'-méthylène dianiline (MDA) [6]. Dans ces exemples, des réseaux tridimensionnels sont obtenus pour des temps de réaction compris entre 1 et 6h, à des températures supérieures ou égales à 120°C. Dans le cas de la réaction entre une diamine aromatique et un diisocyanate, la formation du groupement urée est prédominante par rapport à celle du groupement bis-urée car la réaction entre l'urée et un isocyanate est en équilibre avec la bis-urée formée (Figure III - 2).

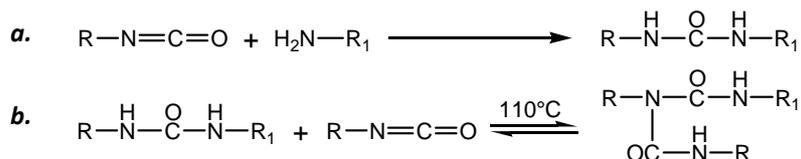


Figure III - 2 : Schémas réactionnels (a) entre une amine primaire et un isocyanate et (b) l'urée et un isocyanate

Cet équilibre est déplacé en faveur de la bis-urée lorsque la température de réaction est bien supérieure à 110°C [7]. Ces températures très élevées peuvent représenter une difficulté pour réaliser un réseau de polymère à partir de ce type de réaction. Des essais de réticulation du précurseur EEK-S-NH₂ ont donc été réalisés à partir de réticulant diisocyanate d'une part, et diépoxyde d'autre part.

II.1.a. Essai de réticulation avec un diépoxyde et un diisocyanate

Deux solutions sont réalisées contenant le EEK-S-NH₂ et son réticulant en proportion stœchiométrique de fonctions réactives (l'amine étant considérée difonctionnelle) dans du DMAc (0,6mL/g de produit). Les composés utilisés sont, d'une part, le 2,2',3,3',4,4',5,5'-octafluoro-1,6-hexane diol diglycidyl éther (OFHDDE) et, d'autre part, le 1,6-hexane diisocyanate (HMDI).

Dans un premier temps, la température de polymérisation/réticulation de la diamine avec l'époxyde et l'isocyanate est déterminée en analysant chaque mélange réactionnel par DSC (Figure III - 3).

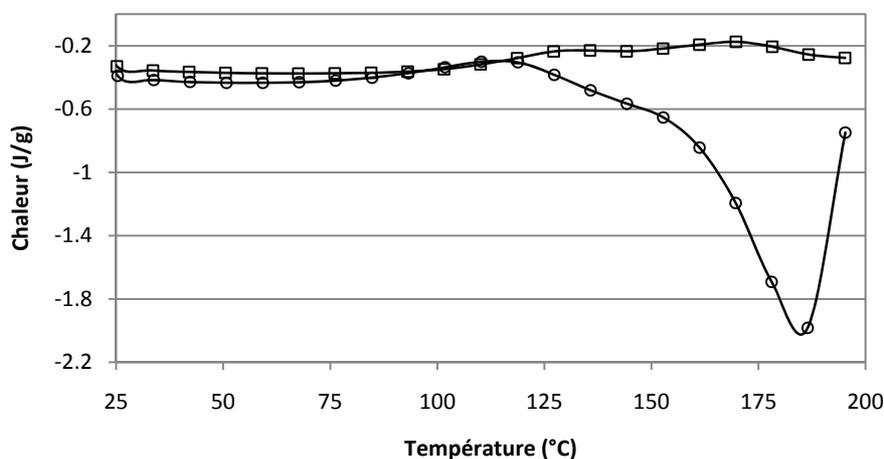


Figure III - 3 : Analyse calorimétrique différentielle de la réactivité du EEK-S-NH₂ avec (□) l'OFHDDE et (○) le HMDI en rapport molaire de fonction 1/2 dans le DMAc – Vitesse de balayage = 10°C/min – 1^{er} balayage

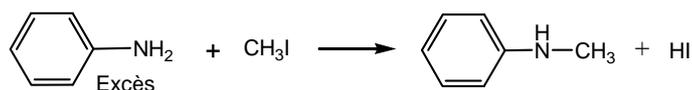
Aucun exotherme net n'est détecté sur le mélange EEK-S-NH₂/OFHDDE lors du premier balayage en température depuis la température ambiante jusqu'à 200°C. Par contre, un léger exotherme de polymérisation, centré à environ 160°C, est observé sur le thermogramme lorsque le réticulant utilisé est le diisocyanate. La présence de cet exotherme montre qu'une réaction a lieu entre les deux composés, la température de polymérisation a donc été fixée à 150°C. Dans le mélange contenant du HMDI, un

endotherme est observé à 185°C, correspondant à l'évaporation du DMAc. Curieusement cet endotherme n'est pas détecté sur le mélange EEK-S-NH₂/OFHDDE.

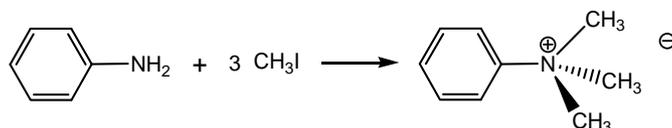
Les deux mélanges réactionnels ont donc été placés à 150°C pendant 20h. Dans les deux cas, un matériau est obtenu. Afin de vérifier que la réticulation était bien effective, les matériaux ont été immergés dans le solvant de synthèse. Après quelques heures, ils se sont solubilisés. Un réseau à base du EEK-S-NH₂ ne peut donc pas être obtenu, dans les conditions utilisées, avec des réticulants de nature époxyde ou isocyanate, certainement du fait de la faible nucléophilie de l'amine primaire aromatique.

II.1.b. Essai de réticulation par des dérivés bromés

Les réactions de polyaddition précédentes ne conduisant pas à la formation d'un réseau de PEEK-S-NH₂, nous avons envisagé une réticulation par une réaction de type SN₂ entre l'amine du EEK-S-NH₂ et un groupement partant halogéné caractéristique des dérivés bromés. Cette réaction de N-alkylation est connue pour faire d'autres réactions d'alkylation, donnant un mélange d'amines primaires, secondaires, tertiaires et même des sels d'ammonium (quaternaire). Classiquement, une amine secondaire est obtenue par réaction d'un halogénure d'alkyle par un large excès d'amine primaire [8] :



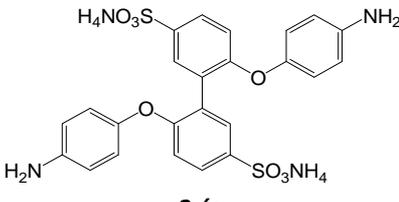
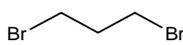
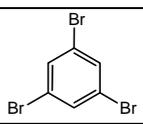
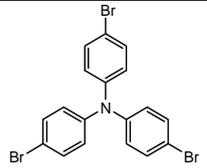
Par contre, lorsque l'amine primaire est en défaut, une "perméthylation" a lieu et un sel d'ammonium quaternaire est obtenu :



Cette réaction de N-alkylation sur des amines primaires aromatiques avec des dérivés bromés est réalisée à des températures de l'ordre de 100°C, températures de réaction plus basses que celles nécessaires pour les réactions de polyaddition.

Par la suite, trois dérivés bromés plus ou moins encombrés ont été utilisés pour la réaction de réticulation du EEK-S-NH₂. Les mélanges réactionnels sont préparés de la façon suivante (Tableau III - 1) : l'EEK-S-NH₂ et un dérivé bromé sont introduits dans un tube à hémolyse en présence de DMAc, dont la quantité dans la solution finale est de 1,5 mL/g de produit. Les mélanges sont homogénéisés puis coulés dans un moule. Ils sont ensuite placés dans un four à 120°C pendant 20 heures [8]. Les résultats sont présentés dans le Tableau III - 1.

Tableau III - 1 : Mélanges réactionnels et résultats après le traitement thermique

Essais	EEK-S-NH ₂	Dérivés bromés	Résultats
1	 <p>2 éq</p>	 <p>Dibromopropane 1 éq</p>	Pas de réticulation
2		 <p>Tribromobenzène 1 éq</p>	Pas de réticulation
3		 <p>Tris (4-bromophényl) amine 1 éq</p>	Pas de réticulation

Aucun matériau réticulé n'est obtenu lors de ces trois essais. Les produits résultants ont été analysés par RMN ¹H (Annexe 3). Aucune analyse ne montre l'apparition d'un déplacement chimique autour de 5,5 ppm qui serait caractéristique de la formation d'une liaison φ-NH-φ consécutive à la réaction entre l'amine et le dérivé bromé [9], et ce quel que soit le dérivé bromé.

II.1.c. Conclusion

Nous avons donc montré que quel que soit le type de réticulant employé pour la réaction de réticulation, aucun matériau tridimensionnel n'a été obtenu, le EEK-S-NH₂ étant peu réactif dans les conditions de synthèse utilisées. Par rapport aux exemples de réseaux décrits dans la littérature, le EEK-S-NH₂ possède sur sa structure des groupements -SO₃NH₄ ayant un effet mésomère attracteur et réduisant ainsi davantage la nucléophilie des amines. Ainsi, plutôt que de partir d'un monomère éther éther cétone sulfoné portant des fonctions réactives, nous avons choisi de modifier le polyélectrolyte PEEK-S précédemment utilisé pour réaliser les semi-RIP, afin de pouvoir ensuite le réticuler.

II.2. Fonctionnalisation du polymère PEEK-S

Plusieurs travaux portant sur des membranes de PEEK-S réticulé ont été décrits dans la littérature. Une première voie est d'utiliser les fonctions acide sulfonique du PEEK-S comme fonctions réactives. En présence des fonctions hydroxyle du PVA, du glycérol ou de l'éthylène glycol par exemple, une réaction de polycondensation a lieu avec les fonctions -SO₃H du PEEK-S ce qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel via des ponts -SO₂-R-SO₂- [10, 11]. Dans ces exemples, la formation du réseau dépend de l'agent de réticulation, du rapport [OH]/[SO₃H] mais aussi de la température à laquelle la réaction de polymérisation est réalisée (soit 120°C avec le PVA, 130 à 160°C avec le glycérol ou l'éthylène glycol). Ueda et al. ont remplacé les réticulants pluri-hydroxyle par le 1,4-diphénoxybenzène (DPB), et utilisent l'acide méthane sulfonique pentoxyde de phosphore (PPMA) comme agent de condensation, permettant la formation du groupement -SO₂-DPB-SO₂- à 80°C [12]. Cependant, dans l'ensemble de ces exemples, des

fonctions acide sulfonique du PEEK-S sont consommées pour la réticulation et ne peuvent donc plus participer à la conduction des protons. La capacité d'échange ionique (CEI) des membranes PEEK-S réticulé est alors plus faible que celle de la membrane PEEK-S linéaire, et dépend du taux de réticulation.

D'autres auteurs ont réticulé le PEEK-S en introduisant dans la chaîne principale des groupements portant des fonctions polymérisables. Chen et *al.* ont introduit des unités norbornène au sein de la chaîne principale du PEEK-S, la double liaison du norbornène permet de réticuler le PEEK-S avec du divinylbenzène (DVB) par amorçage radicalaire [13]. Zhong et *al.* ont ajouté de la même façon un diallyl bisphénol A dans la structure du PEEK-S, lui permettant ainsi d'être réticulé par la double liaison réactive du groupement propényl avec un amorçage photochimique [14, 15]. Li et *al.* ont placé des groupements carboxyle pendants sur le PEEK-S ; la réaction entre l'acide carboxylique et les fonctions hydroxyle du PVA assurant la réticulation de la membrane de PEEK-S à 140°C [16].

Enfin, certains auteurs comme Li et *al.* ou Feng et *al.* ont modifié chimiquement le PEEK-S afin d'introduire directement sur sa chaîne carbonée des fonctions réactives. Ainsi, les fonctions cétone du PEEK-S ont été réduites par un agent réducteur en fonctions hydroxyle (Figure III - 4) [17, 18].

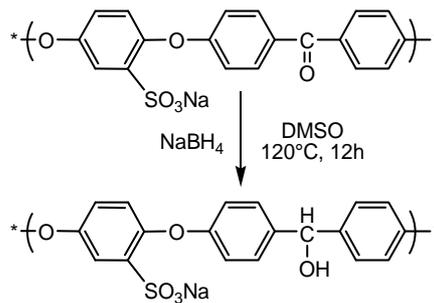


Figure III - 4 : Schéma de la réduction des fonctions cétone du PEEK-S en fonctions hydroxyle

Le PEEK-S ainsi modifié peut être réticulé en condition acide, en formant des nœuds de réticulation $\text{HC}(\varphi\text{-R})_3$, ou par des composés de type isocyanate, très réactifs avec les fonctions hydroxyle.

II.2.a. Réduction du PEEK-S

Nous avons donc choisi de réduire les fonctions cétone du PEEK-S par du tétraborohydrure de sodium (NaBH_4) pour obtenir des fonctions réactives de type hydroxyle (Figure III - 5), selon le procédé décrit précédemment [18]. Ce dernier a été choisi pour sa simplicité de mise en œuvre mais aussi pour éviter de diminuer la CEI du polyélectrolyte en consommant les fonctions acide sulfonique comme fonction réticulante.

Le procédé décrit dans la littérature ne permettait pas la récupération du polymère réduit. Nous avons donc dû mettre au point sa purification. Ainsi, le PEEK-S réduit est purifié par précipitation dans un grand

volume de toluène suivie d'une filtration et d'un rinçage au toluène. Cette opération est réalisée deux fois pour éliminer les sels de bore avant de sécher le composé sous vide à 50°C.

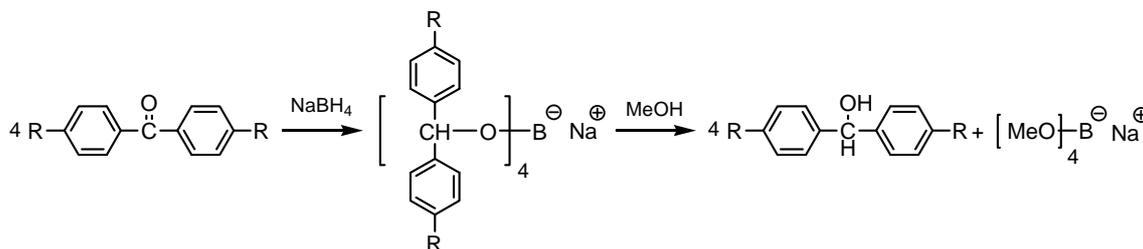


Figure III - 5 : Schéma de réduction des fonctions cétone en fonction hydroxyle

La poudre récupérée est analysée par différentes techniques pour vérifier que la modification souhaitée a bien eu lieu. Dans un premier temps, une analyse infrarouge des deux poudres (PEEK-S et PEEK-S réduit) a été effectuée (Figure III - 6). La bande de vibration caractéristique de la double liaison C=O est observable à 1690cm^{-1} sur le spectre du PEEK-S. Après la réduction du PEEK-S, la bande à 2931cm^{-1} caractéristique de la formation de la liaison C-H est visible sur le spectre du PEEK-S réduit, signifiant la formation d'un carbone quaternaire. La large bande centrée à environ 3350cm^{-1} , bien que de faible intensité, caractérise les fonctions hydroxyle formées. Parallèlement, l'apparition de la bande à 1396cm^{-1} caractéristique de la déformation des -OH montrent que les fonctions cétone du PEEK-S ont bien été réduites ce qui est confirmé par le fait que, la bande caractéristique de la fonction cétone du PEEK-S est inexistante sur le spectre du PEEK-S réduit (Figure III - 6c).

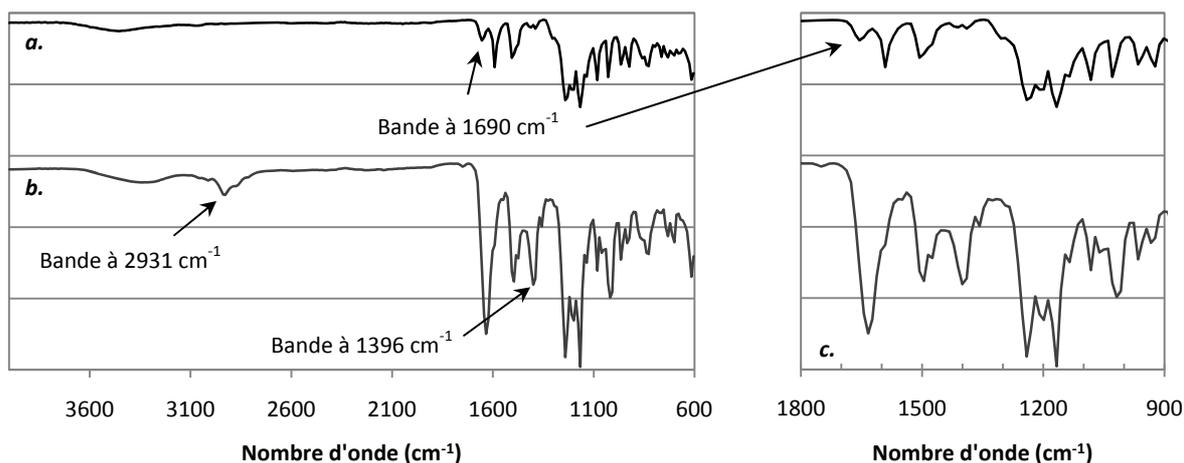


Figure III - 6 : Spectres infra-rouge en transmission (a) du PEEK-S, (b) du PEEK-S réduite et (c) agrandissement de la zone comprise entre 900 et 1800cm^{-1}

Cette analyse non quantitative ne permet pas de déterminer le nombre de fonctions hydroxyle formées, c'est pourquoi elle a été couplée à des analyses RMN ^1H et ^{13}C sur le PEEK-S avant et après sa réduction (Annexe 4). D'une part, l'analyse des spectres RMN ^1H du PEEK-S réduit montre l'apparition d'un pic à

5,7ppm caractéristique d'un proton hydroxyle résonnant entre deux cycles aromatiques. D'autre part, le spectre RMN ^{13}C du PEEK-S réduit révèle (en comparaison avec le spectre du PEEK-S) la disparition du pic carbonyle à 193ppm et l'apparition d'un pic à 73ppm caractéristique de la formation d'un carbone quaternaire. Ces analyses sont en accord avec les observations faites par spectroscopie infrarouge et informent que les fonctions cétone du PEEK-S ont bien été réduites dans leur totalité. Le PEEK-S réduit sera noté PEEK-S-OH dans la suite de ce manuscrit.

Le PEEK-S-OH est un polyélectrolyte portant des fonctions hydroxyle réactives et peut donc être réticulé par des composés de type isocyanate.

II.2.b. Synthèse du réseau simple PEEK-S-OH/HMDI

Le réseau simple polyélectrolyte est réalisé à partir du mélange de PEEK-S-OH et de 1,6-diisocyanatohexane (HMDI) dans du DMAc, placé à 60°C pendant 3h suivi d'une heure à 120°C. La réticulation se fait via la formation de liaisons uréthane (Figure III - 7).

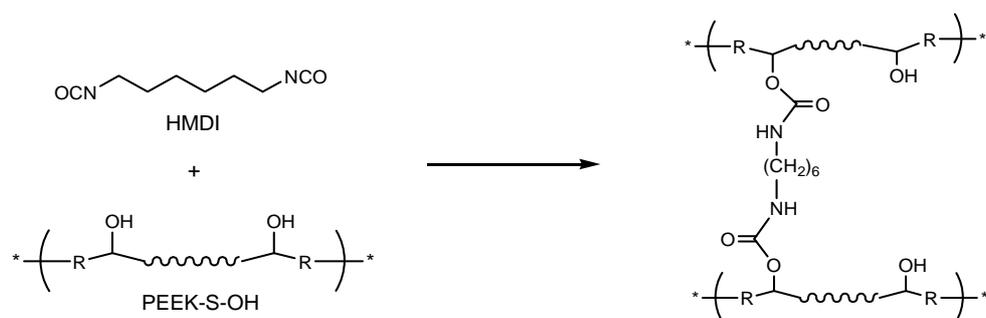


Figure III - 7 : Schéma réactionnel entre le PEEK-S-OH et de HMDI

Afin d'obtenir un matériau convenablement réticulé, le rapport molaire de fonctions isocyanate sur hydroxyle a été varié de 0,75 à 6. Les matériaux sont tous réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. L'aspect des films obtenus est récapitulé dans le Tableau III - 2.

Tableau III - 2 : Aspect des matériaux obtenus en fonction du rapport molaire de fonctions $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$

Rapport $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$	0,75	0,9	3,8	6,0
Aspect du matériau	Gel pâteux	Films morcelés insolubles dans le DMAc à 70°C		

Au vu de ces résultats, le rapport molaire choisi pour la synthèse de ce réseau simple PEEK-S-OH/HMDI est 0,9. En effet, dans ce cas, la proportion de fonctions isocyanate est suffisante pour obtenir un matériau réticulé (insoluble dans le DMAc à chaud). Les composés isocyanate ayant tendance à engendrer diverses réactions secondaires, l'utilisation d'une faible quantité de fonctions isocyanate dans le milieu réactionnel permet de les limiter, d'où notre choix.

A la suite de cette synthèse, le contre-ion du polyélectrolyte étant le potassium, le matériau est donc immergé dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration 1mol.L^{-1} pendant 24h afin de réaliser l'échange de cations K^+/H^+ (ce procédé n'a pas été optimisé). Le matériau sous forme protonée est rincé dans un bain d'eau distillée avant d'être séché sous vide à 50°C jusqu'à masse constante. Le matériau résultant est opaque, dur et morcelé.

Une analyse infrarouge par ATR du réseau simple PEEK-S-OH/HMDI est réalisée pour vérifier la formation du nœud de réticulation uréthane (Figure III - 8). Le spectre du HMDI montre une bande à 2250cm^{-1} caractéristique de la liaison $\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Par contre, cette bande est bien absente du spectre du réseau.

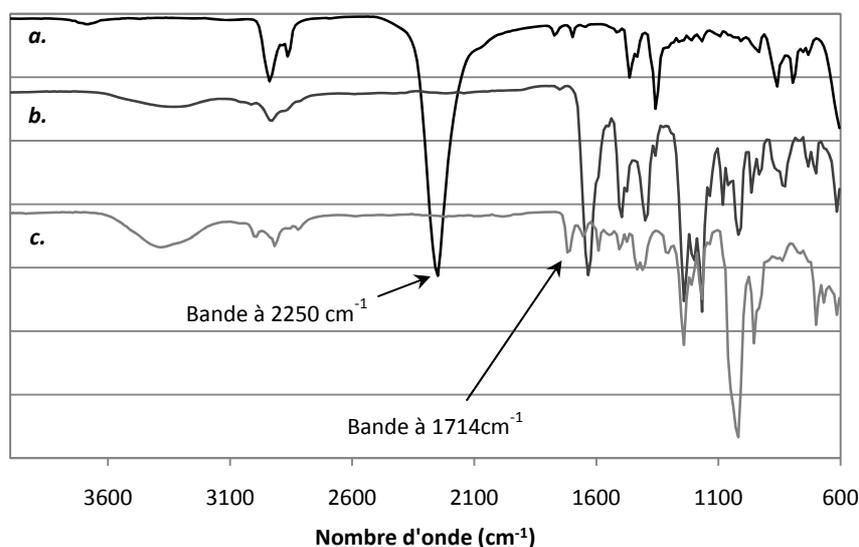


Figure III - 8 : Spectre infrarouge (a) du HMDI, (b) du PEEK-S-OH et (c) du réseau simple PEEK-S-OH/HMDI

En revanche, une bande à 1714cm^{-1} , caractéristique de la liaison uréthane, est présente sur le spectre enregistré sur le réseau. Ceci confirme la formation de nœuds de réticulation uréthane entre le PEEK-S-OH et le HMDI et donc l'obtention d'un réseau PEEK-S-OH/HMDI. De plus, des mesures de fractions solubles de ce réseau réalisées dans le DMAc sont de 6% ce qui prouve que le réseau est convenablement réticulé. L'analyse RMN ^1H de la fraction soluble montre la présence de solvant de synthèse mais aussi des chaînes linéaires de PEEK-S-OH et de HMDI.

II.2.c. Propriétés thermiques

La stabilité thermique du réseau PEEK-S-OH/HMDI a été comparée à celle des polyélectrolytes PEEK-S et PEEK-S-OH sous forme acide (Figure III - 9a). La réduction chimique du PEEK-S n'entraîne aucune modification de sa stabilité thermique ; elle est de 270°C comme pour le PEEK-S. En revanche, la stabilité thermique du réseau est bien plus faible que celle du PEEK-S-OH, composant majoritaire du matériau, soit

180°C. Cette dégradation est certainement associée au HMDI introduit à hauteur de 11% en masse dans le matériau.

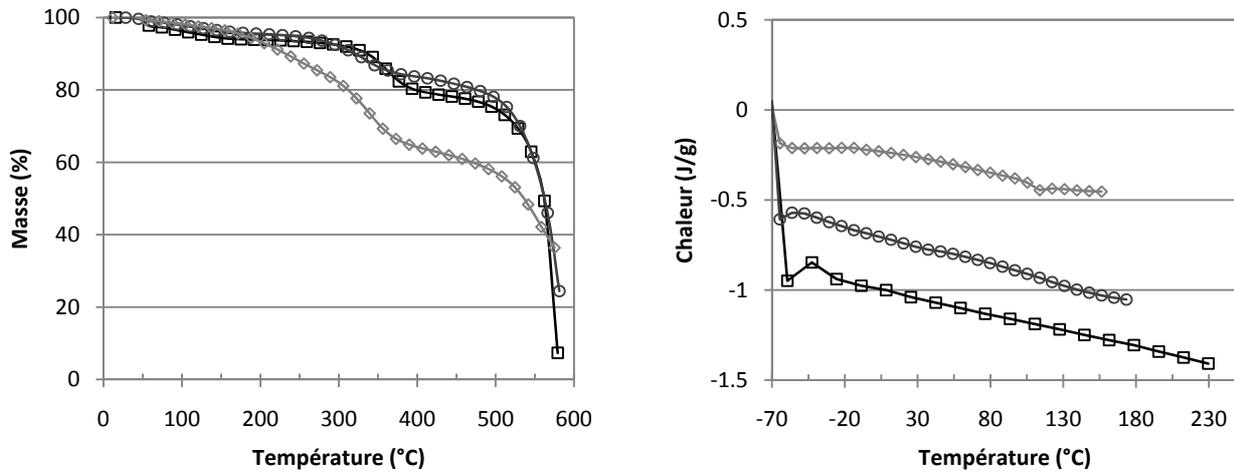


Figure III - 9 : (a) Thermogrammes enregistrés par ATG – Sous air synthétique – Vitesse de chauffe 20°C/min, et (b) Courbes DSC – Vitesse de balayage = 10°C/min – (□) du PEEK-S, (○) du PEEK-S-OH et (◇) du réseau simple PEEK-S-OH/HMDI, sous forme acide – 2^{ème} passage

Une analyse par calorimétrie différentielle de ces mêmes composés montre que le réseau PEEK-S-OH/HMDI a une transition vitreuse à 105°C tandis que celles des deux polyélectrolytes ne sont pas détectées (Figure III - 9b).

II.3. RIP à base de PEEK-S réduit

Le réseau simple PEEK-S-OH/HMDI synthétisé précédemment est maintenant associé à un réseau fluoré pour élaborer des matériaux à architecture réseaux interpénétrés de polymères. Le réseau fluoré partenaire choisi est le réseau OFHDA, synthétisé selon un mécanisme de polymérisation radicalaire, afin de ne pas avoir de réactions secondaires entre les précurseurs des réseaux partenaires au cours de la synthèse ce qui conduirait à la formation de deux réseaux greffés.

II.3.a. Synthèse du matériau

Les RIP PEEK-S-OH/OFHDA sont obtenus à partir du mélange du PEEK-S-OH, du HMDI, du monomère OFHDA, de l'AIBN et de la BME, dans le DMAc. La solution est coulée dans un moule et subit un traitement photochimique puis thermique pour réaliser les réactions de polymérisation/réticulation. Le matériau est ensuite placé dans une solution aqueuse acide (HCl à 1 mol.L⁻¹) pour effectuer l'échange du cation potassium du groupement du sulfonate par un proton afin de le rendre conducteur protonique. Après avoir été séché, le RIP résultant est opaque, dur et morcelé (Figure III - 10).



Figure III - 10 : Photographie d'une membrane RIP PEEK-S-OH/OFHDA de proportion massique 50/50 sous forme acide

Des RIP PEEK-S-OH/OFHDA de différentes proportions en PEEK-S-OH, variant de 50 à 80% en masse, ont été réalisés. Des extractions solide/liquide ont été effectuées sur l'ensemble des matériaux pour vérifier la réticulation correcte des deux réseaux partenaires (Tableau III - 3). Ces extractions sont réalisées d'une part dans le dichlorométhane, solvant des précurseurs fluorés et HMDI, et d'autre part dans le DMAc, solvant de l'ensemble des précurseurs.

Tableau III - 3 : Taux d'extractibles mesurés par extraction au dichlorométhane et au DMAc de RIP PEEK-S-OH/OFHDA

PEEK-S-OH/OFHDA	Fraction soluble (%)	
	Dichlorométhane	DMAc
100/0	-	6
80/20	9	43
70/30	2	17
60/40	3	15
50/50	1	10
0/100	3	-

L'ensemble des résultats présentés dans le Tableau III - 3 montre que la réticulation du réseau fluoré est correcte (fractions solubles inférieures à 5% avec le dichlorométhane) pour les RIP dont la proportion massique en PEEK-S-OH varie de 50 à 70%. Par contre, les fractions solubles correspondant au réseau PEEK-OH sont plus élevées (de l'ordre de 10% pour la proportion massique de 50% en réseau polyélectrolyte). Les analyses RMN ^1H des fractions solubles extraites au DMAc montrent également la présence de DMAc, de chaînes linéaires de PEEK-S-OH et de HMDI.

Le RIP PEEK-S-OH/OFHDA de proportion massique 80/20 est mal réticulé, 43% du réseau polyélectrolyte est extrait. Ce matériau ne sera donc pas caractérisé par la suite.

II.3.b. Propriétés des RIP PEEK-S-OH/OFHDA

Cette première série de RIP PEEK-S-OH/OFHDA a également été caractérisée par des analyses thermogravimétriques, par des mesures de taux de gonflement et de conductivités protoniques, ainsi que par une étude de la stabilité en milieu oxydant.

II.3.b.1. Stabilité thermique

Les stabilités thermiques des RIP de différentes compositions massiques ont été comparées à celles des deux réseaux simples partenaires, c'est-à-dire les réseaux OFHDA et PEEK-S-OH étudiés précédemment (Figure III - 11).

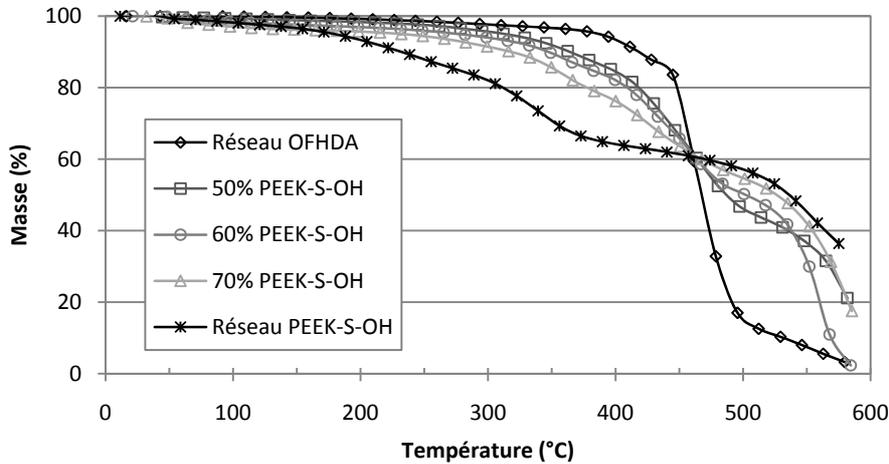


Figure III - 11 : Thermogrammes réalisés par ATG de RIP PEEK-S-OH/OFHDA de composition massique en réseau PEEK-S-OH variant de 50 à 70% – Sous air synthétique – Vitesse de chauffe 20°C/min

Rappelons que le réseau PEEK-S-OH se dégrade thermiquement à partir de 180°C et le réseau fluoré à partir de 375°C. Quelle que soit leur composition, les RIP PEEK-S-OH/OFHDA se dégradent en trois étapes : la première débute entre 280 et 315°C lorsque la teneur en réseau polyélectrolyte diminue. Elle caractérise la perte des fonctions acide sulfonique. La seconde commence vers 380°C, caractérisant la dégradation du réseau OFHDA mais aussi la dégradation des nœuds uréthane [19]. La dernière étape débute à 500°C et caractérise la dégradation de la chaîne carbonée du PEEK-S-OH.

La stabilité thermique des RIP est donc comprise entre 180°C (température de dégradation du réseau PEEK-S-OH) et 375°C (celle du réseau OFHDA). Avec l'augmentation de la proportion massique en réseau polyélectrolyte de 50 à 70% au sein des RIP, la stabilité thermique diminue de 315 à 280°C. Toutefois, l'ensemble de ces RIP présente une stabilité thermique correspondant au cahier des charges.

II.3.b.2. Taux de gonflement et stabilité chimique

Les taux de gonflement des RIP PEEK-S-OH/OFHDA dont la composition en polyélectrolyte varie de 50 à 70% en masse, ainsi que ceux des deux réseaux partenaires, sont mesurés dans l'eau à 70°C (Figure III - 12). Avec l'augmentation de la proportion en réseau polyélectrolyte, les valeurs des taux de gonflement passent de 20 à 50%. Dans les mêmes conditions, le réseau fluoré OFHDA ne gonfle que de 1% tandis que le réseau polyélectrolyte PEEK-S-OH gonfle de 42%. Parallèlement, ces matériaux, après avoir été gonflés d'eau, sont immergés dans une solution de Fenton à 70°C pour tester leur stabilité en milieu oxydant. Cette stabilité est d'environ 2h pour un RIP PEEK-S-OH/OFHDA de proportion massique (50/50). Quand la teneur en

polyélectrolyte au sein du RIP croît, celui-ci voit sa stabilité chuter à 8min pour une proportion massique en polyélectrolyte de 70%. La stabilité chimique de ces matériaux est comprise entre celle du réseau polyélectrolyte de 5min et celle du réseau fluoré de 97h.

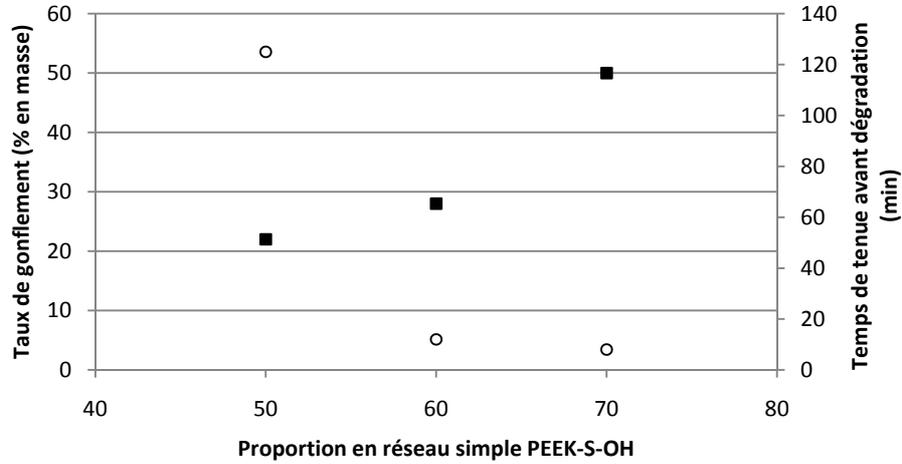


Figure III - 12 : (■) Taux de gonflement et (○) stabilité chimique de RIP PEEK-S-OH/OFHDA de proportion massique en réseau polyélectrolyte variant de 50 à 70% - $T = 70^{\circ}\text{C}$

Les coefficients de diffusion ainsi que le mécanisme de transport (n) de ces matériaux sont déterminés de la même façon que pour les membranes semi-RIP PEEK-S/OFHDA, à partir des courbes $\frac{M_t}{M_{\infty}} = f(\sqrt{t})$ et $\log\left(\frac{M_t}{M_{\infty}}\right) = \log K + n \log t$, respectivement. L'évolution de ces coefficients de diffusion est tracée en fonction de la proportion massique en réseau polyélectrolyte des membranes RIP PEEK-S-OH/OFHDA (Figure III - 13).

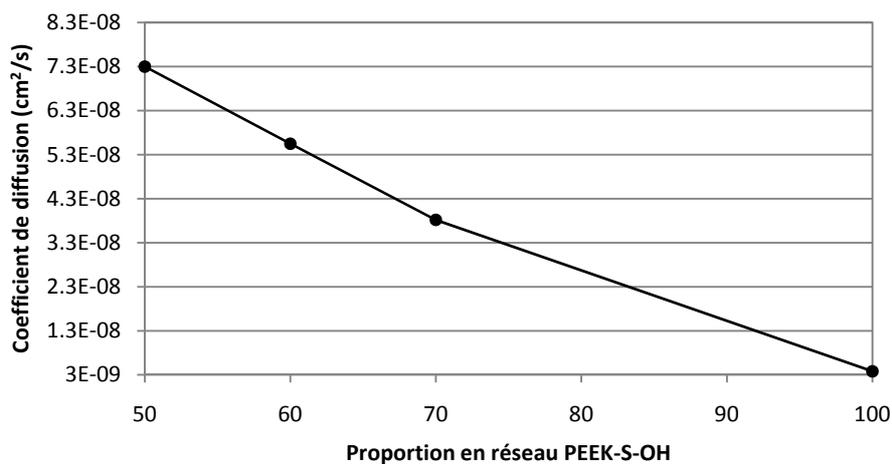


Figure III - 13 : Coefficients de diffusion des membranes RIP PEEK-S-OH/OFHDA en fonction de la proportion massique en réseau polyélectrolyte variant de 50 à 70% et du réseau simple PEEK-S-OH

Avec l'augmentation de la teneur en réseau polyélectrolyte au sein des membranes RIP, la valeur des coefficients de diffusion diminue de $7,3.10^{-8}$ à $3,8.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, et tend vers celle du réseau simple PEEK-S-OH valant $3,7.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

De plus, le mécanisme de transport (n) de ces matériaux est d'environ 0,1 signifiant que le mode de transport est de type non fickien, quelle que soit la composition des membranes RIP PEEK-S-OH/OFHDA (Tableau III - 4).

Tableau III - 4 : Valeurs du mode de transport des RIP PEEK-S-OH/OFHDA de différentes compositions

Proportion en PEEK-S-OH (% en masse)	50	60	70	100
Mode transport (n)	0,09	0,10	0,20	0,11

II.3.b.3. Conductivité protonique

La conductivité protonique de ces membranes est mesurée à température ambiante ($\approx 18^\circ\text{C}$). Curieusement, elle diminue très légèrement de $5,5.10^{-3}$ à $1,5.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ avec l'augmentation de la teneur en réseau polyélectrolyte, soit de 50 à 70% en masse (Figure III - 14). Toutefois, des études ont mis en évidence que les caractéristiques des membranes semi-RIP étaient peu affectées par leur composition et la densité de réticulation du réseau, ce qui impliquait une conductivité protonique variant peu ou pas avec la proportion de polyélectrolyte [20].

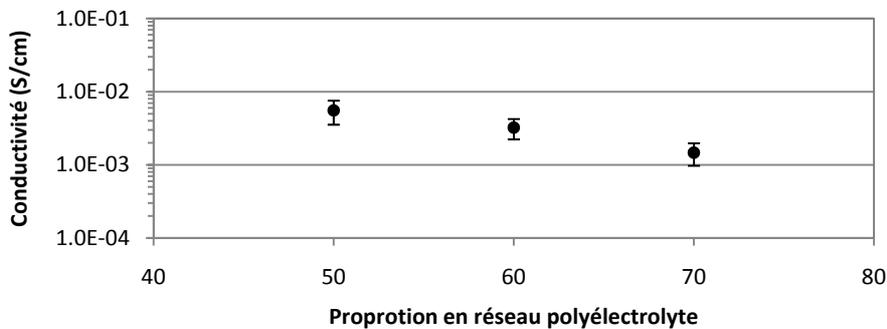


Figure III - 14 : Conductivité protonique effectuée à température ambiante de membranes RIP PEEK-S-OH/OFHDA de proportion massique en réseau polyélectrolyte variant de 50 à 70%, à 70°C

Ces valeurs de conductivités protoniques sont du même ordre de grandeur que celles des membranes semi-RIP PEEK-S/OFHDA réalisées dans le chapitre précédent ($\approx 2.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). Elles restent tout à fait convenables pour l'application visée.

II.3.c. Conclusion

Les RIP PEEK-S-OH/OFHDA ont des propriétés proches de celles recherchées pour l'application pile à combustible. En comparant, ces RIP aux membranes semi-RIP correspondantes (PEEK-S/OFHDA) où le PEEK-S est linéaire et non réduit, il est mis en évidence que la réticulation du polyélectrolyte en plus de celle du réseau fluoré améliore certaines propriétés des membranes (Tableau III - 5). Par exemple, pour des membranes RIP et semi-RIP de même composition, la stabilité thermique est augmentée d'une cinquantaine de degré et la conductivité protonique est 5 fois plus élevée.

Tableau III - 5 : Comparatif entre des membranes RIP et semi-RIP de même nature et de composition 50/50

Composition 50/50	RIP PEEK-S-OH / OFHDA	Semi-RIP PEEK-S / OFHDA
Aspect	Opaque, dur et morcelé	Opaque, dur
Epaisseur (µm)	≈ 130	≈ 150
T° de dégradation (°C)	315	265
Taux de gonflement (%)	21	13
Tenue dans Fenton (h)	2	2
Conductivité (mS/cm)	5,5	1,5

Cependant, les membranes à base de PEEK-S-OH sont beaucoup trop rigides et cassantes pour être montées en pile, la structure aromatique du polyélectrolyte réticulé associée au réseau OFHDA étant à l'origine de cette rigidité. Un RIP à base d'un réseau fluoré beaucoup moins réticulé a été réalisé en incorporant 90% de monomère 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6',7,7'-dodécafluoroheptyl acrylate (DDFHA), monofonctionnel, dans ce dernier, le rendant plus flexible. Le RIP résultant est plus souple que celui à base de réseau OFHDA, mais reste toutefois assez fragile.

Faute de temps, nous n'avons pas pu poursuivre cette voie de synthèse et aller jusqu'à l'obtention de RIP sous forme de membranes qui auraient pu être testée en pile. Une autre voie plus encourageante, en effet, était développée simultanément.

Cette autre voie de synthèse de RIP a été développée à partir d'un monomère commercial, porteur de fonctions acide sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique, l'objectif étant toujours d'associer un réseau synthétisé à partir de ce monomère à un des réseaux fluorés préalablement étudiés (cf. chapitre 2 §II.1.b.).

III. Réseaux interpénétrés de polymères à base d'AMPS

L'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique, l'AMPS (Figure III - 15), est un monomère commercial porteur de fonctions acide sulfonique, de masse molaire de 207,2 g.mol⁻¹ et d'une capacité d'échange ionique de 4,8mmol.g⁻¹.

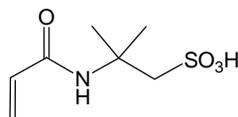


Figure III - 15 : Structure chimique de l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique (AMPS)

Comme nous l'avons montré dans le chapitre bibliographique, l'AMPS est un composé souvent utilisé dans l'élaboration de membranes pour l'application pile à combustible du fait de sa CEI élevé procurant ainsi aux matériaux une haute conductivité protonique même avec un faible taux d'humidité relative. Plusieurs types de membranes à base d'AMPS sont décrits dans la littérature, notamment des membranes à architecture réseau semi-interpénétré de polymères dans lesquelles l'AMPS peut être le partenaire linéaire ou le réseau polyélectrolyte. En tant que partenaire linéaire, il a été associé à des réseaux de poly(vinyl alcool) (PVA) réticulé soit par du téréphthalaldéhyde, soit par du glutaraldéhyde dans lesquels a généralement été enchevêtré un troisième partenaire tels que des alkylaldéhydes [21], des poly(éthylène glycol) [22] ou de la poly(vinyl pyrrolidone) [23]. Lorsque l'AMPS est réticulé, des polymères linéaires comme le PVA ou le poly(fluorure de vinylidène) ont été incorporés dans le réseau d'AMPS [24]. Chacune de ces membranes a montré de meilleures propriétés, de conduction généralement, que le Nafion®. Ainsi, l'AMPS a été choisi pour remplacer le PEEK-S-OH au sein de l'architecture RIP dans la suite de ce chapitre.

Le réseau polyélectrolyte à base d'AMPS étant réalisé par polymérisation radicalaire, le second réseau partenaire fluoré ne peut être obtenu que par un autre type de polymérisation tel qu'une polyaddition. Le réseau AMPS a donc été associé à un réseau fluoré à base de précurseur époxyde, le DFODDE réticulé par la TEAA, présenté dans le chapitre précédent (cf. chapitre 2 §II.1.b.).

III.1. RIP à base d'AMPS associé au réseau DFODDE/TEAA

III.1.a. Echange du contre-ion de l'AMPS

Il n'est pas possible de réaliser la synthèse du réseau DFODDE, telle que nous l'avons précédemment décrite, en présence d'AMPS sous sa forme commerciale. En effet, une réaction acido-basique a lieu entre le proton acide de l'AMPS et les fonctions amine du réticulant du réseau DFODDE. Dans ces conditions, des fonctions ammonium sont alors formées et ne peuvent alors réagir avec la fonction époxyde du monomère fluoré DFODDE. Le réseau fluoré ne se forme donc pas. Par conséquent, pour éviter cette réaction acido-basique, le proton de l'AMPS a préalablement été échangé par un cation ne présentant pas de propriétés acides. Cet échange a été réalisé via une réaction acide-base entre le proton de l'AMPS et différents cations.

Plusieurs cations ont été envisagés : des ions alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+) ou ammoniums (tétraméthylammonium ($^+\text{NMe}_4$), tétrabutylammonium ($^+\text{NBu}_4$)). Cependant, lorsque l'AMPS est échangé avec des ions alcalins, il devient insoluble dans le DMAc, à la concentration souhaitée pour la synthèse du RIP (1,5mL/g de produit). En revanche, l'AMPS échangé avec les ions de type ammonium peut être dissous à cette concentration. Ainsi, nous avons synthétisé de l'AMPS ayant, d'une part, un contre-ion $^+\text{NMe}_4$ et, d'autre part, un contre-ion $^+\text{NBu}_4$. L'échange a été vérifié par RMN ^1H (Annexe 5), puis les monomères ont été testés pour la synthèse du réseau simple AMPS/OFHDA.

III.1.b. Synthèse du réseau simple AMPS, X^+ /OFHDA

La synthèse est réalisée à l'identique quel que soit le contre-ion de l'AMPS ($^+\text{NMe}_4$ ou $^+\text{NBu}_4$ - noté X^+). Les précurseurs du réseau, l'AMPS, X^+ , l'OFHDA et l'AIBN, sont mélangés dans du DMAc à l'abri de la lumière. La solution subit ensuite un traitement thermique de 3h à 60°C suivi d'une heure à 120°C. Parallèlement, un réseau témoin à base d'AMPS sous forme protonée réticulé par de l'OFHDA est synthétisé dans les mêmes conditions. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III - 6.

Tableau III - 6 : Résultats des différentes synthèses réalisées avec l'AMPS échangé ou non

AMPS, X^+	Ajout d'un 3 ^{ème} composant	Résultat
H^+	-	Réticulation
$^+\text{NMe}_4$	-	Réticulation
$^+\text{NBu}_4$	-	Pas de réticulation
H^+	NBu_4	Pas de réticulation

Des matériaux sont obtenus avec l'AMPS sous forme protonée et avec l'AMPS, $^+\text{NMe}_4$. Le premier réseau (matériau témoin) est transparent et le second est translucide du fait de la présence de bulles. L'AMPS est très hygroscopique, ainsi lors du séchage de l'AMPS, $^+\text{NMe}_4$ après l'échange du contre ion, l'eau n'a pu être totalement éliminée. Au cours du traitement thermique, l'eau présente dans le mélange réactionnel s'évapore et forme des bulles.

Par contre, la synthèse réalisée avec l'AMPS, $^+\text{NBu}_4$ ne conduit pas à la formation d'un réseau, le mélange réactionnel était toujours liquide à la fin de l'étape de polymérisation. Dans la littérature, il est décrit que les sels d'ammonium comme le tétrabutylammonium peuvent participer à des réactions de transfert [25] au cours du processus de polymérisation stoppant ainsi la réticulation. Afin de comprendre ce résultat, la synthèse d'un réseau d'AMPS, H^+ , réticulé par l'OFHDA est réalisée en présence d'iodure de tétrabutylammonium. Dans ce cas-là, il n'y a pas de réticulation, tout comme avec l'AMPS, $^+\text{NBu}_4$.

L'AMPS échangé avec l'ion $^+\text{NMe}_4$ permettant la formation d'un réseau, a donc été retenu comme précurseur du réseau polyélectrolyte pour le RIP AMPS/DFODDE.

III.1.c. Synthèse du RIP AMPS, ⁺NMe₄/DFODDE

Le RIP AMPS/DFODDE correspond à l'association d'un réseau polyélectrolyte AMPS, ⁺NMe₄/OFHDA (90/10) et d'un réseau fluoré DFODDE/TEAA ([époxy]/[amine] = 2) dans des proportions massiques équivalentes (50/50). Il est obtenu à partir du mélange des précurseurs de chaque réseau dans le DMAc. La polymérisation/réticulation est réalisée grâce à un traitement thermique de 3h à 60°C (synthèse du réseau AMPS), suivi de 6h à 90°C (synthèse du réseau époxyde) puis d'une heure à 120°C (post-cuisson). Le matériau obtenu est translucide, bullé, souple et insoluble dans le DMAc. La membrane subit ensuite une étape d'échange par immersion dans l'acide chlorhydrique à 1mol.L⁻¹ pour remplacer le cation ammonium du groupement sulfonate par un proton. Le matériau est rincé à l'eau puis séché sous vide à 50°C jusqu'à masse constante.

Dans un premier temps, afin de vérifier la réticulation correcte des différents réseaux constituant le matériau, des mesures de fractions solubles ont été réalisées, d'une part, dans le dichlorométhane, solvant de l'ensemble des précurseurs à l'exception de l'AMPS, ⁺NMe₄, et, d'autre part, dans le méthanol, solvant de tous les précurseurs. Ces taux de fractions solubles sont respectivement de 6% et 15% dans chacun des solvants. Les analyses RMN ¹H des fractions solubles montrent la présence de chaînes d'oligomères du DFODDE, de TEAA et de PAMPS ([Annexe 6](#)).

Par la suite, la conductivité protonique de ce matériau, mesurée à température ambiante et après avoir été gonflé d'eau, est de 6.10⁻⁵ S.cm⁻¹. Cette valeur est 100 fois plus faible que celle mesurée sur les semi-RIP à base de PEEK-S-OH. Notons que le matériau étant parsemé de bulles, l'erreur sur la mesure doit être importante, la conductivité dépendant de la surface et de l'épaisseur de l'échantillon. Nous avons tenté de remédier à la présence de ces bulles provenant de traces d'eau dans le milieu réactionnel, en modifiant la méthode de séchage de l'AMPS, ⁺NMe₄ et du solvant de synthèse. Malgré ces précautions, les matériaux résultants sont toujours bullés.

III.1.d. Conclusion

Un premier RIP à base d'AMPS, plus souple mais moins conducteur que ceux à base de PEEK-S-OH a été réalisé. Cependant, la synthèse d'un tel matériau s'avère relativement compliquée, d'une part, à cause de l'échange du proton acide de l'AMPS par un ammonium. Cet échange est peu reproductible : la solution passe d'un pH très acide à très basique en une infime quantité de sel d'ammonium ajoutée, quantité qui modifie les propriétés du sel résultant. D'autre part, nous ne sommes pas parvenus à éliminer les bulles piégées dans le matériau final venant de l'AMPS, ⁺NMe₄. Devant ces difficultés, nous avons envisagé une autre voie de réticulation du réseau fluoré DFODDE qui ne serait pas sensible à la présence des protons acides, dans laquelle l'AMPS serait utilisé sous sa forme protonée. La voie choisie pour la réticulation du réseau fluoré DFODDE est la polymérisation cationique.

III.2. RIP à base d'AMPS associé au réseau DFODDE/TMPTGE

La fabrication de résines époxyde pour des applications de revêtement, par le biais d'une polymérisation cationique notamment par amorçage photochimique [26], est très utilisée dans de nombreuses applications dans différents secteurs industriels. L'amorçage de monomères cycliques est alors principalement réalisé par des acides protoniques forts tels que les acides triflique, fluorosulfonique ou trifluoroacétique ($H^+ A^-$) [27, 28]. Cependant, ce type d'amorçage est limité par la nucléophilie de l'anion formé qui peut concurrencer le monomère (sauf dans le cas des acides triflique et fluorosulfonique). D'autres types de photoamorceurs peuvent alors être utilisés tels que les sels de triarylsulfonium qui sont des amorceurs efficaces pour la polymérisation de résines époxydes [29] ou des oxoniums [30].

Comme la polymérisation cationique est catalysée par des acides sulfoniques, l'AMPS pourra jouer ce rôle grâce à ses groupements $-SO_3H$ lors de la synthèse de RIP. Le réseau AMPS pourra donc être synthétisé par voie radicalaire et le réseau époxy par voie cationique (Figure III - 16).

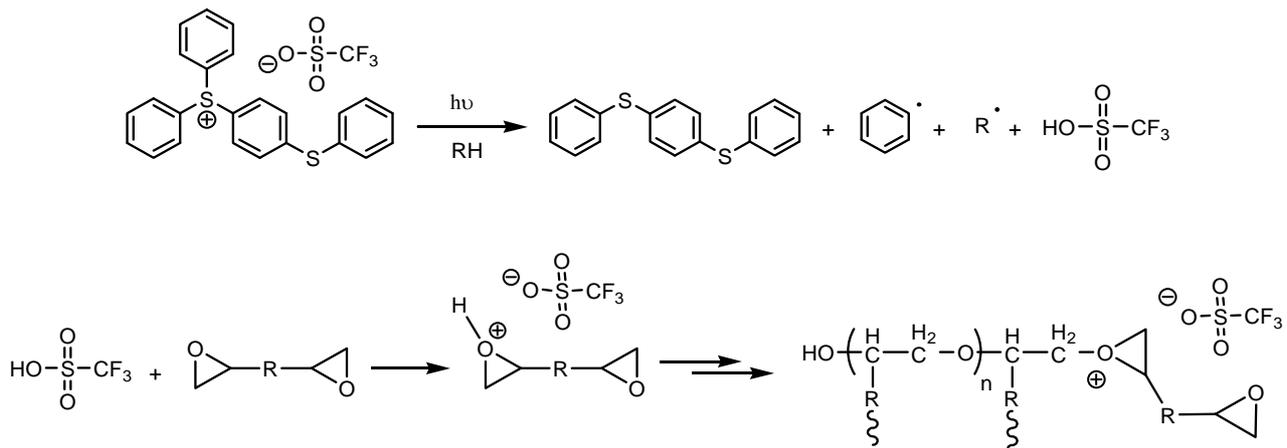


Figure III - 16 : Mécanisme de la polymérisation cationique d'un époxyde par photoamorçage avec un triarylsulfonium triflate

Plusieurs travaux reportés dans la littérature, décrivent des synthèses de résines époxyde par polymérisation cationique photoamorcée. La plupart montre que le taux de conversion de la réaction de polymérisation dépend de la nature et de la quantité du photoamorceur introduit dans le mélange, du temps d'irradiation, de la puissance de la source, de la température et de la concentration en fonction époxyde [31, 32, 33, 34]. Dans l'ensemble, le taux de conversion le plus élevé est atteint lorsqu'un traitement thermique est réalisé à la suite d'une irradiation [35], permettant au milieu réactionnel de garder une viscosité plus basse que s'il n'était pas chauffé.

Le réseau simple DFODDE est réalisé par polymérisation cationique des fonctions époxyde du monomère diépoxyde DFODDE et d'un triépoxyde, le triméthylol propane triglycidyl éther (TMPTGE), introduit afin d'accroître la concentration en fonction époxyde dans le milieu réactionnel. Le (4-phénylthiophényl) diphénylsulfonium triflate (Sulfonium) est utilisé comme amorceur photochimique de la réaction (Figure III - 17).

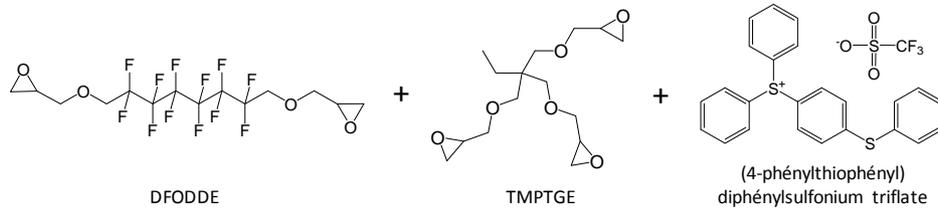


Figure III - 17 : Structures chimiques des précurseurs du réseau DFODDE

Le réseau DFODDE devant être réalisé par amorçage photochimique suivi d'un traitement thermique, le réseau AMPS subira également ce processus. Dans cette partie, le réseau simple AMPS/OFHDA sera donc synthétisé par amorçage photochimique (BME) puis thermique (POB) des fonctions acrylate et acrylamide des précurseurs (Figure III - 18), en présence de DMAc (1,2 mL/g de produit). Un réseau simple AMPS/OFHDA est formé après une irradiation de 60s suivie d'un traitement thermique de 3h à 90°C. Ce matériau, rigide et transparent, a alors une CEI théorique de 4,34még/g.

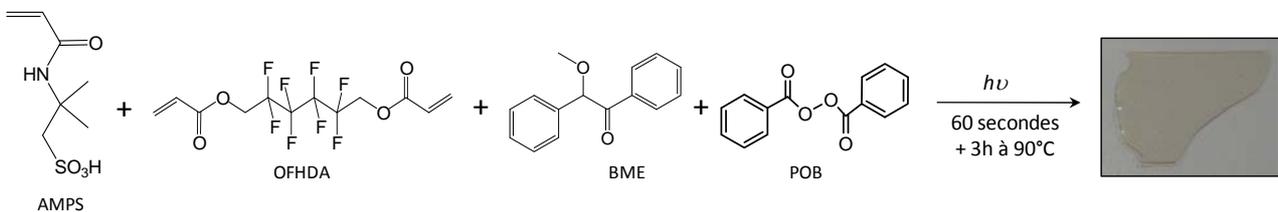


Figure III - 18 : Schéma de synthèse de la formation du réseau simple AMPS

Les fractions solubles, extraites au méthanol, sont de 5%, l'analyse RMN ^1H ne montrant aucune trace de précurseurs OFHDA ou AMPS. En revanche, elle révèle la présence d'amorceur résiduel et de solvant de synthèse. Les propriétés de ce réseau simple seront développées dans la partie décrivant les caractéristiques des membranes RIP de type AMPS/DFODDE, pour comparaison.

III.2.a. Synthèse du RIP AMPS/DFODDE

Les RIP AMPS/DFODDE sont synthétisés par copolymérisation radicalaire de l'AMPS avec l'OFHDA et polymérisation cationique du diépoxyde DFODDE avec un triépoxyde, TMPTGE. L'ensemble des précurseurs ainsi que les amorceurs photochimiques (Sulfonium, BME) et thermique (POB) sont mélangés dans du DMAc (1mL/g de précurseurs). Le mélange est ensuite coulé sur une plaque de verre délimitée par un joint

Téflon®. La plaque recouverte de mélange réactionnel est ensuite passée sur un banc UV (Primarc UV Technology, *Minicure*) pendant 60s (une odeur d'acide trifluoré se dégage). Le mélange est alors devenu solide. Les réactions de polymérisation/réticulation sont ensuite achevées par un traitement thermique à 90°C pendant 3h. Le matériau obtenu, transparent, souple et morcelé, est déjà sous forme acide. Il est séché sous vide à 50°C jusqu'à masse constante.

Les RIP souhaités doivent être correctement réticulés tout en ayant un taux de fluor le plus élevé possible pour limiter le gonflement de la membrane dans l'eau, et par conséquent augmenter sa stabilité chimique. Ainsi, la proportion de triépoxyde par rapport au monomère fluoré diépoxyde a dû être optimisée. Pour cela, une série de RIP dans laquelle le rapport $R = \frac{[Nf\ Epoxy]_{DFODDE}}{[Nf\ Epoxy]_{TMPTGE}}$ varie de 1 à 30, c'est-à-dire des RIP présentant différentes densités de réticulation du réseau fluoré DFODDE, a été synthétisée. Le taux de réticulant OFHDA pour le réseau AMPS a été, quant à lui, fixé à 10% en masse. Les proportions massiques de chacun des réseaux dans le RIP sont fixées à 50%.

Le taux en élément fluor au sein de la membrane RIP augmente de 18,9 à 25,9% quand le rapport R varie de 1 à 30 (Tableau III - 7). Autrement dit, le taux de fluor est plus important quand le réseau partenaire DFODDE a une densité de réticulation plus faible.

Tableau III - 7 : Proportion de l'élément fluor dans les RIP AMPS/ DFODDE (50/50) en fonction de R

Valeur de R	1	2	3	5	10	30
Taux de fluor (%)	18,9	21,9	23,1	24,2	25,1	25,9

Dans un premier temps, les fractions solubles contenues dans les RIP AMPS/DFODDE (50/50) synthétisés ont été mesurées à la fois dans le dichlorométhane, solvant des précurseurs fluorés, du TPMTGE et des amorces, et dans le méthanol, solvant de tous les précurseurs (Figure III - 19).

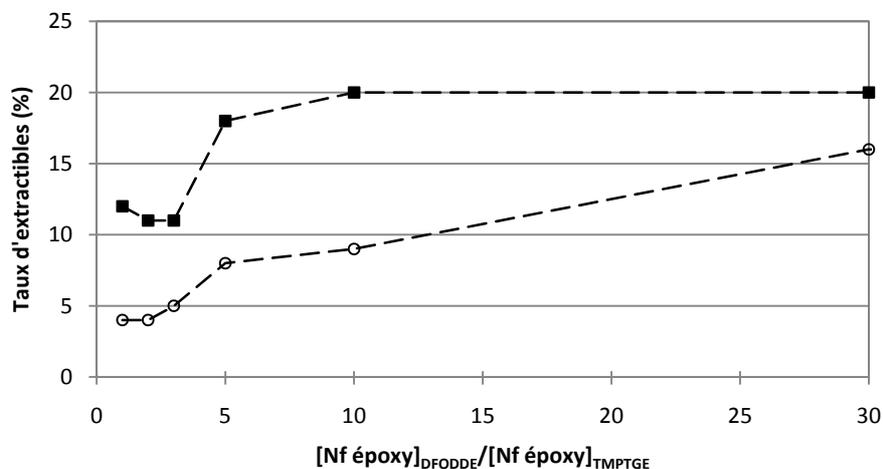


Figure III - 19 : Taux d'extractibles des RIP AMPS/DFODDE (50/50) extraits au dichlorométhane (O) et au méthanol (■) en fonction du rapport R

Quel que soit le solvant d'extraction, les taux d'extractibles augmentent d'environ 10% quand le rapport R passe de 1 à 30, c'est-à-dire lorsque la densité de réticulation du réseau DFODDE diminue. Il est donc préférable d'élaborer des RIP dans lesquels la densité de réticulation est la plus élevée possible (R faible).

Dans un deuxième temps, le gonflement dans l'eau et la stabilité chimique dans une solution de Fenton de ces mêmes RIP ont été mesurées à 70°C (Figure III - 20). Le taux de gonflement des matériaux chute de 21 à 8% en masse lorsque la densité de réticulation du réseau partenaire neutre DFODDE diminue, soit quand le rapport R augmente de 1 à 30. Ce comportement est inverse à ce qui est généralement observé. Toutefois, dans notre système, la densité de réticulation est directement liée à la teneur en fluor qui affecte également le gonflement dans l'eau. Ainsi, ce comportement est dû à une teneur en élément fluor plus importante aux grands R qu'aux petits. Ces taux de gonflement restent inférieurs à 25% quelle que soit la densité de réticulation du RIP. Le taux gonflement du matériau est semblable à celui du Nafion® 117, mesuré dans les mêmes conditions, lorsque R est proche de 2 - 3.

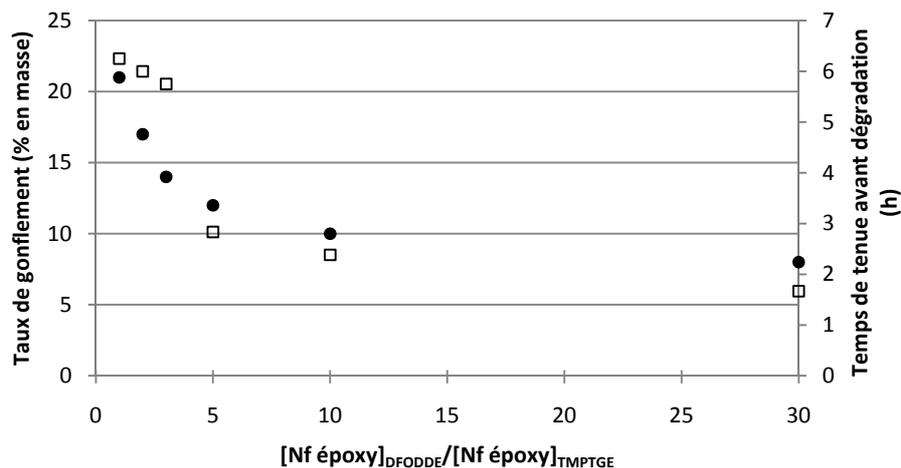


Figure III - 20 : (●) Taux de gonflement et (□) stabilité chimique de RIP AMPS/DFODDE (50/50) en fonction du rapport en fonction du rapport $R - T = 70^{\circ}\text{C}$

La stabilité chimique a été également mesurée dans une solution de Fenton à 70°C (Figure III - 20). Curieusement, la stabilité chimique de ces RIP suit la même évolution que le taux de gonflement, ce qui n'était pas du tout le cas dans les différents semi-RIP étudiés précédemment (la stabilité diminuait lorsque le taux de gonflement augmentait). Cette stabilité diminue de 1,8 à 6,25h avec l'augmentation de la densité de réticulation du réseau DFODDE, soit quand R diminue. Les RIP AMPS/DFODDE (50/50) sont donc plus stables en milieu oxydant lorsque la densité de réticulation du réseau partenaire DFODDE est élevée, c'est-à-dire lorsque le taux de fluor est plus faible. Nous n'avons pas pour l'instant d'interprétation claire pour ces résultats.

Dans un troisième temps, la mesure de la conductivité protonique de ces matériaux est réalisée à température ambiante. Elle a été évaluée à 10^{-3} S.cm⁻¹, quelle que soit la densité de réticulation du réseau partenaire DFODDE (Figure III - 21). Cette conductivité est du même ordre de grandeur que les membranes semi-RIP PEEK-S/OFHDA synthétisées dans le chapitre précédent. Elle reste également dix fois plus basse que celle du *Nafion 117* ($\sigma = 1,7.10^{-2}$ S.cm⁻¹) mesurée dans les mêmes conditions.

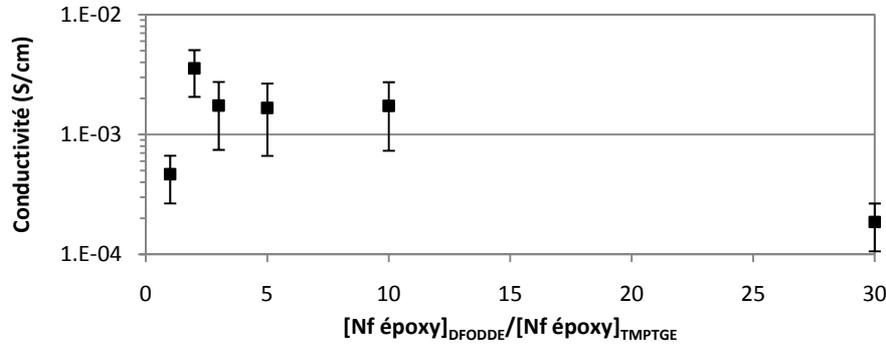


Figure III - 21 : Conductivité protonique à température ambiante de RIP AMPS/DFODDE (50/50) en fonction du rapport R

Ainsi, à partir de l'ensemble de ces résultats, le meilleur compromis pour avoir des matériaux correctement réticulés, c'est-à-dire ayant de faibles taux d'extractibles, un taux de gonflement dans l'eau proche de celui du Nafion et une stabilité chimique élevée, est de fixer le rapport (R) du nombre de fonction époxyde du DFODDE sur le nombre de fonction époxyde du TMPTGE à 3. Le taux de fluor dans un RIP AMPS/DFODDE (50/50) sera alors de 23,1% en masse. Cependant, dans les conditions de synthèse utilisées, les matériaux obtenus sont toujours morcelés, or pour des tests en pile, une dimension de 4x4cm², au minimum, est requise. Il est donc impératif de parvenir à réaliser des membranes de plus grande surface.

III.2.b. Réalisation de membranes de grande taille

Plusieurs moyens techniques ont été envisagés et testés pour la réalisation de membranes RIP AMPS/DFODDE de grande taille (4x4cm²).

Initialement, les membranes RIP ont été réalisées en moule ouvert, en coulant le mélange réactionnel sur une plaque de verre. Dans un premier temps, le programme thermique a été modifié pour limiter l'évaporation du solvant au cours de l'étape de polymérisation afin d'éviter l'augmentation trop rapide de la viscosité du milieu réactionnel. Une rampe de température a été imposée de la température ambiante jusqu'à 90°C avant le début du programme thermique de 3h à 90°C, et ce, pour éviter une polymérisation rapide entraînant de fortes contraintes physiques dans le film menant à son déchirement. A la fin de cette procédure, le film résultant est toujours morcelé sur la plaque de verre (Figure III - 22a). La taille des morceaux n'étant pas satisfaisante, le moule ouvert est remplacé par un moule fermé constitué de deux plaques de verre séparées par un joint de Téflon de 250µm d'épaisseur, et maintenues par des pinces. Le

solvant ne peut alors quasiment pas s'échapper. Que le mélange subisse ou non une montée progressive jusqu'à 90°C, avant le début du programme thermique, les matériaux sont obtenus en un seul morceau. Cependant, lors du démoulage, le film adhère aux plaques de verre et ne peut être démoulé sans se déchirer ne permettant pas d'obtenir des membranes de grande taille.

Dans un second temps, les plaques de verre ont été traitées de façon à les rendre plus hydrophobe pour limiter l'adhérence des matériaux sur leur surface. Par un procédé de silylation, les fonctions hydroxyle de surface du verre ont été remplacée par des groupements $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ rendant ainsi la surface du verre hydrophobe. Avec cette technique, des matériaux de grande taille ont été obtenus soit $4 \times 4 \text{ cm}^2$ (Figure III - 22b).

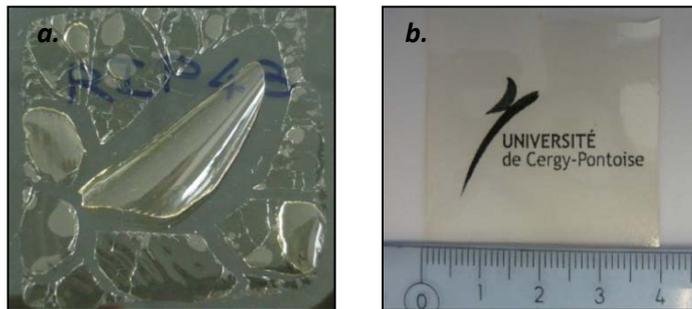


Figure III - 22 : Photographies des films RIP AMPS/DFODDE avec $R = 3$ réalisés (a) en moule ouvert et (b) en moule fermé dont les plaques de verre ont préalablement été silylées

Dans la suite de ce chapitre, tous les matériaux seront réalisés dans un moule constitué de deux plaques de verre silylées séparées par un joint de Téflon de $250 \mu\text{m}$ d'épaisseur, maintenues par des pinces. Le mode opératoire pour préparer le mélange réactionnel reste le même. Le rapport (R) a été fixé à 3 et le programme de polymérisation reste identique soit 60s d'irradiation suivie de 3h à 90°C. Ce mode opératoire de synthèse de RIP AMPS/DFODDE (50/50) a donc été utilisé pour élaborer d'autres membranes RIP AMPS/DFODDE de différentes compositions massiques.

III.3. Variation de la composition

Une série de RIP à base de réseaux AMPS et DFODDE, a été synthétisée dans les conditions établies précédemment, et dont la composition varie de 30 à 70% en masse en réseau polyélectrolyte. L'ensemble des RIP AMPS/DFODDE est répertorié dans le Tableau III - 8, ainsi que les valeurs théoriques du taux de fluor et de CEI de chacun d'eux.

Tableau III - 8 : Taux de fluor et valeur de CEI des RIP AMPS/DFODDE de différentes proportions massiques en réseau polyélectrolyte AMPS-OFHDA

Proportion massique des réseaux partenaires dans le RIP AMPS/DFODDE (%)		Taux de fluor	CEI
DFODDE – TMPTGE (R =3)	AMPS – OFHDA (90/10)	(% massique)	(méq/g)
70	30	30,7	1,30
60	40	26,9	1,73
50	50	23,1	2,16
40	60	19,3	2,59
30	70	15,5	3,04
0	100	4,1	4,34

Dans un premier temps, l'architecture RIP de ces matériaux a été validée par des mesures d'extraction solide/liquide effectuées au dichlorométhane et au méthanol pour des proportions massiques en réseau AMPS supérieures ou égales à 40% (Figure III - 23). Dans ce cas, les taux d'extractibles de ces matériaux sont de l'ordre de 10% dans le dichlorométhane et de 16% dans le méthanol. Ils restent convenables du fait de la présence de 8% de photoamorceurs (BME et PDST) détectés sur les analyses RMN ¹H des fractions solubles (Annexe 7), et de 2 à 3% de DMAc (mesurés par ATG). Ces résultats permettent d'affirmer que les deux réseaux partenaires des matériaux synthétisés sont correctement réticulés.

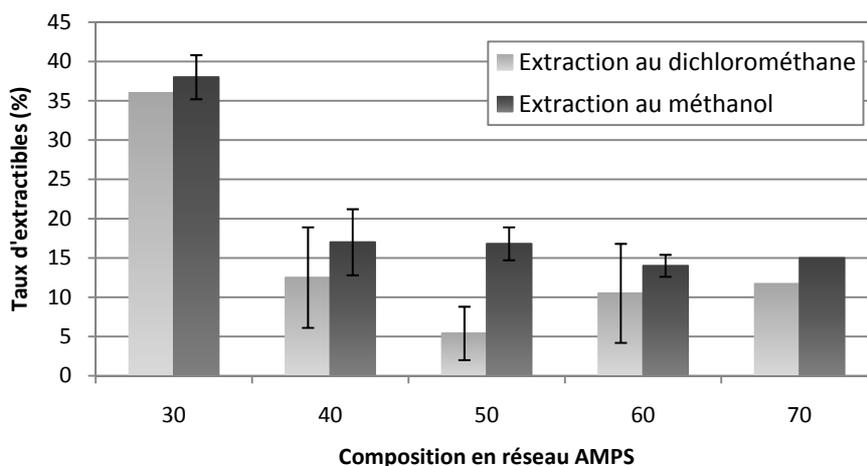


Figure III - 23 : Taux d'extractibles au dichlorométhane et au méthanol de RIP AMPS/DFODDE dont la composition massique en réseau polyélectrolyte (AMPS-OFHDA) varie de 30 à 70%

Par contre, dans le cas du RIP AMPS/DFODDE (30/70), quel que soit le solvant d'extraction, les taux d'extractibles sont de 36% traduisant un matériau mal réticulé. Seul l'AMPS n'est pas soluble dans le dichlorométhane, donc pour que les taux de fractions solubles mesurées dans les deux solvants soient identiques cela implique que seuls les précurseurs du réseau simple DFODDE et des oligomères ont été extraits (Annexe 8). Afin d'expliquer ce résultat, nous avons tenté la synthèse du réseau simple DFODDE/TMPTGE dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les RIP. Mais, nous ne sommes jamais parvenus à synthétiser ce réseau en absence d'AMPS.

L'hypothèse est que le milieu réactionnel ne serait pas assez acide pour catalyser la polymérisation des époxydes qui conduirait à la formation d'un réseau. Nous avons donc tenté de catalyser la réaction de polymérisation cationique des époxydes en ajoutant un acide fort au mélange réactionnel initial contenant uniquement les précurseurs du réseau simple. Plusieurs types d'acides ont été testés. La quantité ajoutée est équivalente au nombre de moles d'acide présentes dans un RIP AMPS/DFODDE (40/60) soit $2,9 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide par gramme de précurseur du réseau DFODDE/TMPTGE. Ensuite, les mélanges sont photopolymérisés pendant 60s puis placés à 90°C pendant un minimum de 3h. Les résultats de ces tests sont présentés dans le Tableau III - 9.

Tableau III - 9 : Résultats des synthèses du réseau simple DFODDE/TMPTGE effectuées en présence de différents acides

Type d'acide	Temps de polymérisation à 90°C (h)	Résultat
Acide para-toluène sulfonique (APTS)	34	Pas de réticulation
AMPS	3	Réticulation
AMPS en présence d'hydroquinone	3	Réticulation

Un matériau est obtenu uniquement lorsque de l'AMPS, en présence ou non d'hydroquinone, un inhibiteur de la polymérisation radicalaire, est ajouté. Par contre, le milieu réactionnel reste liquide si l'AMPS est remplacé par l'acide para-toluène sulfonique. La différence entre les deux acides est que l'un est aromatique et l'autre aliphatique, ce qui leur confère une force d'acidité différente. En effet, en milieu polaire aprotique, le pKa de l'AMPS est de -2,6 [36] alors que celui de l'APTS est de 0,9 soit presque trois fois plus faible.

Une extraction au Soxhlet® a été réalisée avec de l'eau pendant 48h sur chacun des réseaux simples DFODDE/TMPTGE synthétisés en présence d'AMPS, afin d'extraire ce dernier. Les taux d'extractibles mesurés sur les matériaux synthétisés en présence ou non d'hydroquinone, sont respectivement de 47 et 41%. L'analyse RMN ^1H de ces fractions solubles confirme que l'AMPS est bien extrait des matériaux (la proportion massique d'AMPS introduite dans le mélange réactionnel est de 36%); mais également une partie des précurseurs et/ou de chaînes linéaires du réseau DFODDE (Annexe 9). Les protons aromatiques de l'hydroquinone, quant à eux, n'apparaissent pas sur le spectre probablement du fait de la faible quantité introduite dans le mélange réactionnel. Le matériau étant synthétisé en présence de DMAc, celui-ci est retrouvé aussi dans les fractions solubles.

La confrontation de l'ensemble de ces résultats mène à conclure que le réseau DFODDE/TMPTGE ne peut être synthétisé qu'en présence d'AMPS et pour une quantité minimale de 60% de la masse des précurseurs DFODDE et TMPTGE. Ceci explique les valeurs élevées des taux d'extractibles du RIP AMPS/DFODDE (30/70). Ce matériau ne contenant que 27% en masse d'AMPS, il ne peut être correctement réticulé, le réseau DFODDE/TMPTGE se faisant partiellement.

III.4. Caractérisation des RIP à base d'AMPS associé au réseau DFODDE/TMPTGE

Dans cette partie du chapitre, seuls les matériaux RIP AMPS/DFODDE correctement réticulés, c'est-à-dire ayant un taux d'AMPS supérieur à 36% en masse, ont fait l'objet d'études plus approfondies de leurs propriétés. Les stabilités thermique et chimique ont été réalisées, ainsi que des mesures de taux de gonflement et de conductivités protoniques en cellule thermostatée. Les propriétés thermomécaniques ont également été étudiées.

III.4.a. Stabilité thermique

Le réseau simple AMPS/OFHDA (90/10) réalisé dans les mêmes conditions de synthèse que les RIP est analysé par ATG pour déterminer sa stabilité thermique. La Figure III - 24 montre qu'il se dégrade à partir de 175°C (température relevée à 5% de perte de masse). Cette dégradation se fait en trois étapes, la première de 165 à 250°C, la seconde de 250 à 350°C et la dernière au-delà de 360°C. Nous avons montré au chapitre 2 (cf. § IV.5.a) que le réseau simple OFHDA est stable jusqu'à 385°C. Dans le réseau AMPS/OFHDA, l'OFHDA est utilisé comme réticulant. L'étape de décomposition au-delà de 360°C correspond donc certainement à la dégradation des nœuds de réticulation.

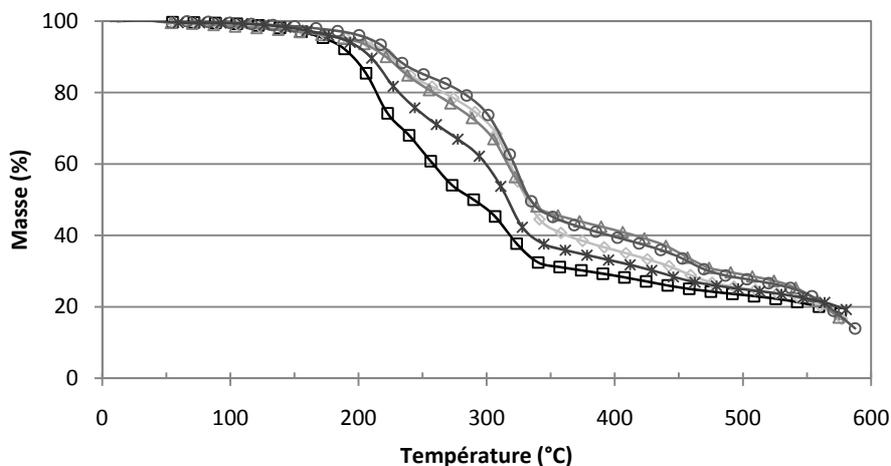


Figure III - 24 : Thermogrammes obtenus par ATG (□) du réseau simple AMPS/OFHDA et de RIP AMPS/DFODDE de compositions massique (◇) 40/60, (Δ) 50/50, (○) 60/40, (*) 70/30 – Sous air synthétique – Vitesse de chauffe = 20°C/min

Les RIP AMPS/DFODDE sont stables thermiquement jusqu'à 180°C quelle que soit leur composition. Quatre étapes de décomposition sont observées sur les thermogrammes. Les deux premières se trouvent dans les mêmes gammes de température que celles du réseau simple AMPS et correspondent à des phénomènes identiques. La troisième étape de dégradation débute à partir de 400°C et la quatrième à partir de 500°C et doivent certainement correspondre à la dégradation du réseau DFODDE.

III.4.b. Taux de gonflement et stabilité chimique

Ces membranes ayant pour but d'être utilisées en pile à combustible, des vitesses de gonflement et de perte de masse ont été mesurées à 70°C, respectivement dans l'eau et dans une solution de Fenton. Les membranes RIP AMPS/DFODDE présentent des cinétiques de gonflement de même allure et ce quelle que soit la composition. Les matériaux atteignent un gonflement quasi-maximum en quelques minutes, et leur taux de gonflement est maximal au bout de 4h (Figure III - 25a). Notons que le taux de gonflement du RIP AMPS/DFODDE (50/50) est plus élevé (47%) que celui que nous avons reporté au paragraphe III.2.a de ce même chapitre (14%). Cette différence ne peut être qu'associée au mode de synthèse (moules ouvert et fermé) que nous avons modifié pour obtenir des échantillons de grandes tailles.

Pour déterminer leur stabilité chimique, les matériaux préalablement gonflés d'eau ont été immergés dans une solution oxydante à 70°C. Au début de l'immersion, un gonflement du matériau est observé (Figure III - 25b). Cette augmentation de la masse des matériaux traduit le début de la dégradation des chaînes et des nœuds de réticulation du réseau entraînant ainsi l'augmentation de sa capacité de gonflement [37]. A la suite de ce gonflement supplémentaire, une perte de masse est observée. La stabilité chimique d'un matériau est le temps pendant lequel sa masse est strictement supérieure à 99% de sa masse de départ.

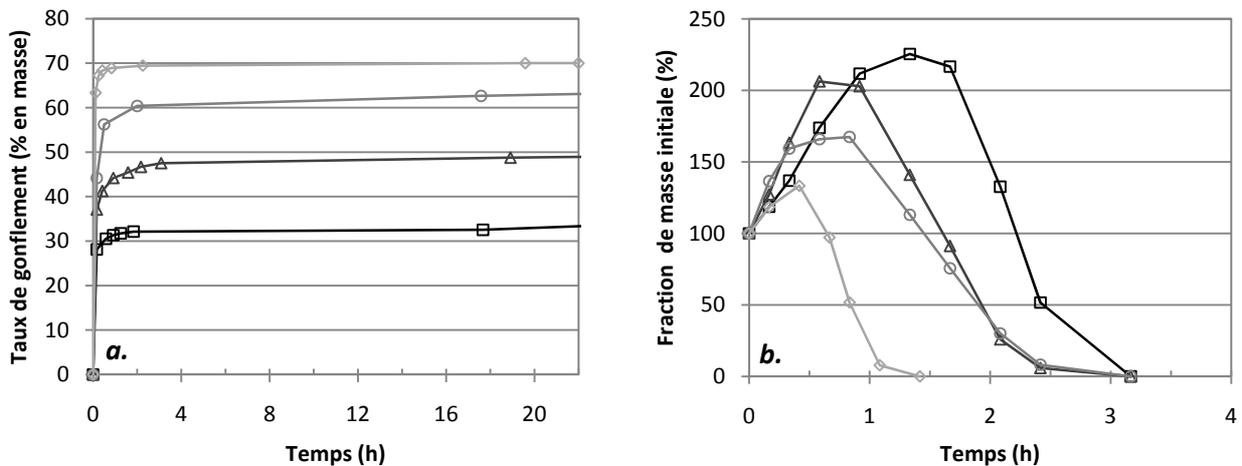


Figure III - 25 : Cinétiques de (a) gonflement dans l'eau et (b) perte de masse dans la solution de Fenton, réalisées à 70°C sur des RIP AMPS/DFODDE de différentes proportions en réseau AMPS/OFHDA : (□) 40%, (Δ) 50%, (○) 60%, et (◇) 70%

Le taux de gonflement des membranes RIP AMPS/DFODDE croît progressivement de 35 à 70% avec l'augmentation de la proportion en réseau polyélectrolyte de 40 à 70% en masse (Figure III - 26). Ces valeurs sont assez faibles par rapport au fort taux de gonflement du réseau simple AMPS/OFHDA en proportion massique 90/10, qui ne peut être mesuré. En effet, Le matériau, dû fait à d'importantes contraintes liées à la prise d'eau, se détériore complètement une fois immergé. Il est aussi peu stable en milieu hydrolytique que dans un environnement oxydant.

Les membranes RIP AMPS/DFODDE ont une stabilité chimique d'environ 2h pour une proportion massique en réseau AMPS de 40%. Cette stabilité diminue progressivement jusqu'à 40min quand la proportion massique en réseau AMPS est de 70%.

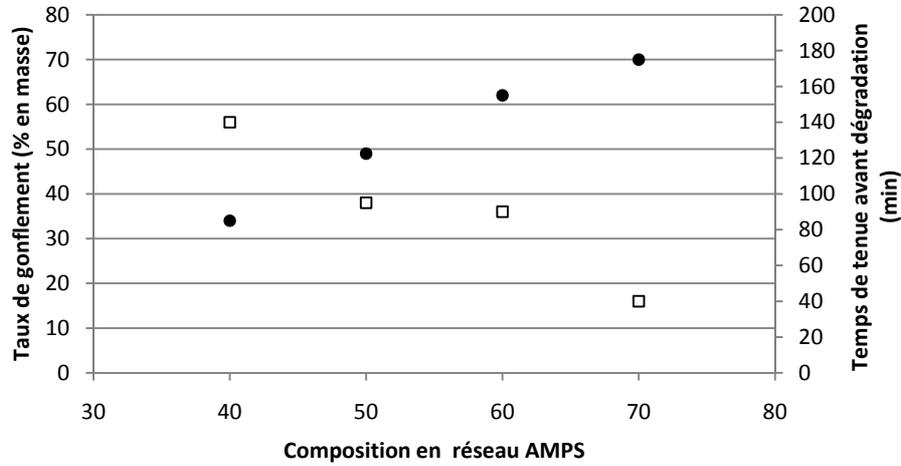


Figure III - 26 : (●) Taux de gonflement dans l'eau et (□) stabilité chimique dans une solution de Fenton des RIP AMPS/DFODDE de différentes compositions en réseau AMPS – $T = 70^{\circ}\text{C}$

III.4.c. Conductivité protonique

Des mesures de conductivité protonique ont été réalisées sur l'ensemble des RIP AMPS/DFODDE dont la composition massique en polyélectrolyte varie de 40 à 70%. Ces mesures sont effectuées dans un premier temps à température ambiante, soit 18°C ; et dans un second en faisant varier la température du dispositif tout en gardant un taux d'humidité relative de 90%.

III.4.c.1. A température ambiante en fonction de la composition

Curieusement, la conductivité protonique des RIP AMPS/DFODDE, mesurée à 18°C , diminue lorsque la teneur en réseau polyélectrolyte augmente (Figure III - 27). Elle passe de $1,6 \cdot 10^{-2}$ à $1,07 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ quand la CEI augmente de 1,73 à $3,04 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.

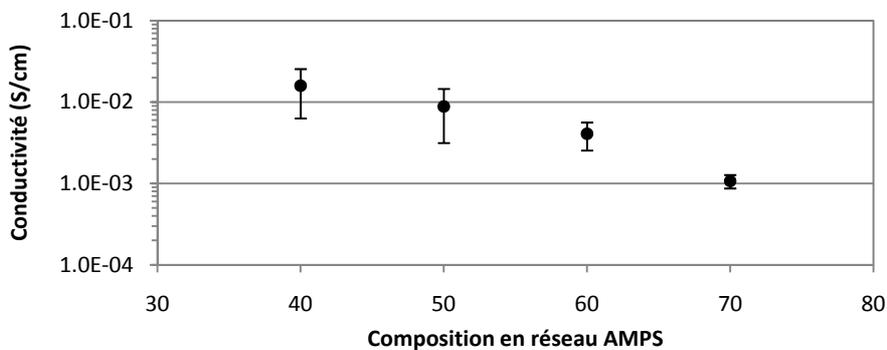


Figure III - 27 : Conductivité protonique à température ambiante (18°C) des membranes RIP AMPS/DFODDE de différentes compositions massiques en réseau AMPS variant de 40 à 70%

Cette variation inattendue ne semble pas liée au taux de gonflement des matériaux. En effet, le taux de gonflement dans l'eau des RIP augmente avec la proportion de réseau AMPS, ce qui est logique. A l'heure actuelle, nous ne sommes pas parvenus à trouver une explication à ce résultat. Toutefois, étant données les valeurs de conductivité protonique mesurées, le réseau AMPS forme certainement une phase continue sur l'ensemble du RIP quelle que soit la composition de ce dernier.

III.4.c.2. Pour une composition en fonction de la température

La conductivité protonique a été mesurée en fonction de la température sur des membranes RIP AMPS/DFODDE (40/60) et (50/50) pour un taux d'humidité relative fixée à 90% (Figure III - 28). Les échantillons préalablement gonflés d'eau à température ambiante sont placés dans une cellule thermorégulée. La température est augmentée de 20 à 100°C par pas de 10°C. La mesure est prise après un palier de 30min à la température donnée (Figure III - 28).

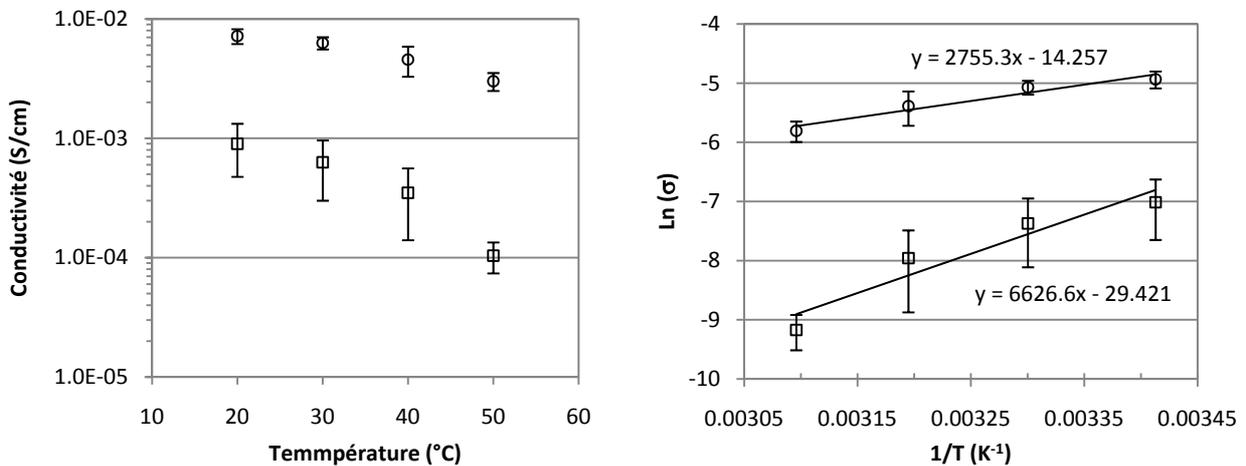


Figure III - 28 : Conductivité protonique des membranes RIP AMPS/DFODDE de compositions massiques en réseau AMPS (□) 40 et (○) 50% en fonction de la température

Tout aussi curieusement, la conductivité protonique diminue avec l'augmentation de la température, et pour une humidité relative constante (90%). Cette diminution est plus importante pour la membrane RIP AMPS/DFODDE (40/60) que pour le RIP AMPS/DFODDE (50/50). D'autre part, au-delà de 50°C, aucune valeur de conductivité n'a pu être mesurée. Les matériaux récupérés après la mesure sont déshydratés (aspect dur et cassant au lieu de souple et flexible) malgré la présence de gouttes d'eau sur ceux-ci. Ces membranes perdent plus facilement l'eau qu'elles contiennent, qu'elles n'en absorbent avec l'augmentation de la température.

L'énergie d'activation apparente de la migration des protons peut être déterminée à partir de la loi d'Arrhenius :

$$\sigma = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

où σ est la conductivité, E_a l'énergie d'activation apparente, R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température (K) et A le facteur pré-exponentiel.

Généralement, l'énergie d'activation peut être déterminée à partir de la pente de la droite $\ln(\sigma) = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Dans notre cas, les valeurs des énergies d'activation apparentes sont négatives contrairement à ce qui est décrit dans la littérature [38, 39]. Cela signifierait que l'augmentation de la température favoriserait à la fois la dynamique impliquée dans le transfert de protons et de réorganisation structurale, dans ce cas, limite la conductivité protonique au sein des membranes RIP AMPS/DFODDE. Ces résultats ont été confortés par les mesures réalisées par les autres partenaires du projet et sont encore, aujourd'hui, en cours d'interprétation.

III.4.d. Propriétés thermomécaniques

Les propriétés thermomécaniques des réseaux interpénétrés de polymères peuvent apporter des informations sur la morphologie des matériaux. Ainsi, l'ensemble des RIP AMPS/DFODDE a été caractérisé par analyse thermomécanique dynamique (DMTA). Les modules de conservation (E') et les modules élastiques (E'') sont mesurés en fonction de la température. Les modules de perte ($\tan \delta$) sont déduits de ces mesures.

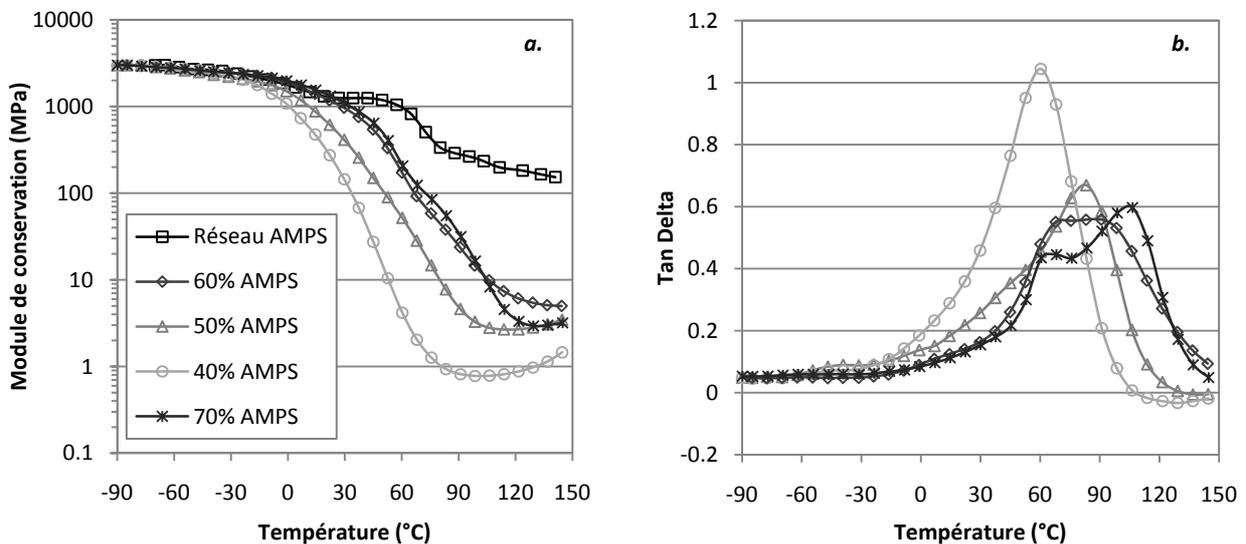


Figure III - 29 : (a) Module de conservation et (b) $\tan \delta$ de RIP AMPS/DFODDE dont la composition massique en réseau AMPS varie de 40 à 70% - Réseau simple AMPS/OFHDA (90/10) – Vitesse de balayage = $3^\circ\text{C}/\text{min}$

Le réseau simple AMPS présente deux transitions viscoélastiques, l'une à -30°C de très faible amplitude et l'autre à 60°C (relevées à l'onset) (Figure III - 29a). Ces transitions peuvent correspondre à deux phases de différentes densités de réticulation, au sein de ce réseau. Une phase moins réticulée relaxerait à plus basse température que la phase plus fortement réticulée. Ces résultats sont en accord avec des mesures

reportées dans la littérature pour des réseaux POE/AMPS (10/90) [40]. Notons que ces transitions viscoélastiques du réseau simple AMPS se situent entre -30 et 90°C, soit dans la gamme de température de fonctionnement de la membrane d'une pile à combustible.

Les thermogrammes enregistrés sur les RIP ont tous la même allure. Le module de conservation est stable jusqu'à -30°C, quelle que soit la proportion en polyélectrolyte. Puis une chute de module de conservation est détectée entre -30 et 120°C, selon la composition du RIP. Enfin, le plateau caoutchoutique est atteint à différentes températures, selon la composition du RIP. La position du module de ce plateau dépend également de la composition du RIP. La valeur du module de conservation augmente avec la proportion de réseau AMPS dans le RIP. Ce comportement est caractéristique de matériau présentant une morphologie dans laquelle les deux phases sont co-continues. Une légère remontée du module au niveau du plateau caoutchoutique est observée. Elle est plus importante pour les RIP AMPS/DFODDE (40/60) que pour le RIP AMPS/DFODDE (50/50). Ainsi, le réseau AMPS doit être réticulé moins correctement dans le RIP AMPS/DFODDE (40/60).

Parallèlement, une température de relaxation mécanique (T_{α}) est visible sur la Figure III - 29b pour l'ensemble des compositions du RIP. La T_{α} se décale vers des températures plus élevées quand la proportion massique en réseau AMPS augmente. Elle est de 60°C pour un RIP contenant 40% en masse de réseau AMPS et de 80°C pour un RIP contenant 60% en masse de réseau polyélectrolyte.

III.5. Montage en pile

Les membranes RIP AMPS/DFODDE présentées précédemment, n'ont pu être caractérisées en pile au LPPI. En effet, lors du serrage de l'assemblage Electrode/Membrane/Electrode (EME), la membrane a été systématiquement découpée par le bord des électrodes conduisant à des fuites pour chacun des gaz. Les tests en pile présentés ci-dessous ont donc été réalisés au CEA.

Comme convenu dans le projet, le protocole expérimental de synthèse des membranes leur a été transmis pour qu'ils élaborent des membranes de plus grande dimension. Pour cela, la densité de réticulation du réseau AMPS a été augmentée afin de réduire le taux de gonflement de la membrane et ainsi la rendre plus résistante. Les tests en pile ont donc été réalisés sur une membrane RIP AMPS/DFODDE (70/30) dans laquelle le réseau AMPS est réticulé avec 30% en masse d'OFHDA ($CEI = 2,43 \text{ mmol.g}^{-1}$) au lieu de 10% dans le cas des membranes présentées dans le paragraphe précédent.

Des montages de 25 cm² ont été réalisés avec ce RIP et du Nafion® 212, pour comparaison. Ils ont été testés en cellule PEMFC dans les mêmes conditions, soit un taux d'humidité relative de 100% en O₂ et pour deux températures 25 et 60°C (Figure III - 30).

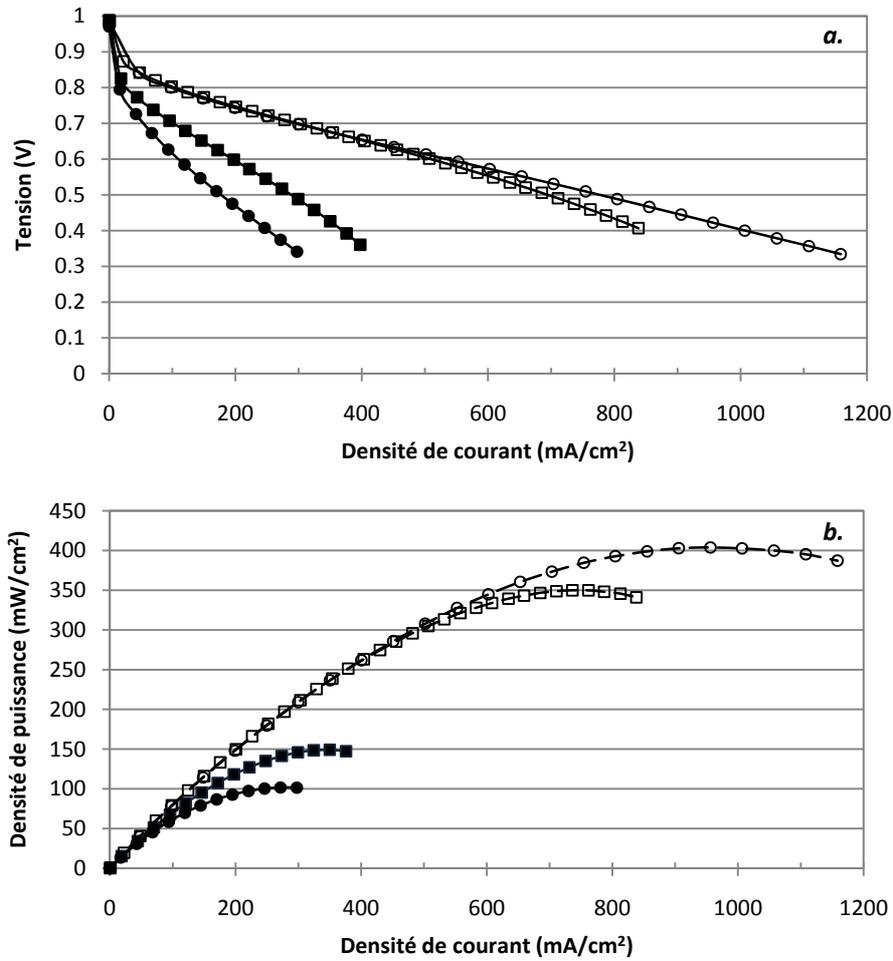


Figure III - 30 : (a) Courbes de polarisation et (b) Courbes de densité de puissance enregistrées sur un AME contenant (carré) une membrane RIP AMPS/DFODDE (70/30) de 100 μ m d'épaisseur et (cercle) du Nafion® 212 de 50 μ m d'épaisseur, à (symbole plein) 25°C et (symbole vide) 60°C

La tension de circuit ouvert (OCV) est du même ordre de grandeur quelle que soit la membrane (environ 0,95V) (Figure III - 30a). Ces valeurs assez élevées indiquent que la perméabilité à l'hydrogène de la membrane RIP est faible. La courbe de polarisation enregistrée avec la membrane RIP est plus élevée que celle du Nafion® à 25°C, par contre l'inverse est observé à 60°C.

Les performances de cette membrane RIP sont meilleures que celle du Nafion, à 25°C (Figure III - 30b). La densité de puissance maximale de la membrane RIP (150mW/cm²) est atteinte pour une densité de courant de 10mA/cm² tandis que celle du Nafion (100mW/cm²) l'est à 200mA/cm². En revanche, lorsque la température est portée à 60°C, ces performances sont légèrement plus basses que celle du Nafion. La densité de puissance maximale de la membrane RIP (350mW/cm²) est atteinte pour une densité de courant de 650mA/cm² tandis que celle du Nafion (400mW/cm²) l'est à 850mA/cm². A 70°C, la courbe de polarisation n'a pu être tracée car la membrane s'est cassée, du fait, soit d'un assèchement, soit d'un gonflement trop important. Les caractérisations en pile se poursuivent actuellement avec d'autres membranes pour lesquelles l'épaisseur, la densité de réticulation des différents réseaux et la composition varient. Quoiqu'il en soit, ce type de membrane semble toujours très prometteur pour l'application en pile.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, deux séries de membranes RIP associant un réseau polymère fluoré et un réseau polyélectrolyte ont été réalisées. L'une contient un réseau polyélectrolyte à base de PEEK-S réduit (PEEK-S-OH) et l'autre un réseau synthétisé à partir d'AMPS, composé commercial. Ces deux séries de matériaux, bien que présentant une même architecture, présentent des certaines propriétés assez différentes.

Les membranes RIP à base de PEEK-S réduit se sont révélées difficiles à obtenir à partir de précurseurs de type éther éther cétone sulfonés (EEK-S) portant des fonctions amine primaire. Plusieurs agents de réticulation ont été envisagés mais, aucun d'entre eux, dans les conditions utilisées, n'ont permis de réticuler le précurseur EEK-S. La voie de synthèse qui a permis de réaliser ce type de RIP consiste à réduire préalablement les fonctions cétone du PEEK-S en fonction hydroxyle qui peuvent ensuite être réticulées par des composés diisocyanates. Ce réseau PEEK-S-OH a ensuite été associé à un réseau OFHDA. Ces matériaux présentent des propriétés proches de celles des membranes semi-RIP OFHDA/PEEK-S présentées dans le chapitre précédent. En effet, leur conductivité protonique est de l'ordre de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, le taux de gonflement du RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) à 70°C est comparable à celui du Nafion[®], et leur stabilité thermique est supérieure à la température de fonctionnement d'une pile. Tout comme les membranes semi-RIP OFHDA/PEEK-S, le mode de transport de l'eau de ce matériau s'est révélé être non Fickien et les coefficients de diffusion diminuent quand la proportion de réseau polyélectrolyte augmente. Toutefois, leur dureté les rend extrêmement cassantes ce qui constitue un inconvénient majeur pour l'application. Ainsi, nous avons montré qu'une membrane plus souple peut être obtenue en diminuant la densité de réticulation du réseau fluoré (introduction de monomère fonctionnel, DDFHA/OFHDA (90/10)). En dépit de cette possibilité, nous n'avons pas pu poursuivre cette voie par manque de temps.

Dans la seconde série de RIP, le réseau polyélectrolyte, formé à partir d'AMPS, est associé au réseau fluoré DFODDE. Pour les réaliser, nous avons, dans un premier temps, remplacé le proton acide de l'AMPS par un cation neutre, afin d'éviter les réactions secondaires avec les précurseurs du réseau fluoré. Plusieurs cations ont été envisagés et seul le tétraméthylammonium nous a permis d'obtenir un réseau AMPS, ⁺NMe₄. Celui-ci a donc ensuite été associé à un réseau DFODDE. Le matériau obtenu est plus souple que les membranes RIP à base de PEEK-S-OH. Par contre, sa conductivité est 100 fois plus faible. La non-reproductibilité de l'étape d'échange du contre ion de l'AMPS et l'aspect bullé du RIP correspondant, nous ont amené à abandonner cette voie de synthèse. Ainsi, plutôt que d'échanger le contre-ion de l'AMPS, nous avons choisi de changer le mode de réticulation du réseau DFODDE en choisissant une voie de synthèse catalysée par les protons.

Le RIP AMPS/DFODDE est réalisé, d'une part, par la copolymérisation radicalaire de l'AMPS et de l'OFHDA et, d'autre part, par la polymérisation cationique du DFODDE et de la TMPTGE. Une étude sur le taux de réticulation du réseau DFODDE a été menée pour déterminer le meilleur rapport molaire ($R=3$) entre les

composés di- et tri-époxyde afin d'obtenir un matériau correctement réticulé. Les membranes résultantes sont souples et, après optimisation des paramètres de synthèse, des membranes de grande taille (16cm²) ont pu être obtenues.

Une série de membranes RIP AMPS/DFODDE contenant entre 40 et 70% en masse de réseau polyélectrolyte, a été synthétisée. Ces matériaux présentent une conductivité de 10^{-2} - 10^{-3} S.cm⁻¹ ainsi que des stabilités thermique et chimique convenables pour l'application en pile. En revanche, lorsque la température augmente, la conductivité de la membrane diminue et ce, à un taux d'humidité relative constant, quelle que soit la composition. De plus, ces matériaux présentent une transition viscoélastique entre -30 et 120°C soit dans la gamme de fonctionnement de la pile.

Malgré ces indicateurs défavorables, une membrane RIP AMPS/DFODDE (70/30) a été réalisée et testée en pile par le CEA. Dans les mêmes conditions de mesure, cette membrane a de meilleures performances que le Nafion[®] 212 à 25°C. Ce type de membrane RIP reste donc très prometteur et est encore à l'étude dans les différents laboratoires partenaires du projet.

Références

- ¹ T. Yamaguchi, F. Miyata, S. Nakao, *Adv Mater.*, 15 (2003) 1198-1201
- ² C.W. Walker, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1797-A1803
- ³ C. Barrère, F. Dal Maso, *Institut Français du Pétrole*, 52 (1997) 317-335
- ⁴ B. Francis, G.V. Poel, F. Posada, G. Groeninckx, V.L. Rao, R. Ramaswamy, S. Thomas, *Polymer*, 44 (2003) 3687-3699
- ⁵ P. Zinck, J.F. Gérard, *Composites Science and Technology*, 68 (2008) 2028-2033
- ⁶ M.J. Shim, S.W. Kim, *Polymer Journal*, 30 (1998) 73-77
- ⁷ I. Mihail, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, *Smithers Rapra Technomogy*, chap2 (2005) 13-30
- ⁸ R.N. Salvatore, C.H. Yoon, K.W. Jung, *Tetrahedron*, 57 (2001) 7785-7811
- ⁹ R.A. Altman, K.W. Anderson, S.L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, 73 (2008) 5167-5169
- ¹⁰ S. Gu, G. He, X. Wu, Y. Guo, H. Liu, L. Peng, G. Xiao, *Journal of Membrane Science*, 312 (2008) 48-58
- ¹¹ S.D. Mikhailendo, K. Wang, S. Kaliaguine, P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, *Journal of Membrane Science*, 233 (2004) 93-99
- ¹² K. Nakabayashi, T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules*, 43 (2010) 5756-5761
- ¹³ L.K. Chen, C.S. Wu, M.C. Chen, K.L. Hsu, H.C. Li, C.H. Hsieh, M.H. Hsiao, C.L. Chang, P.P.J. Chu, *Journal of Membrane Science*, 361 (2010) 143-153
- ¹⁴ S. Zhong, T. Fu, Z. Dou, C. Zhao, H. Na, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 51-57
- ¹⁵ S. Zhong, C. Liu, H. Na, *Journal of Membrane Science*, 326 (2009) 400-407
- ¹⁶ H. Li, G. Zhang, J. Wu, C. Zhao, Y. Zhang, K. Shao, M. Han, H. Lin, J. Zhu, H. Na, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 6443-6449
- ¹⁷ S. Feng, Y. Shang, G. Liu, W. Dong, X. Xie, J. Xu, V.K. Mathur, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 6450-6458
- ¹⁸ H. Li, G. Zhang, J. Wu, C. Zhao, Q. Jia, C.M. Lew, L. Zhang, Y. Zhang, M. Han, J. Zhu, K. Shao, J. Ni, H. Na, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 8061-8066
- ¹⁹ Y.P. Gnanarajan, N.P. Iyer, A.S. Nasar, G. Radhakrishnan, *European Polymer Journal*, 38 (2002) 487-495
- ²⁰ J. Schmeisser, S. Holdcroft, S. Fraser, J. Yu, T. Ngo, G. McLean, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 387-394
- ²¹ J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 2413-2421
- ²² T. Hamaya, S. Inoue, J. Qiao, T. Okada, *J. Power Sources*, 156 (2006) 311-314
- ²³ J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Polymer*, 46 (2005) 10809-10816
- ²⁴ E. Zygadlo-Monikowska, Z. Florjanczyk, E. Wielgus-Barry, E. Hildebrand, *J. Power Sources*, 159 (2006) 392-398
- ²⁵ G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4th edition, Wiley – Interscience, Chap3 (2004) 245-254
- ²⁶ Y. Yagci, S. Jockush, N.J. Turro, *Macromolecules*, 43 (2010) 6245-6260
- ²⁷ G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4th edition, Wiley – Interscience, Chap7 (2004) 554-559
- ²⁸ S. Penczek, P. Kubisa, *Comprehensive Polymer Science*, Chairman of the Editorial Board : Sir Geoffrey Allen .Frs, Deputy Chairman of the Editorial Board : John C. Bevington, Vol.3, Chap48, 751-786
- ²⁹ J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *Epoxy Resin Chemistry*, (1979) 1-16
- ³⁰ C. Dursun, M. Degirmenci, Y. Yagci, S. Jockusch, N.J. Turro, *Polymer*, 44 (2003) 7389-7396
- ³¹ Ideisan I. Abu-Abdoun, A. Ledwith, *Journal of Polymer Research*, 14 (2007) 99-105
- ³² H. Li, K. Ren, D.C. Neckers, *Macromolecules*, 34 (2001) 8637-8640

³³ S.J. Park, F.L. Jin, J.R. Lee, J.S. Shin, *European Polymer Journal*, 41 (2005) 231-237

³⁴ C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, H. Le Xuan, *European Polymer Journal*, 32 (1996) 1319-1331

³⁵ L. Lecamp, C. Pavillon, P. Lebaudy, C. Bunel, *European Polymer Journal*, 41 (2005) 169-176

³⁶ C. Gibon, Thèse : Membrane composite polymère fluoré/polyélectrolyte pour pile à combustible : relations structure – propriétés, Paris (2006)

³⁷ R.Q. Fu, J.J. Woo, S.J. Seo, J.S. Lee, S.H. Moon, *J. Membr. Sci.*, 309 (2008) 156-164

³⁸ S. Lee, W. Jang, S. Choi, K. Tharanikkarasu, Y. Shul, H. Han, *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (2007) 2965-2972

³⁹ L. Li, J. Zhang, Y. Wang, *Journal of Membrane Science*, 226 (2003) 159-167

⁴⁰ L.Chikh, S.Girard, D.Teyssié, O. Fichet, *Journal of Applied Polymer Science*, 107(6) (2008) 3672-3680

Conclusion générale

- Conclusion générale -

L'intérêt croissant des matériaux conducteurs protoniques présentant une architecture de réseaux (semi-) interpénétrés de polymères ((semi-)RIP) pour l'application membrane pour pile à combustible est récent. Dans la littérature, une large gamme de semi-RIP, combinant un polyélectrolyte linéaire (Nafion[®], PAMPS, PSSA, SPI, PEEK, ...) et une matrice hydrophile (PVA, PAA) ou un polymère linéaire hydrophobe (PVDF, PVC, PTFE) enchevêtré dans un réseau de polyélectrolyte, est décrite. Leurs caractéristiques sont généralement affectées par leur composition et la densité de réticulation du réseau. Par contre, leur conductivité protonique varie peu ou pas lorsque la proportion en polyélectrolyte est telle que la capacité d'échange ionique du matériau est supérieure à 0,8 - 1 mmol.g⁻¹. La possibilité d'application comme membrane pour pile à combustible des semi-RIP semble donc validée bien que très peu d'études soient complètes, c'est-à-dire présentant un test du matériau en pile. D'autre part, également peu de travaux sur les réseaux interpénétrés de polymères (RIP) ont été décrits, ce qui a pour conséquence un manque d'information sur les propriétés de tels matériaux pour ce type d'application. Ainsi, aucun RIP associant un réseau polyélectrolyte à un réseau fluoré, n'a, à notre connaissance, été décrit dans la littérature.

L'objectif de ce travail a donc été d'élaborer à partir de nouveaux précurseurs, tant fluorés que polyélectrolyte, des membranes pour pile à combustible ayant une architecture de réseaux interpénétrés de polymères (RIP).

Dans un premier temps, deux séries de membranes semi-RIP ont été réalisées à partir des précurseurs fluorés, le DFODDE et l'OFHDA, et du polyélectrolyte, le PEEK-S. Chacun des réseaux fluorés a été associés au PEEK-S. Les membranes semi-RIP DFODDE/PEEK-S sont flexibles, ont un aspect physique proche de celui du Nafion[®], une conductivité protonique de 10⁻³ S.cm⁻¹, et un faible taux de gonflement à 70°C. Cependant, ces membranes ne se réhydratent pas après avoir été séchées ce qui est un verrou pour une application en pile. Leur développement a donc été interrompu.

En revanche, les membranes semi-RIP OFHDA/PEEK-S se réhydratent sans difficulté et peuvent même subir des cycles de déshydratation/hydratation sans que leurs propriétés en pâtissent. Elles ont donc fait l'objet d'études plus approfondies. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux effets du temps d'évaporation du solvant en sortie de synthèse et du temps d'échange sur certaines propriétés de ces membranes. Alors que le temps d'immersion dans la solution acide pour réaliser l'échange ne modifie pas les propriétés, il n'en est pas de même pour le temps de séchage de la membrane. Ainsi, les coefficients de diffusion diminuent lorsque le temps d'évaporation du solvant augmente traduisant un changement de structure. A notre connaissance, une telle démarche, systématique, n'a jamais été reportée dans la littérature. Cette étude nous a permis de déterminer les conditions optimales de synthèse de ces matériaux pour qu'ils aient les propriétés requises (épaisseur, gonflement, conductivité protonique, ...) pour l'application en pile.

- Conclusion générale -

A la suite de cette optimisation, une série de semi-RIP OFHDA/PEEK-S contenant entre 30 et 70% en masse de PEEK-S a été synthétisée et caractérisée. Les semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) et (30/70) ont également été testés en pile dans les mêmes conditions que le Nafion[®] 117 et se sont révélés présenter de meilleures performances. Enfin, l'épaisseur de ces membranes a pu être réduite de 150 à 40µm, tout en gardant ses propriétés, en remplaçant l'amorçage thermique par un amorçage photochimique. Cependant, ces matériaux restent cassants et fragiles pour l'application visée.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la réalisation de membrane RIP. Aucun réseau n'ayant pu être obtenu à partir du monomère éther éther cétone sulfoné (EEK-S), nous avons choisi de réduire les fonctions cétone du polymère PEEK-S précédent en fonctions hydroxyle. Le polymère PEEK-S-OH ainsi obtenu peut être réticulé avec du HMDI. Ce réseau a été associé au réseau OFHDA pour obtenir une membrane RIP OFHDA/PEEK-S-OH. Des RIP dans lesquels la proportion en masse de réseau polyélectrolyte varie de 50 à 70%, ont été synthétisés et caractérisés. Ces matériaux ont un aspect, une conductivité protonique (10^{-3} S.cm⁻¹) et une stabilité chimique similaires à ceux des semi-RIP OFHDA/PEEK-S. Toutefois, tout comme les semi-RIP OFHDA/PEEK-S, ces RIP se sont révélés rigides et cassants et ne peuvent par conséquent être utilisés, en état, en pile.

Finalement, en remplaçant le réseau de PEEK-S-OH par un réseau à base d'AMPS, nous avons pu synthétiser des membranes plus souples. Ces RIP sont réalisés à partir de la copolymérisation radicalaire de l'AMPS avec l'OFHDA en proportion massique 90/10 associée à la polymérisation cationique du DFODDE et du TMPTGE en rapport molaire $R = 3$. Les membranes obtenues, transparentes et beaucoup plus souples que celles réalisées précédemment, étaient toutefois morcelées. Après optimisation des paramètres de synthèse, des membranes de 4x4cm², dont la proportion massique en réseau AMPS varie de 30 à 70%, ont été réalisées et caractérisées. Ces membranes ont des propriétés proches de celles recherchées, mais voient leur conductivité protonique diminuer lorsque la température augmente. L'une de ces membranes a été testée en pile au CEA et a montré de meilleures performances que le Nafion[®]. Ces matériaux continuent à être caractérisés par les différents partenaires du projet.

Il serait aujourd'hui intéressant de poursuivre le développement et la caractérisation des membranes RIP à base de PEEK-S-OH, notamment en remplaçant le réseau fluoré OFHDA rigide par un réseau beaucoup plus souple. Cela est possible en copolymérisant l'OFHDA avec une proportion élevée d'un monomère monoacrylate fluoré tel que le DDFHA. Ainsi, en faisant varier le taux de réticulation de réseau OFHDA/DDFHA, une large gamme de membrane à base de PEEK-S-OH pourrait être obtenue. Nous disposerions ainsi de RIP avec des taux plus élevés de fluor, des températures de transition vitreuses moins élevées, ... Les membranes RIP à base d'AMPS pourraient également être optimisées, en jouant notamment sur le taux de réticulation du réseau AMPS : le taux de gonflement dans l'eau pourrait alors être diminué et la stabilité chimique augmentée.

- Conclusion générale -

Nous avons démontré dans ce travail que la réalisation de réseaux interpénétrés de polymères associant un réseau polyélectrolyte à un réseau fluoré est possible. Cela ouvre la perspective de la réalisation de nombreuses autres associations. Toutefois, alors que la capacité d'échange ionique des (semi-)RIP peut être modifiée « à façon », les matériaux réalisés dans cette étude, présentent un taux de fluor inférieur au Nafion[®]. Il serait très intéressant d'augmenter ce taux pour améliorer certaines des propriétés, notamment la stabilité chimique, des membranes à architecture RIP développées pour l'application pile à combustible.

Partie Expérimentale

I. Introduction

Dans un premier temps, les modes opératoires des différentes synthèses des réseaux simples fluorés, des semi-RIP et des RIP reportés dans les chapitres II et III sont présentés dans cette partie expérimentale. L'ensemble des techniques de caractérisations que nous avons utilisées, appliquées aux architectures (semi-)RIP, est décrit dans un second temps.

II. Synthèses des matériaux

Les différents solvants, le diméthylacétamide (DMAc – Aldrich - densité = 0,93 – $T_{éb} = 165^{\circ}\text{C}$), le dichlorométhane (VWR - densité = 1,13 – $T_{éb} = 40^{\circ}\text{C}$), le diméthylformamide (DMF – Acros - densité = 0,945 – $T_{éb} = 153^{\circ}\text{C}$) et le toluène (VWR - densité = 0,867 – $T_{éb} = 110^{\circ}\text{C}$) sont distillés avant toute utilisation. Les composés fournis par les différents partenaires du projet (LMOPS, IAM et Eras Labo) ainsi que les différents produits commerciaux ont été utilisés sans traitement préalable.

Suivant la nature des matériaux synthétisés, il peut être nécessaire de changer l'hydrophilie du verre afin de décoller plus facilement les membranes. Cette modification de surface a été réalisée comme suit. Les plaques de verre sont préalablement nettoyées à l'acétone. Celles-ci sont positionnées à la verticale dans un dessiccateur. Un cristalliseur contenant 2mL de chlorotriméthylsilane est posé au centre du dessiccateur avant d'être fermé par un couvercle. La sortie du dessiccateur est plongée dans une solution saturée de soude pour neutraliser les vapeurs d'acide chlorhydrique formées. La silylation est effectuée à température ambiante (18°C) pendant 24h.

II.1. Synthèses des réseaux simples

II.1.a. Synthèse du réseau DFODDE par polyaddition

500mg de monomère diépoxyde 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6',7,7'-dodécafluoro-1,8-octane diol diglycidyl éther ($1,05 \cdot 10^{-3}$ mol - DFODDE) et 51mg de tris(éthylamino)amine ($3,49 \cdot 10^{-4}$ mol - TEAA) ($[\text{époxy}]/[\text{amine}] = 2$) sont introduits dans un tube à hémolyse. Le mélange est agité sous argon pendant 15min. La solution est ensuite coulée entre deux plaques de verres séparées par un joint de Téflon d'épaisseur 250 μm . Le moule est fermé à l'aide de pinces, puis est placé dans un four à 90°C pendant 1h.

Cette synthèse peut être effectuée en masse ou en présence de diméthylacétamide (DMAc) (0,2mL/g de produit). Les matériaux obtenus de ce dernier cas sont séchés sous vide à 50°C afin d'éliminer le DMAc, et ce, jusqu'à masse constante de l'échantillon.

II.1.b. Synthèse du réseau OFHDA par voie radicalaire

II.1.b.1. Amorçage thermique

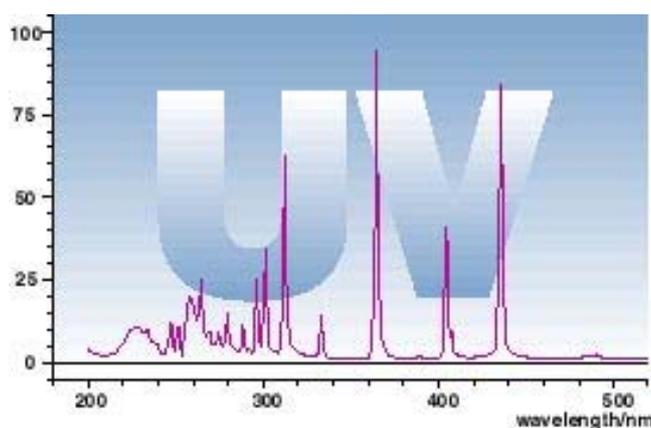
Le monomère fluoré, 2,2',3,3',4,4',5,5'-octafluoro-1,6-hexane diacrylate (OFHDA - 500mg – $1,45 \cdot 10^{-3}$ mol), et l'amorceur thermique, le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN, 22mg soit 5% en mole par rapport au nombre total de fonctions acrylate) préalablement recristallisé dans le méthanol, sont introduits dans un tube à hémolyse. Le mélange est agité sous argon pendant 15 min, puis coulé dans le moule précédemment décrit. Le programme thermique est fixé à 2h à 60°C puis 1h à 120°C.

Comme précédemment, cette synthèse peut être effectuée en masse ou en présence de DMAc (0,2mL/g de produit). Les matériaux obtenus de ce dernier cas sont séchés sous vide à 50°C afin d'éliminer le DMAc, et ce, jusqu'à masse constante de l'échantillon.

II.1.b.2. Amorçage photochimique

Le monomère fluoré, 2,2',3,3',4,4',5,5'-octafluoro-1,6-hexane diacrylate (OFHDA - 500mg – $1,45 \cdot 10^{-3}$ mol), et l'amorceur photochimique, la benzoine méthyl éther (BME, 10mg soit 2% en masse par rapport au monomère fluoré) sont introduits dans un tube à hémolyse. Le mélange est agité sous argon pendant 15 min, puis étalé sur une plaque de verre à l'aide d'un tire film de 120 μ m. La plaque recouverte est placée sur un banc UV (Primarc UV Technology, *Minicure*). Le temps de photopolymérisation est de 60s (soit 10 passages de 6 secondes chacun sous la lampe).

Ce banc UV est équipé d'une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression (120W/cm). Sa longueur d'onde principale d'irradiation est à 365nm (cf. spectre d'émission de la lampe ci-dessous).



Cette synthèse peut également être effectuée en masse ou en présence de diméthylacétamide (DMAc) (0,2mL/g de produit). Les matériaux obtenus de ce dernier cas sont séchés sous vide à 50°C afin d'éliminer le DMAc, et ce, jusqu'à masse constante de l'échantillon.

II.1.c. Synthèse du réseau AMPS, X⁺/OFHDA (90/10) par voie radicalaire

Avant de réaliser le réseau AMPS, X⁺/OFHDA (90/10), le proton acide de l'AMPS a préalablement été échangé par un cation neutre. Cet échange effectué à l'abri de la lumière, l'AMPS étant sensible aux UV, est mis en œuvre comme suit. Dans une solution aqueuse d'AMPS, une solution de sel est ajoutée jusqu'à pH égal à 7. La totalité des protons de l'AMPS est alors échangée par le cation non acide. Ensuite, la solution est lyophilisée pour éliminer l'eau.

Quel que soit le lot de 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique (AMPS) modifié (⁺NMe₄, ⁺NBu₄) utilisé, la synthèse est réalisée de la façon suivante : 450mg d'AMPS modifié sont solubilisés dans 0,75mL de DMAc, à l'abri de la lumière. Le réticulant, soit 50mg du monomère fluoré OFHDA (10% en masse), et l'amorceur thermique soit 20mg d'AIBN (5% en mole de fonctions acrylate et acrylamide) sont ajoutés au mélange. La solution est homogénéisée et placée sous argon pendant 15 min. Celle-ci est ensuite coulée dans un moule formé de deux plaques de verres séparées par un joint de Téflon de 250µm d'épaisseur. L'étape de polymérisation/réticulation est réalisée dans un four pendant 3 h à 60°C, suivi d'une heure à 120°C.

II.1.d. Synthèse du réseau AMPS/OFHDA par voie radicalaire

450mg de monomère 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique (AMPS) sont solubilisés dans 0,6mL de DMAc, à l'abri de la lumière. 50mg de réticulant 2,2',3,3',4,4',5,5'-octafluoro-1,6-hexane diacrylate (OFHDA, 10% en masse par rapport au monomère), et les amorceurs photochimique et thermique, la benzoïne méthyle éther (BME, 2% en masse) et le peroxyde de benzoyle (POB, 1% en masse) respectivement, sont ajoutés à la solution d'AMPS. Le mélange est agité pendant 15 min sous argon, puis coulé dans un moule constitué de deux plaques de verres préalablement silylées séparées par un joint de Téflon d'épaisseur 250µm, le tout maintenu par des pinces. L'ensemble est irradié une minute puis placé dans le four pendant 3h à 90°C.

Cette synthèse étant effectuée en présence de DMAc (1,2mL/g de produit), les matériaux sont séchés sous vide à 50°C jusqu'à masse constante du matériau.

II.1.e. Synthèse du réseau PEEK-S-OH/HMDI par polyaddition

Préalablement à la synthèse du réseau à base de PEEK-S, une étape de réduction des fonctions cétone du PEEK-S en fonctions hydroxyle est réalisée selon le procédé suivant. Dans un ballon de 25mL, 30mg de tétraborohydrure de sodium (NaBH₄, [fonction cétone]/[NaBH₄] = 1) sont solubilisés à 120°C dans 5mL de DMAc. Ensuite, 500mg de PEEK-S sont ajoutés au mélange réactionnel qui est ensuite porté à reflux à 120°C et mis sous forte agitation pendant 12h. Le mélange est ensuite refroidi à la température ambiante toujours sous agitation. 1mL de méthanol est injecté dans la solution pour hydrolyser le composé formé et ainsi former les fonctions hydroxyle. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min. La solution jaune limpide obtenue est tirée sous vide pour éliminer une partie du solvant (excès de méthanol).

Le PEEK-S réduit (appelé PEEK-S-OH) est précipité dans un grand volume de toluène (1L) pour éliminer les sels de bore résiduels et le précipité est filtré. Le précipité est à nouveau solubilisé dans du DMAc pour répéter l'étape de précipitation. Ensuite, le précipité est séché sous vide à 50°C pour retirer toute trace de toluène. Une fois sec, un solide jaune est récupéré et pilé dans un creuset pour avoir une poudre grossière, puis caractérisé par infra-rouge et RMN proton et carbone.

Afin de réaliser le réseau à base de PEEK, 150mg de polyélectrolyte (PEEK-S-OH) sont solubilisés dans 0,3mL DMAc. La quantité de réticulant, le 1,6-diisocyanatohexane (HMDI), introduite est de 19,8mg, soit un rapport [isocyanate]/[OH] égal à 0,9. La solution est agitée et coulée dans un moule constitué de deux plaques de verres préalablement silylées séparées par un joint de Téflon d'épaisseur 250µm, le tout maintenu par des pinces. Le tout est placé dans un four à 60°C pendant 3h suivi d'une heure à 120°C. Les matériaux sont séchés sous vide à 50°C, afin d'éliminer le DMAc, jusqu'à masse constante du matériau.

II.2. Synthèse des réseaux semi-interpénétrés de polymères

II.2.a. Synthèse par polyaddition : semi-RIP DFODDE / PEEK-S

Le polyélectrolyte (PEEK-S) est solubilisé dans 0,5mL de DMAc. En parallèle, dans un tube à hémolyse, le monomère fluoré de type diépoxyde (DFODDE) et la tris(éthylamino)amine (TEAA) en rapport [époxy]/[amine] = 2 sont introduits dans 0,25mL de DMAc. Simultanément, les deux mélanges sont placés sous argon pendant 10min. La solution de précurseurs fluorés est ensuite ajoutée goutte à goutte sous agitation à la solution de polyélectrolyte. La quantité finale de DMAc dans le mélange final est de 1,5mL/g de produit. Ce mélange est agité sous argon pendant 10min, puis coulé dans le moule en verre non traité, précédemment décrit pour les réseaux simples. L'ensemble est placé dans un four à 90°C pendant 6h suivi d'1h à 120°C.

Les matériaux obtenus sont notés dans le manuscrit semi-RIP DFODDE/PEEK-S. Différentes proportions en PEEK-S, variant de 50 à 70% en masse, ont été réalisées (cf. Tableau ci-dessous).

Rapport massique DFODDE / PEEK-S	Quantités Introduites (mg)		
	DFODDE	TEAA	PEEK-S
30 / 70	136	13,9	350
40 / 60	181	18,6	300
50 / 50	226,5	23,2	250

Après le traitement thermique, le matériau est démoulé et immergé dans une solution d'acide chlorhydrique à 1mol.L⁻¹ pendant 48h à température ambiante pour effectuer l'échange du cation

potassium du groupement du sulfonate par un proton. Enfin, le matériau est rincé dans 500mL d'eau pendant une nuit, puis est séché sous vide à 50°C jusqu'à masse constante de l'échantillon.

II.2.b. Synthèse par voie radicalaire : semi-RIP OFHDA / PEEK-S

II.2.b.1. Amorçage thermique

Le PEEK-S est solubilisé dans 0,5mL de DMAc. Parallèlement, le monomère fluoré, l'OFHDA, et l'AIBN (5% en mole par rapport au nombre total de fonctions acrylate) sont mélangés en présence de 0,25mL de DMAc dans un tube à hémolyse. Simultanément, les deux mélanges sont placés sous argon pendant 5min. La solution de précurseurs fluorés est ensuite ajoutée goutte à goutte sous agitation à la solution de polyélectrolyte. Le mélange est agité sous argon pendant 10 min. Le même protocole que celui des semi-RIP DFODDE/PEEK-S est ensuite suivi. Par contre, le programme thermique est de 2h à 60°C suivi d'1h à 120°C.

Les matériaux obtenus sont notés semi-RIP OFHDA/PEEK-S. Différentes proportions en PEEK-S, variant de 30 à 80% en masse, ont été réalisées (cf. Tableau ci-dessous).

Rapport massique OFHDA / PEEK-S	Quantités Introduites (mg)		
	OFHDA	AIBN	PEEK-S
20 / 80	100	4,4	400
30 / 70	150	6,7	350
40 / 60	200	8,9	300
50 / 50	250	11,1	250
60 / 40	300	13,3	200
70 / 30	350	15,5	150

Après le traitement thermique, le matériau est démoulé et laissé à température ambiante pendant 3h pour lui permettre d'expulser une fraction de solvant (le DMAc perle à la surface du matériau). Ensuite, il est immergé dans une solution d'acide chlorhydrique à 1mol.L⁻¹ pendant 30min à température ambiante pour effectuer l'échange du cation potassium du groupement du sulfonate par un proton. Enfin, le matériau est rincé dans 500mL d'eau pendant une nuit, puis est séché sous vide à 50°C jusqu'à masse constante de l'échantillon.

II.2.b.2. Amorçage photochimique

Le PEEK-S est solubilisé dans 0,5mL de DMAc. En parallèle, le monomère fluoré, l'OFHDA, et l'amorceur photochimique, la benzoïne méthyl éther (BME, 2% en masse par rapport au monomère fluoré) sont mélangés en présence de 0,25mL de DMAc dans un tube à hémolyse recouvert d'une feuille d'aluminium. Simultanément, les deux mélanges sont placés sous argon pendant 5min. La solution de précurseurs fluorés

est ensuite ajoutée goutte à goutte sous agitation à la solution de polyélectrolyte. Le mélange est agité sous argon pendant 10min, puis étiré sur une plaque de verre à l'aide d'un tire film d'une épaisseur de 120 μ m et placés sur un banc UV (Primarc UV Technology, *Minicure*). Le temps de photopolymérisation est de 180s (soit 30 passages de 6 secondes chacun sous la lampe).

Les matériaux obtenus sont aussi notés semi-RIP OFHDA/PEEK-S. Différentes proportions en PEEK-S, variant de 50 à 70% en masse, ont été réalisées (cf. Tableau ci-dessous).

Rapport massique OFHDA / PEEK-S	Quantités Introduites (mg)		
	OFHDA	BME	PEEK-S
30 / 70	150	3	350
40 / 60	200	4	300
50 / 50	250	5	250

Après l'étape de polymérisation, le matériau est démoulé et immergé dans une solution d'acide chlorhydrique à 1mol.L⁻¹ pendant 1h pour effectuer l'échange du cation potassium du groupement du sulfonate par un proton. Enfin, le matériau est rincé dans 500mL d'eau pendant 15h. Les réseaux préparés sont séchés sous vide à 50°C jusqu'à masse constante de l'échantillon.

II.3. Synthèse des réseaux interpénétrés de polymères

II.3.a. Synthèse du RIP AMPS, ⁺NMe₄/DFODDE (50/50)

Le RIP AMPS/DFODDE est l'association du réseau simple polyélectrolyte AMPS, ⁺NMe₄/OFHDA (90/10) et du réseau fluoré DFODDE/TEAA ([époxy]/[amine] = 2) dans des proportions massiques équivalentes (50/50). 450mg de polyélectrolyte (AMPS, ⁺NMe₄) sont préalablement solubilisés, à l'abri de la lumière, dans 1mL de DMAc. Lorsque la solution est limpide et incolore, l'AIBN (20mg, soit 5% en mole de fonctions acrylate et acrylamide) est ajouté à la solution, ainsi que le réticulant OFHDA (50mg, soit 10% en masse). En parallèle, 453mg de monomère fluoré DFODDE et 47mg de réticulant, la TEAA ([époxy]/[amine] = 2) sont mélangés en présence de 0,5mL de DMAc dans un tube à hémolyse. Ceux-ci sont placés sous agitation jusqu'à dissolution des poudres (solution limpide). La solution à base de DFODDE est ensuite ajoutée goutte à goutte sous agitation à la solution de polyélectrolyte. Le mélange est agité sous argon pendant 10 min, puis coulé dans un moule constitué de deux plaques de verres séparées par un joint de Téflon (d'épaisseur 250 μ m) maintenues par des pinces. La polymérisation /réticulation est réalisée en plaçant le moule dans un four à 60°C, pendant 3h suivi de 6h à 90°C et d'une heure à 120°C.

Après l'étape de polymérisation, le matériau obtenu est immergé dans une solution d'acide chlorhydrique à 1mol.L⁻¹ pendant 48h à température ambiante pour effectuer l'échange du contre-ion ammonium par un

proton. Enfin, le matériau est rincé dans 500mL d'eau pendant une nuit, puis est séché sous vide à 50°C jusqu'à masse constante de l'échantillon.

II.3.b. Synthèse par voie cationique et radicalaire : RIP AMPS/DFODDE

Le monomère AMPS est préalablement solubilisé, à l'abri de la lumière, dans 0,3mL de DMAc. Lorsque la solution est limpide et incolore, la benzoïne méthyl éther (2% en masse par rapport à la masse de monomère AMPS+OFHDA introduite) et le peroxyde de benzoyle (1% en masse par rapport à la masse de monomère AMPS+OFHDA introduite), sont ajoutés à la solution, ainsi que le réticulant diacrylate OFHDA. En parallèle, le monomère fluoré DFODDE, son réticulant, le triméthylol propane triglycidyl éther (TMPTGE, nombre de fonction du DFODDE sur le nombre de fonction de TMPTGE = 3), et le photoamorceur, le (4-phénylthiophényl) diphénylesulfonium triflate (6% en masse par rapport à la masse de monomère DFODDE + TMPTGE introduite) sont mélangés en présence de 0,2mL de DMAc dans un tube à hémolyse. Ceux-ci sont placés sous agitation jusqu'à dissolution des poudres (solutions limpides). La solution à base de DFODDE est ensuite ajoutée goutte à goutte sous agitation à la solution d'électrolyte. Le mélange est agité sous argon pendant 10 min, puis coulé dans un moule constitué de deux plaques de verres préalablement silylées séparées par un joint de Téflon d'épaisseur 250µm et maintenues par des pinces. Un traitement sur un banc UV (Primarc UV Technology, *Minicure*) est effectué pendant 60s puis la réaction est terminée en plaçant le moule dans un four à 90°C, pendant 3h.

Des membranes RIP AMPS/DFODDE de différentes compositions en AMPS, variant de 40 à 70% en masse, ont été réalisées (cf. Tableau ci-dessous).

Rapport massique AMPS / DFODDE	Quantités Introduites (mg) pour un Rapport massique AMPS – OFHDA (90-10)						
	<i>DFODDE</i>	<i>TMPTGE</i>	<i>Sulfonium</i>	<i>AMPS</i>	<i>OFHDA</i>	<i>BME</i>	<i>POB</i>
40 / 60	263	37	18	180	20	4	2
50 / 50	219	31	15	225	25	5	2,5
60 / 40	175	25	12	270	30	6	3
70 / 30	131	19	9	315	35	7	3,5

Enfin, le matériau est démoulé et laissé une demi-journée à température ambiante pour lui permettre d'expulser une fraction de solvant (contraction de la membrane). Etant déjà sous forme acide, il est séché sous vide à 50°C jusqu'à masse constante.

II.3.c. Synthèse par voie radicalaire et polyaddition : RIP OFHDA / PEEK-S-OH

Le polyélectrolyte (PEEK-S-OH) est solubilisé dans un volume de DMAc. Ensuite, le 1,6-diisocyanatohexane (HMDI), le monomère fluoré OFHDA, la benzoïne méthyl éther (BME, 2% en masse par rapport au monomère fluoré) et le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN, 5% en mole par rapport au nombre total de

fonctions acrylate) sont ajoutés à la solution de polyélectrolyte. Le mélange est placé sous argon pendant 10 min, puis coulé dans un moule constitué de deux plaques de verres séparées par un joint de Téflon (d'épaisseur 250µm) maintenues par des pinces. L'ensemble est irradié sur un banc UV pendant 30s et est placé dans le four pendant 3h à 60°C suivie d'une heure à 120°C.

Des membranes RIP OFHDA/PEEK-S-OH de différentes compositions en PEEK-S-OH, variant de 50 à 80% en masse, ont été réalisées (cf. Tableau ci-dessous).

Rapport massique OFHDA / PEEK-S-OH	Quantités Introduites (mg)				Volume de DMAc (mL)
	OFHDA	AIBN	PEEK-S-OH	HMDI	
20 / 80	100	4,4	316	84	1
30 / 70	150	6,7	277	73	0,85
40 / 60	200	8,9	237	63	0,65
50 / 50	250	11,1	198	52	0,5

Après l'étape de polymérisation, le matériau est démoulé et immergé dans une solution d'acide chlorhydrique à 1mol.L⁻¹ pendant 24h à température ambiante pour effectuer l'échange du cation potassium du groupement du sulfonate par un proton. Enfin, le matériau est rincé dans 500mL d'eau pendant une nuit, puis est séché sous vide à 50°C jusqu'à masse constante de l'échantillon.

III. Techniques d'analyses

III.1. Suivi de formation des réseaux par spectroscopie FT-IR

La formation des réseaux dans le matériau a été suivie en enregistrant en fonction du temps la disparition des fonctions réactives. L'aire des bandes d'absorption caractéristiques de ces fonctions est directement proportionnelle à leur concentration car la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans les conditions utilisées. La

conversion (p) des fonctions est calculée comme $p = 1 - \frac{A_t}{A_0}$ où A_0 et A_t sont respectivement les aires des

absorbances initiale et à l'instant t .

Les spectres infrarouges sont enregistrés entre 1600 et 7000 cm⁻¹ sur un spectromètre *BRUKER (EQUINOX 55)* en réalisant 10 acquisitions, avec une résolution de 4 cm⁻¹. Deux plaques de fluorine (CaF₂), transparentes du proche infrarouge jusqu'à 1000 cm⁻¹, sont utilisées pour former la cellule dans laquelle est introduit le mélange réactionnel. L'épaisseur de l'échantillon est fixée à 500µm grâce à un joint Téflon®

séparant les deux plaques. La cellule est ensuite placée dans une enceinte thermorégulée à $\pm 1^\circ\text{C}$ à l'aide d'un thermocouple (GRASEBY SPECAC).

III.2. Fractions solubles

La quantité de matière soluble contenue dans un réseau, un semi-RIP ou un RIP correspond à la proportion de monomère ou de polymère non réticulé. Cette mesure permet donc d'évaluer la qualité de réticulation effectuée, mais aussi de prouver dans le cas des semi-RIP que les polymères associés ne sont pas greffés et qu'il s'agit effectivement d'une architecture semi-RIP. En effet, dans un semi-RIP, il est normalement possible d'extraire le polymère linéaire quantitativement du matériau.

Les fractions solubles contenues dans chaque matériau sont mesurées après deux jours d'extraction solide/liquide, au Soxhlet[®] avec un solvant approprié. Elles sont calculées selon la formule suivante :

$$\%_{\text{Extractibles}} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100$$

où m_i et m_f sont les masses de l'échantillon sec respectivement avant et après extraction.

La fraction soluble extraite est analysée par RMN ^1H .

III.3. Résonance magnétique nucléaire

III.3.a. RMN ^1H

Les spectres RMN du proton ont été réalisés sur un spectromètre « Avance DPX 250 » de Brüker de fréquence de travail égale à 250 MHz. Les spectres des polymères sont enregistrés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3 – 99% - SDS), le méthanol deutéré (CD_3OD – 99,5% - Acros) ou le DMSO deutéré (DMSO-d_6 – 99,9% - Acros). Les déplacements chimiques, indiqués en ppm, sont mesurés par rapport au déplacement chimique de la fraction non deutérée du solvant utilisé.

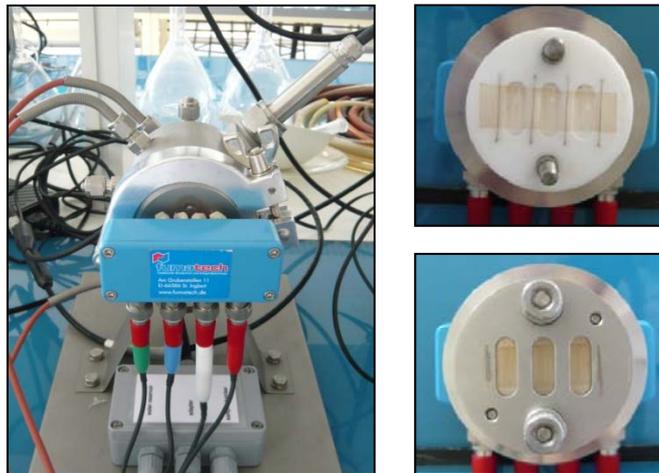
III.3.b. RMN ^{13}C et ^{19}F

Les spectres RMN du carbone et du fluor ont été réalisés sur un spectromètre « ECX 400 » Jeole de fréquence de travail égale à 400 MHz. Les spectres des polymères sont enregistrés dans le DMSO deutéré. Les déplacements chimiques, indiqués en ppm, sont mesurés par rapport au déplacement chimique de la fraction non deutérée du solvant utilisé.

III.4. Conductivité ionique

Plusieurs mesures de conductivité protonique sont réalisées sur chaque série de matériaux à température ambiante. Les valeurs reportées dans le manuscrit correspondent à la valeur moyenne de ces mesures et l'incertitude à l'écart-type. Si nécessaire les matériaux sont préalablement échangés sous forme H^+ . Chaque échantillon est immergé dans l'eau à température ambiante (18°C). Une fois gonflé, un échantillon d'épaisseur e et de surface S est découpé, puis placé entre deux électrodes d'or reliées à un spectromètre d'impédance électrochimique. La conductivité σ est calculée avec la formule suivante : $\sigma = e/(S \times R)$ où R est sa résistance. Cette résistance est mesurée avec un spectromètre d'impédance électrochimique (Autolab Frequency Responce Analyser System - AUT30.FRA-AUTOLAB, Echo Chemie, B.V.). L'amplitude de la perturbation est de 10 mV pour une fréquence variant de 0,01 Hz à 100 kHz. La valeur de la résistance est mesurée à l'interception des valeurs d'impédances à hautes fréquences avec l'axe réel sur les courbes de Nyquist.

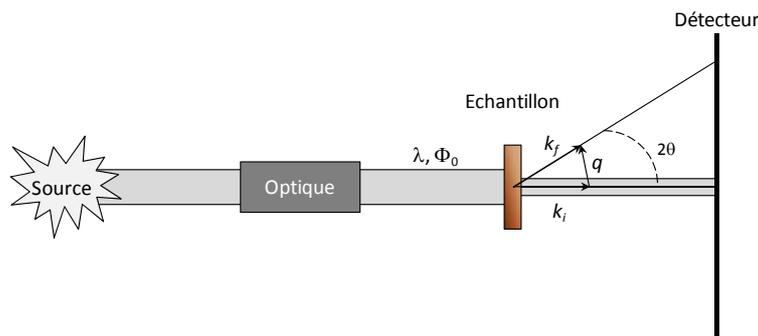
Des mesures de conductivité protonique ont également été réalisées en fonction de la température avec une cellule Fumatech MK3 de fréquence de travail de 0,1 Hz à 1MHz et d'amplitude 50mV, dans une gamme de température allant de 20°C à 50°C, sous humidité relative contrôlée de 90%. Les échantillons ont une longueur de 4cm pour pouvoir couvrir les quatre électrodes de platine. La conductivité est donnée directement par le logiciel qui recueille les données.



Photographie de la cellule de conductivité et du positionnement de l'échantillon sur les électrodes

III.5. SAXS (réalisée par le SPrAM)

La technique de diffusion de rayons X fournit des informations structurales et morphologiques à l'échelle nanométrique sur des solides, des liquides ou des gels contenant des hétérogénéités. L'expérience de diffusion de rayonnement consiste à étudier l'interaction d'une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ avec les atomes de l'échantillon. Suite à cette interaction, l'onde est diffusée dans toutes les directions de l'espace. L'interaction responsable de la diffusion est l'interaction photon-électron pour les rayons X.



Vue schématique d'une expérience de diffusion

La figure présente le schéma du principe de l'expérience. L'intensité diffusée recueillie dans la direction 2θ est exprimée en fonction du vecteur de diffusion q , où $q = k_f - k_i$, avec k_i et k_f correspondant respectivement aux vecteurs de diffusion de l'onde incidente et de l'onde diffusée. La diffusion étant élastique, les normes des vecteurs k_i et k_f sont identiques et égales à $2\pi/\lambda$. Le module vecteur de diffusion est défini comme :

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin \theta$$

où 2θ est l'angle de diffusion.

Les spectres de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont été enregistrés à la ligne du faisceau BM2 de l'installation européenne de rayonnement synchrotron (ESRF), à Grenoble. Les données ont été recueillies sur un appareil photo 2D. L'énergie du faisceau de rayons X est de 16 keV ce qui correspond à la longueur d'onde λ de $0,77\text{\AA}$.

La gamme de q couverte varie de $0,009$ à $1,7\text{\AA}^{-1}$ en utilisant deux distances entre l'échantillon et le détecteur, soient $0,22\text{m}$ et $1,6\text{m}$. L'étalonnage des expériences SAXS nécessite la mesure de normes Lupolen utilisées pour effectuer la calibration absolue, et le bécénate d'argent est utilisé pour calibrer la plage angulaire. Les expériences SAXS ont été réalisées sur les membranes humides.

III.6. Microscopie électronique à balayage (MEB) réalisée par le SPAM

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier la morphologie des coupes transversales des membranes (semi-)RIP à l'aide d'un microscope Zeiss Ultra 55 avec un canon à champ d'émission de 5kV. Les échantillons ont été fracturés dans l'azote liquide. Ensuite, les sections ont été recouvertes d'une fine couche de platine avant l'analyse au MEB.

III.7. Gonflement dans l'eau

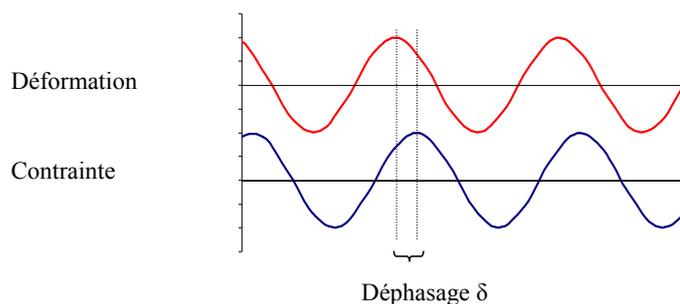
Sauf indication contraire, tous les taux de gonflement ont été mesurés en immergeant un échantillon sec de masse m_0 dans de l'eau à 70°C. La masse de cet échantillon est ensuite mesurée à différents temps d'immersion. Le taux de gonflement des matériaux est calculé comme le rapport de la masse d'eau introduite dans le matériau à l'équilibre et de la masse initiale de ce dernier sec.

$$\text{Taux de gonflement (\% en masse)} = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \times 100$$

où, m_0 et m_t sont les masses du matériau au temps initial et à l'instant t .

III.8. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

L'échantillon est soumis, à différentes températures, à une contrainte (ou déformation) dont l'amplitude varie sinusoidalement et la réponse du matériau est mesurée sous forme de déformation (ou contrainte). Afin que les modules mesurés soient indépendants de la sollicitation appliquée, cette dernière est de faible amplitude et n'influence pas les propriétés thermomécaniques du matériau. Suivant la nature du matériau utilisé, un déphasage δ apparaît entre la sollicitation exercée sur le matériau et la réponse de ce dernier.



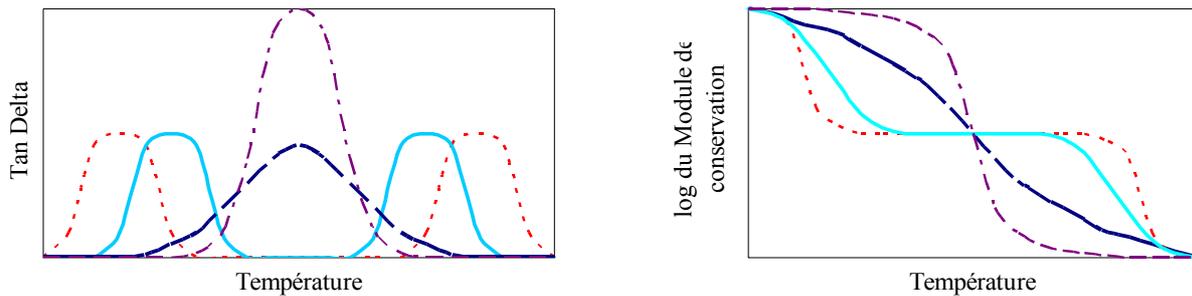
Sollicitation d'un matériau viscoélastique

Ainsi le déphasage δ est nul lorsque le matériau est uniquement élastique, et de 90° lorsque le matériau est parfaitement visqueux.

- Partie Expérimentale -

Dans le mode de sollicitation utilisé (tension), les modules sont notés E . Le module complexe d'un matériau E^* , caractérisant la résistance globale du matériau à la déformation, est défini comme le rapport de la contrainte (σ^*) sur la déformation (ϵ) : $E^* = \sigma^* / \epsilon = E' + i E''$. La partie réelle du module E' , module élastique ou de conservation, mesure la capacité du matériau à stocker de l'énergie. Il est défini comme $E' = E^* \cos \delta$. La capacité du matériau à dissiper de l'énergie est mesurée par la partie imaginaire E'' du module appelée module visqueux ou de perte et est défini comme $E'' = E^* \sin \delta$. Enfin, la tangente de l'angle de déphasage ($\tan \delta$) traduit la capacité d'amortissement du matériau. Pour caractériser un matériau, les spectres de DMA représentant E' , E'' ou $\tan \delta$ en fonction de la température sont enregistrés.

La température de transition mécanique d'un polymère (T_g) est associée à des pics sur les courbes de $\tan \delta = f(T)$ et $E'' = f(T)$ et à une forte diminution sur les courbes de $E' = f(T)$. Ainsi, le spectre d'un mélange binaire de polymères incompatibles présente deux transitions distinctes correspondant à chacune des phases. Par contre, lorsque le mélange est parfaitement homogène, à l'échelle de la DMTA, une seule température de transition mécanique située entre les T_g des deux polymères est détectée.



Comportement type observé pour un mélange binaire en mécanique dynamique. (---) miscible, (....) hétérogène, (—) partiellement miscible, (- -) micro hétérogène

A l'interface des domaines enrichis en l'un des polymères, il existe une influence mutuelle, mais pas forcément réciproque, entre les différents polymères qui est susceptible de perturber le processus de relaxation des chaînes se trouvant à cette interface. Si les interactions sont suffisamment importantes, un pic additionnel de $\tan \delta$ correspondant aux polymères de l'interface peut être observé. Ainsi, lorsque cette interface devient infinie, ce qui correspond à un matériau homogène, ce pic intermédiaire devient prédominant voire unique. L'analyse par DMTA apporte donc des informations sur l'influence et l'arrangement des phases entre elles.

Les études thermomécaniques ont été réalisées sur un appareil DMTA Q800 (TA Instruments), en mode tension. Les échantillons ont les dimensions de 10mm x 5mm x 150 μ m. La déformation imposée est de 0,05%, la force statique de 115% et la force de pré-tension de 0,01 N. La fréquence de sollicitation est de 1

Hz. Les échantillons sont chauffés de -70 à 200°C pour les réseaux de type acrylate et de -70 à 160°C pour les réseaux de type époxy, à une vitesse de 3°C.min⁻¹.

III.9. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les valeurs d'enthalpie de polymérisation sont mesurées par DSC lors du premier balayage en température de l'échantillon. Connaissant l'enthalpie de polymérisation de la fonction réactive, l'aire de l'exotherme caractéristique de la polymérisation permet de calculer le nombre de mole de fonctions réactives n'ayant pas réagi. Les mesures DSC permettent également de mesurer la T_g des matériaux lors du second balayage en température.

Les mesures DSC sont effectuées sur un appareil Q100 (TA Instruments) calibré avec un standard d'indium, sous un flux d'argon de 50mL.min⁻¹. Les mesures sont effectuées en balayage à une vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹. Deux cycles de température (chauffage et refroidissement) sont effectués et les valeurs de T_g sont mesurées sur le second cycle.

III.10. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les stabilités thermiques des matériaux peuvent être évaluées par analyse thermogravimétrique. Ces mesures consistent à peser un échantillon en fonction de la température qu'on lui applique. Ces mesures peuvent être réalisées sous atmosphère de différents gaz. Nous avons choisi de les effectuer sous atmosphère d'air synthétique car cela nous semblait être plus proche des conditions d'utilisation envisagées pour les matériaux étudiés.

Dans ce manuscrit, le domaine de stabilité thermique s'étend de la température ambiante jusqu'à la température de dégradation à laquelle l'échantillon a perdu 5% de sa masse initiale.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil ATG Q50 (TA Instruments) sous un flux de 60mL.min⁻¹ d'air synthétique. Les échantillons analysés ont une masse de l'ordre de quelques milligrammes. Ils sont chauffés de la température ambiante jusqu'à 600°C à une vitesse de 20°C.min⁻¹.

III.11. Stabilité en milieu oxydant

La stabilité en milieu oxydant est déterminée en suivant la masse d'un échantillon immergée dans une solution oxydante. Pour cela, l'échantillon est préalablement gonflé jusqu'à l'équilibre dans l'eau à 70°C. L'échantillon de masse m₀ est ensuite immergé dans une solution de Fenton (H₂O₂ 30% - FeSO₄ 2 10⁻³ mol.L⁻¹) à 70°C (cette solution est changée toutes les 48h si nécessaire). L'échantillon est récupéré et pesé à

différents temps. Notons que les conditions que nous avons choisies sont bien plus agressives que celles généralement décrites dans la littérature.

Les pertes de masse des matériaux sont calculées comme le rapport de la masse du matériau après un temps t d'immersion dans la solution oxydante et de la masse initiale de ce dernier.

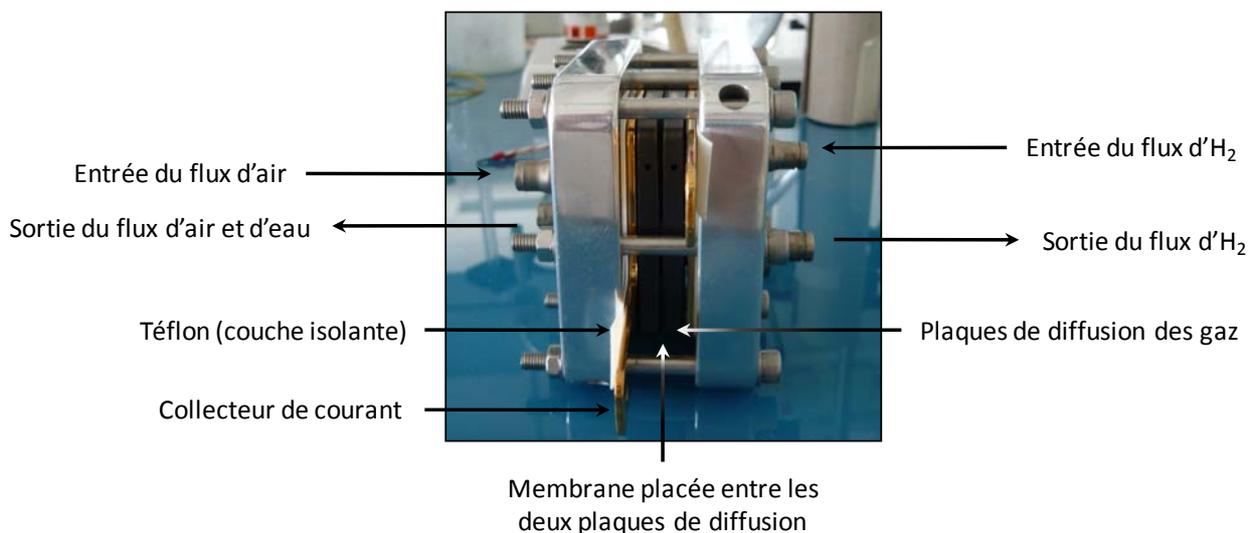
$$\text{Masse du matériau après perte (en \%)} : MP = \frac{m_t}{m_0} \times 100$$

où, m_0 et m_t sont les masses totales du matériau au temps initial et à l'instant t .

Les durées de stabilité en milieu oxydant données dans le manuscrit correspondent au moment où l'échantillon commence à perdre de la masse, c'est-à-dire au moment où MP devient inférieur à 1.

III.12. Test en pile

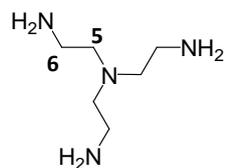
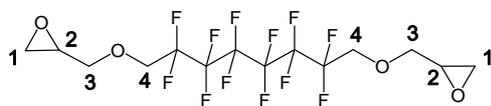
Les assemblages Electrode/Membrane/Electrode (EME) de tailles 5 cm^2 ont été réalisés sur les membranes semi-RIP et le Nafion[®] 117, et testés dans une cellule PEMFC. Les électrodes utilisées sont des électrodes ETEK contenant $0,3 \text{ mg/cm}^2$ de Pt. L'assemblage électrode/membrane est réalisé en plaquant directement la membrane entre les deux électrodes à gaz. A l'interface électrode/membrane, quelques gouttes de solution de Nafion[®] 117 à 5% en masse dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, sont déposées sur les électrodes pour avoir un bon contact avec la membrane. L'ensemble est serré à $1,5 \text{ Nm}$ à l'aide d'un tournevis manométrique. Les gaz (H_2 , air) sont hydratés avant d'entrer dans la cellule.



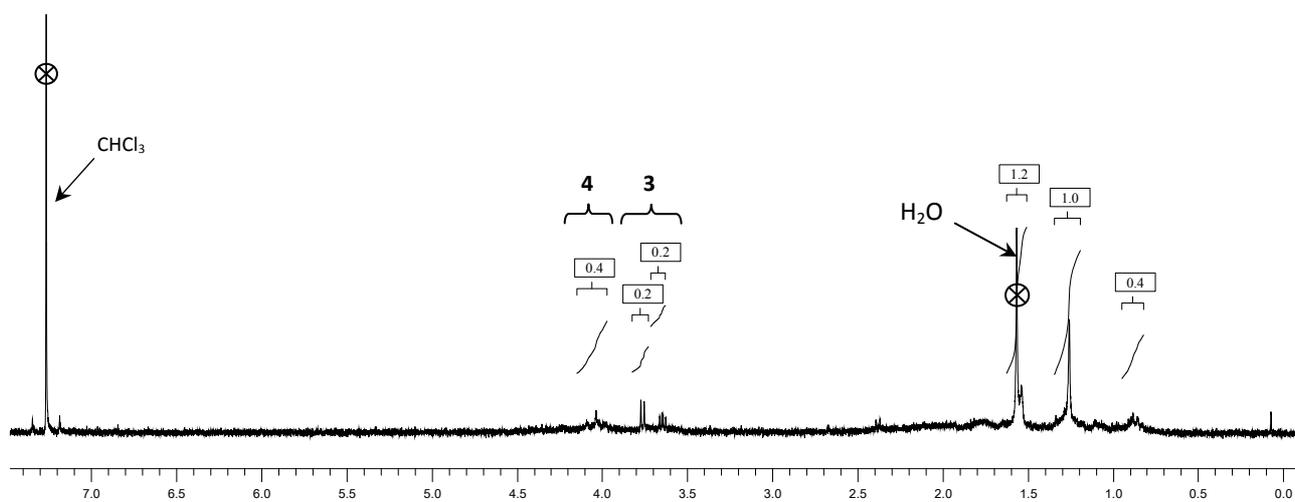
Photographie du montage d'une pile à combustible

Annexes

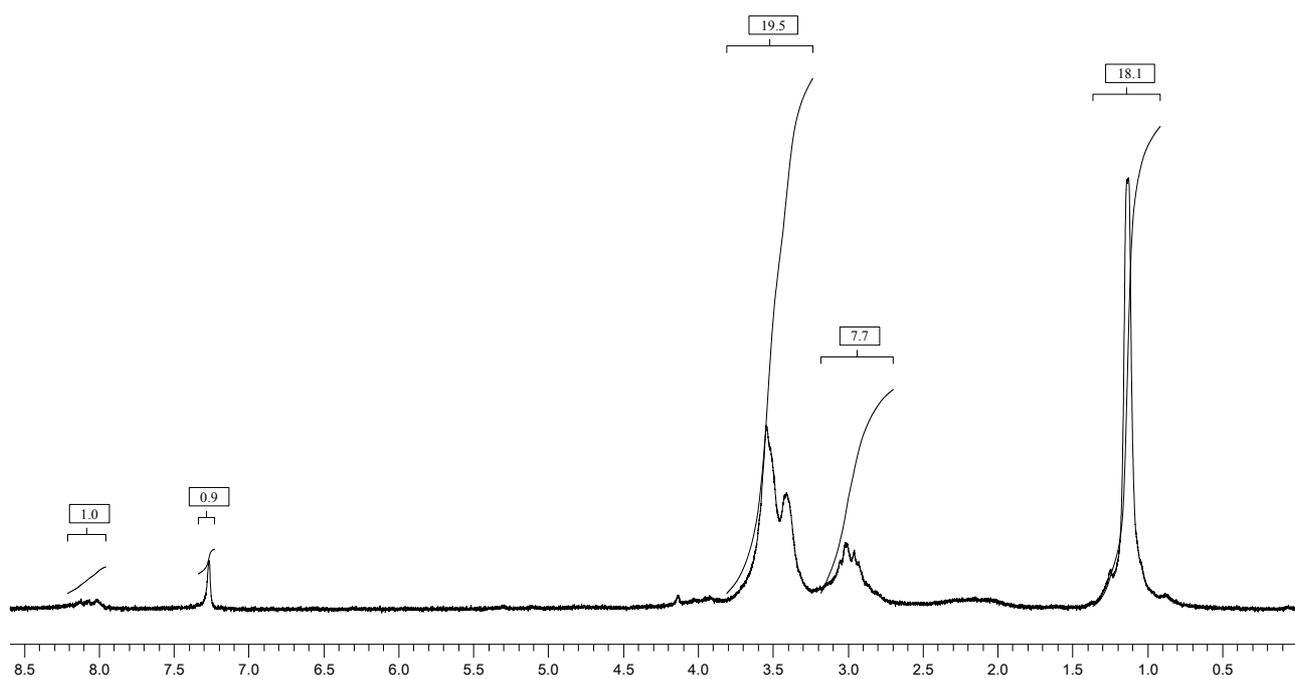
Annexe 1 : Analyse RMN ^1H des fractions solubles du réseau simple DFODDE



▪ **Extrait au dichlorométhane**

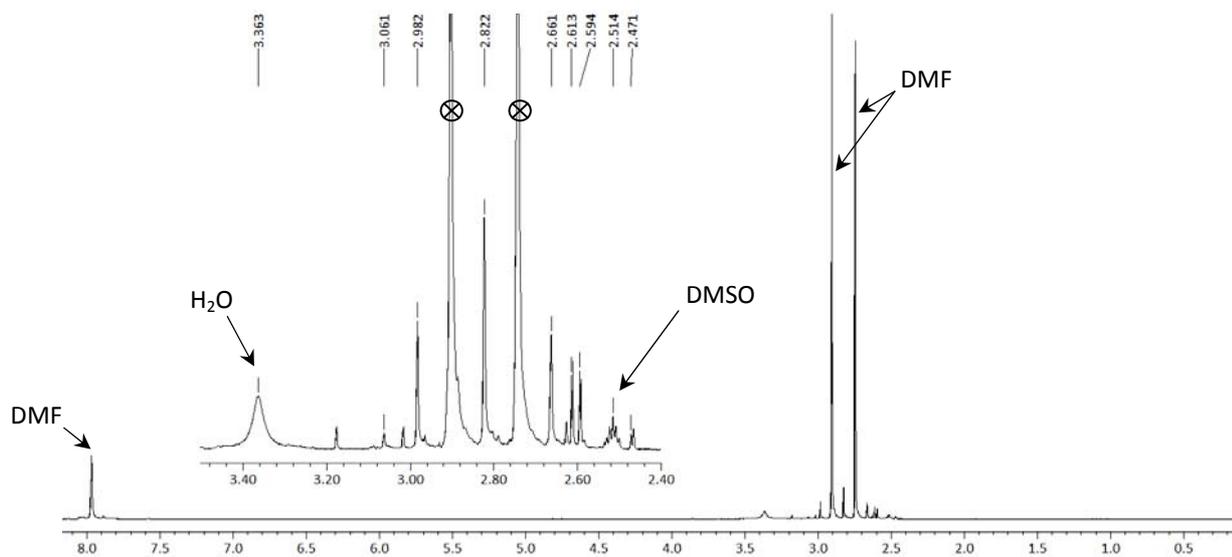


▪ **Extrait au diméthylformamide (DMF)**

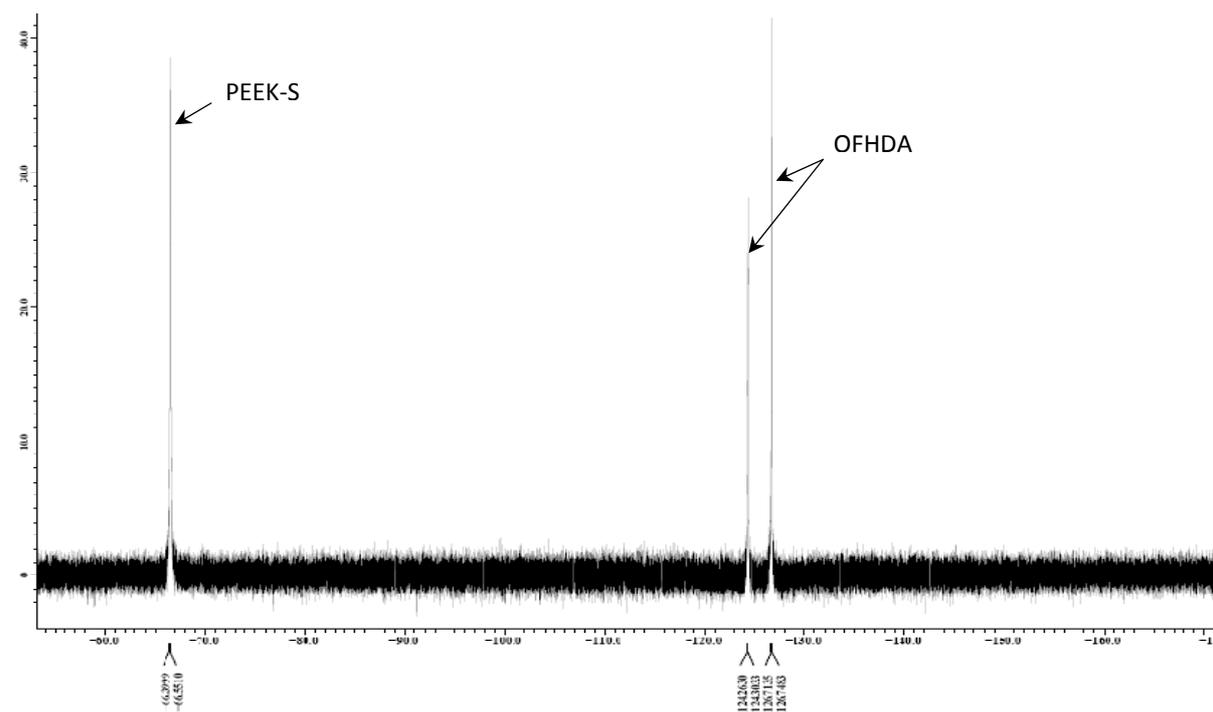


Annexe 2 : Analyses des fractions solubles d'une membrane semi-RIP OFHDA/PEEK-S (50/50) issue de l'étude de séchage et d'échange extraites au DMF

▪ **RMN ¹H**

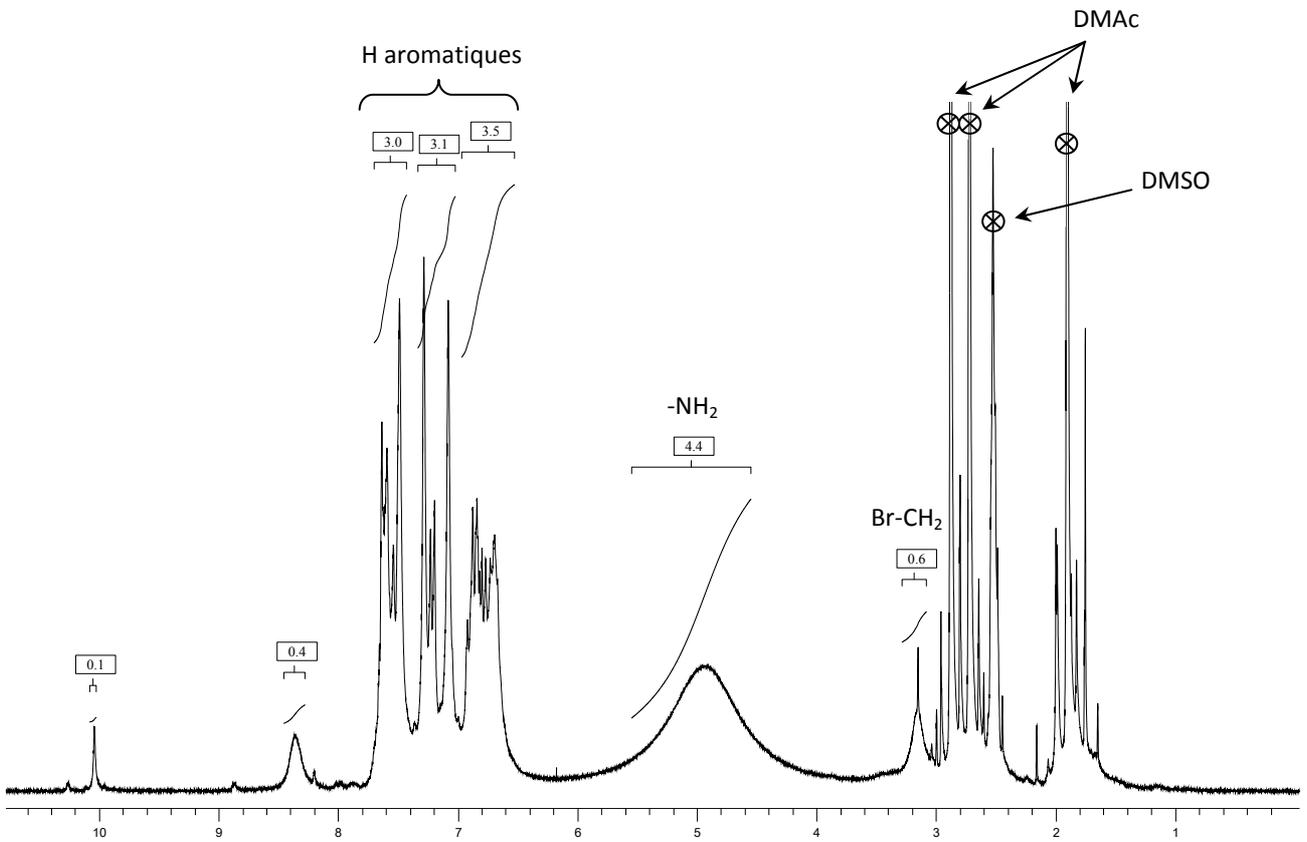


▪ **RMN ¹⁹F**

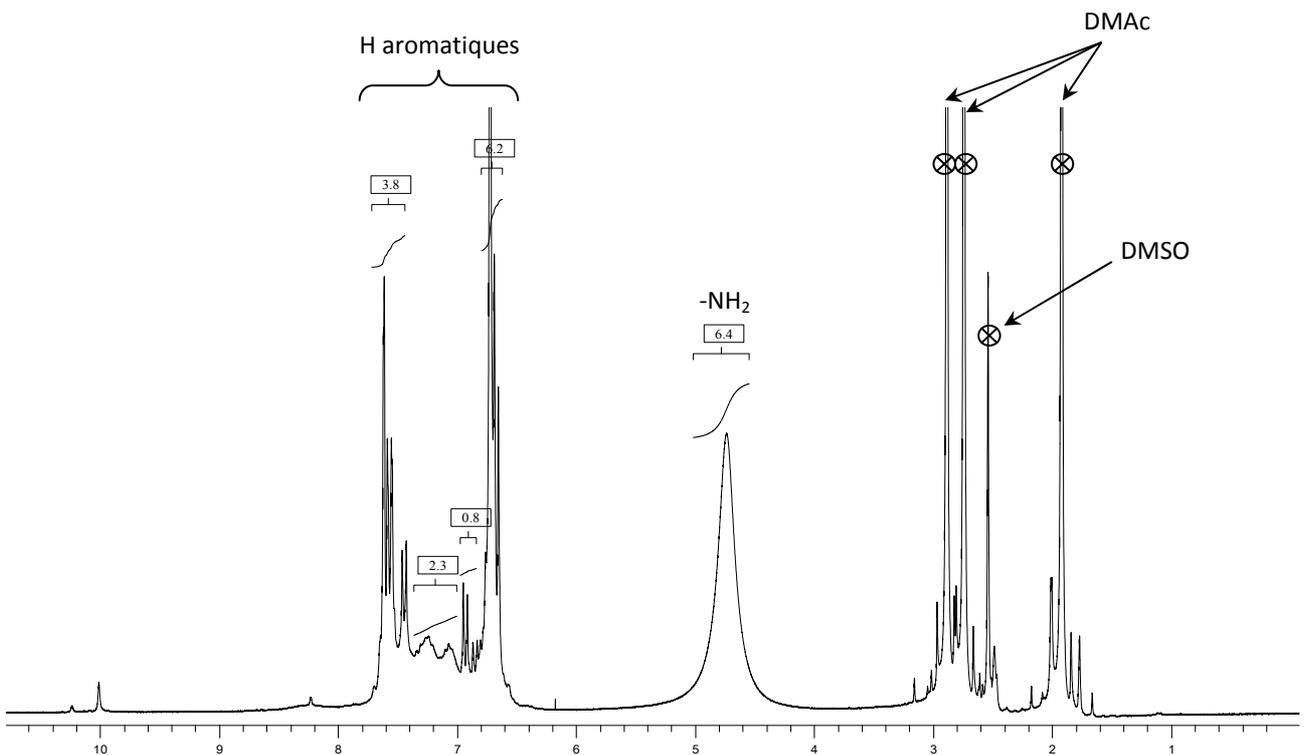


Annexe 3 : Analyse RMN ^1H effectuée dans le DMSO deutéré, à partir du mélange

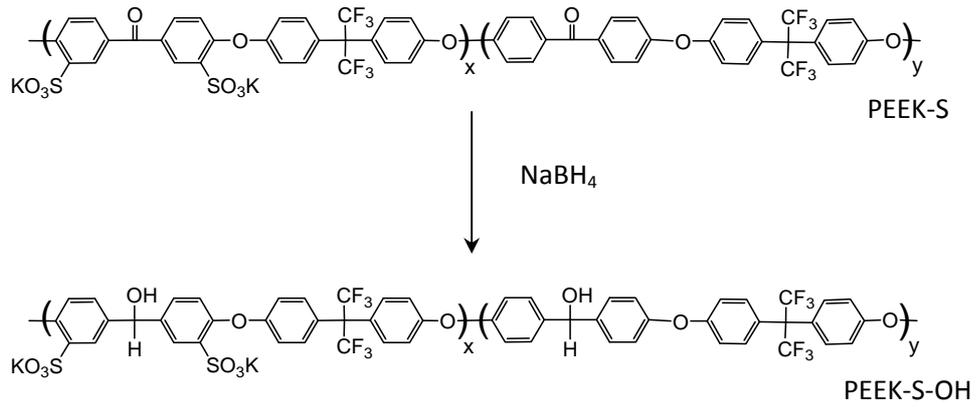
▪ **PEEK-S-NH₂/Dibromopropane (2/1)**



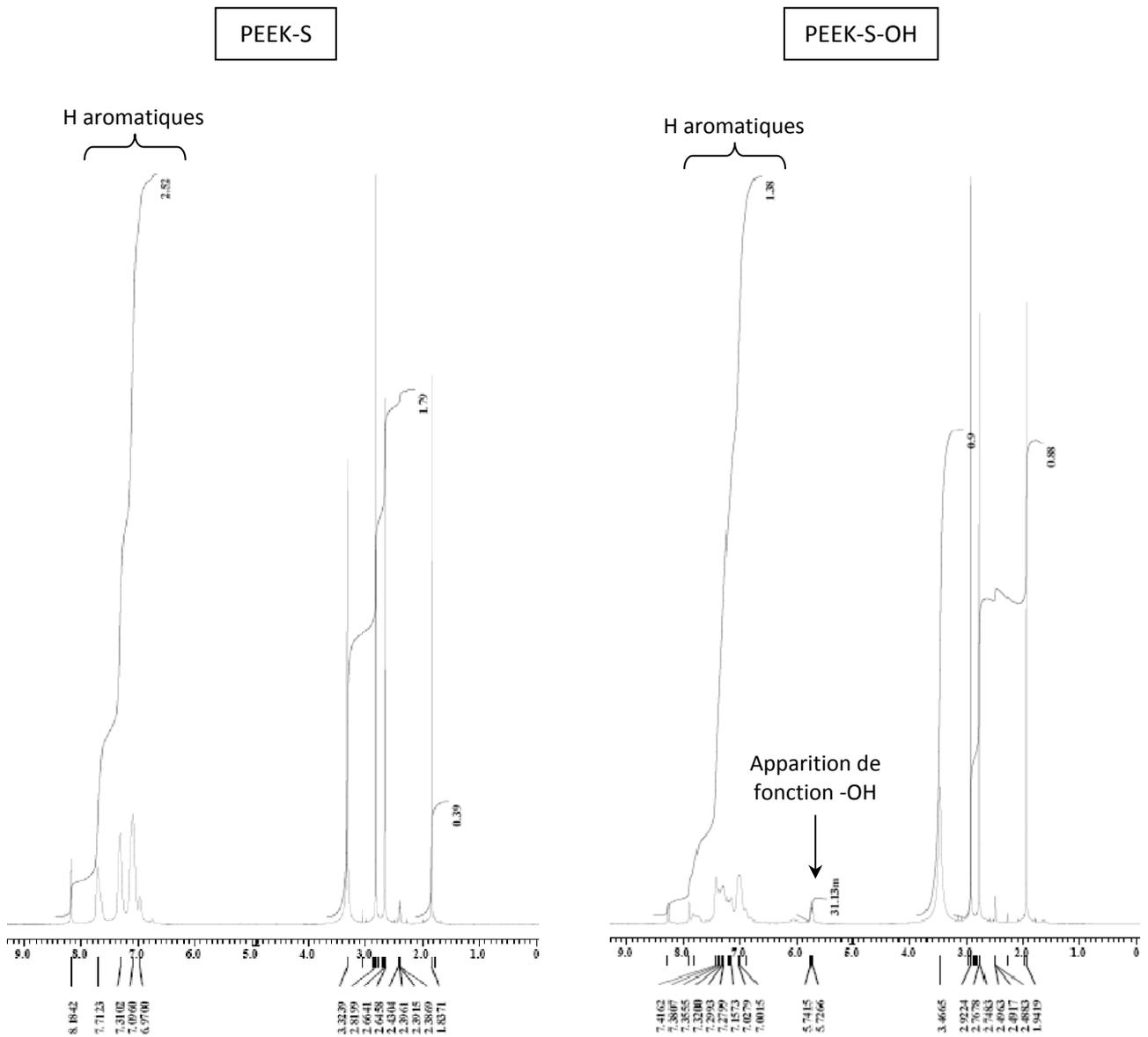
▪ **PEEK-S-NH₂/Tris (4-bromophényl) amine (2/1)**



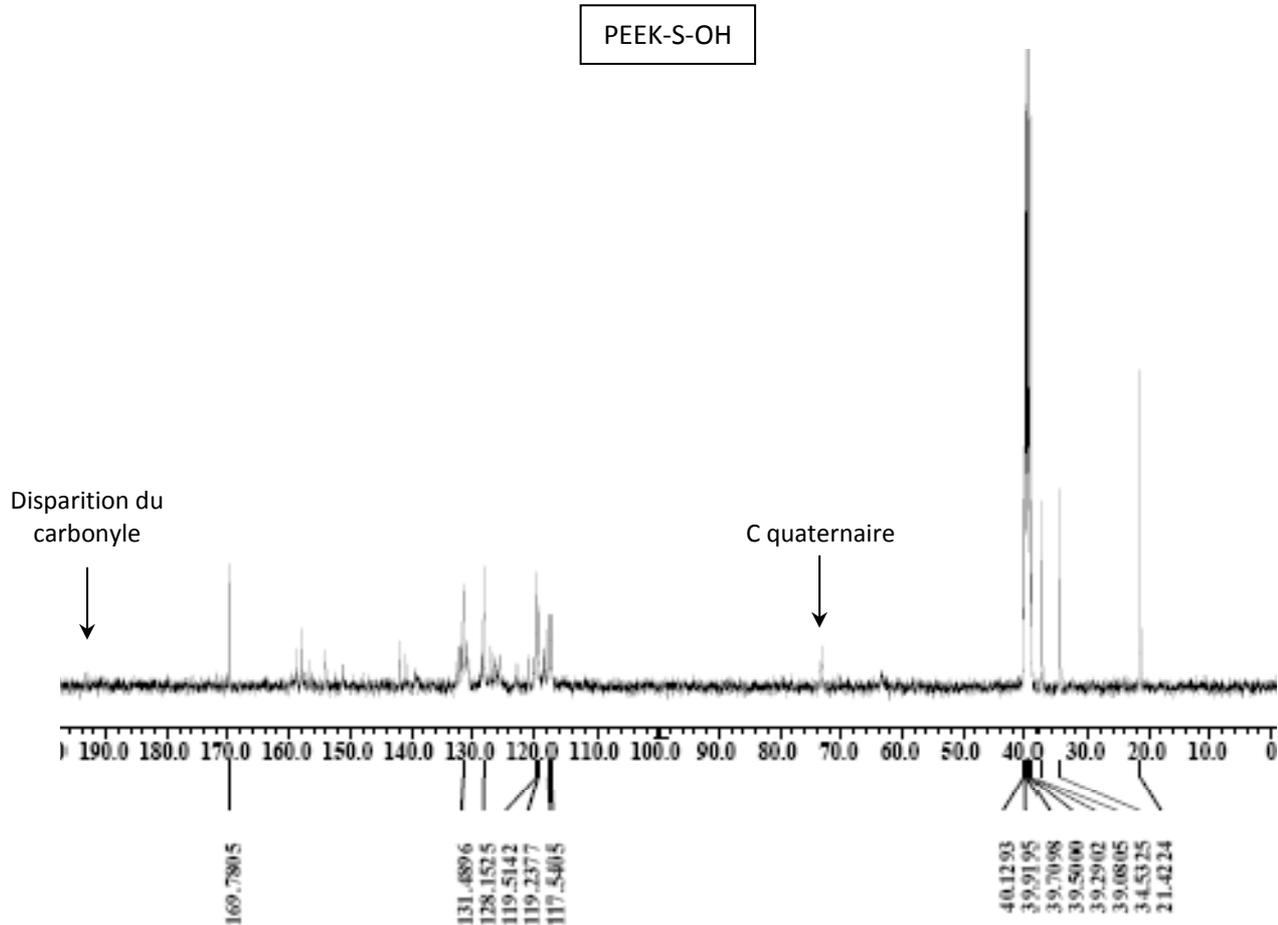
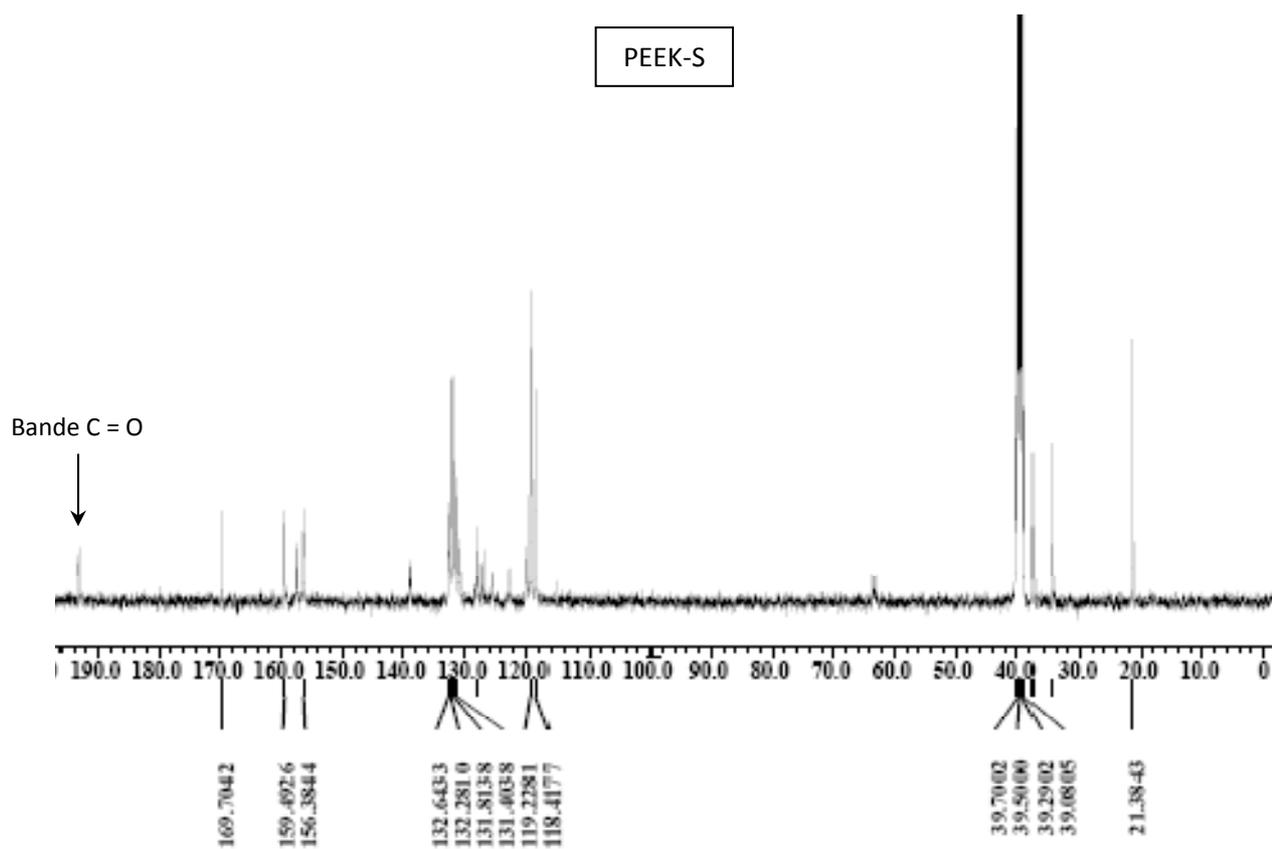
Annexe 4 : Analyse RMN du PEEK-S et du PEEK-S-OH dans du DMSO deutéré



▪ **RMN ^1H**

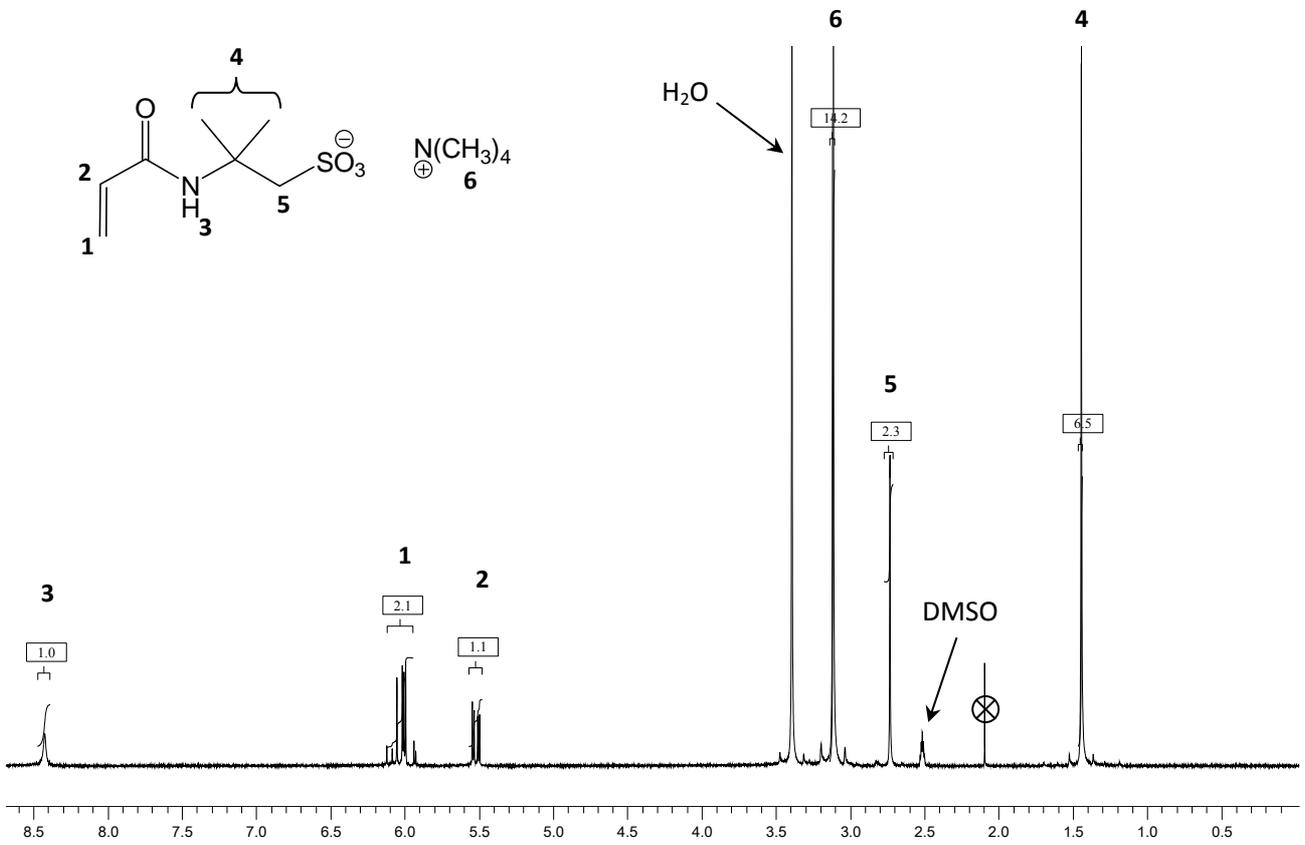


▪ RMN ¹³C

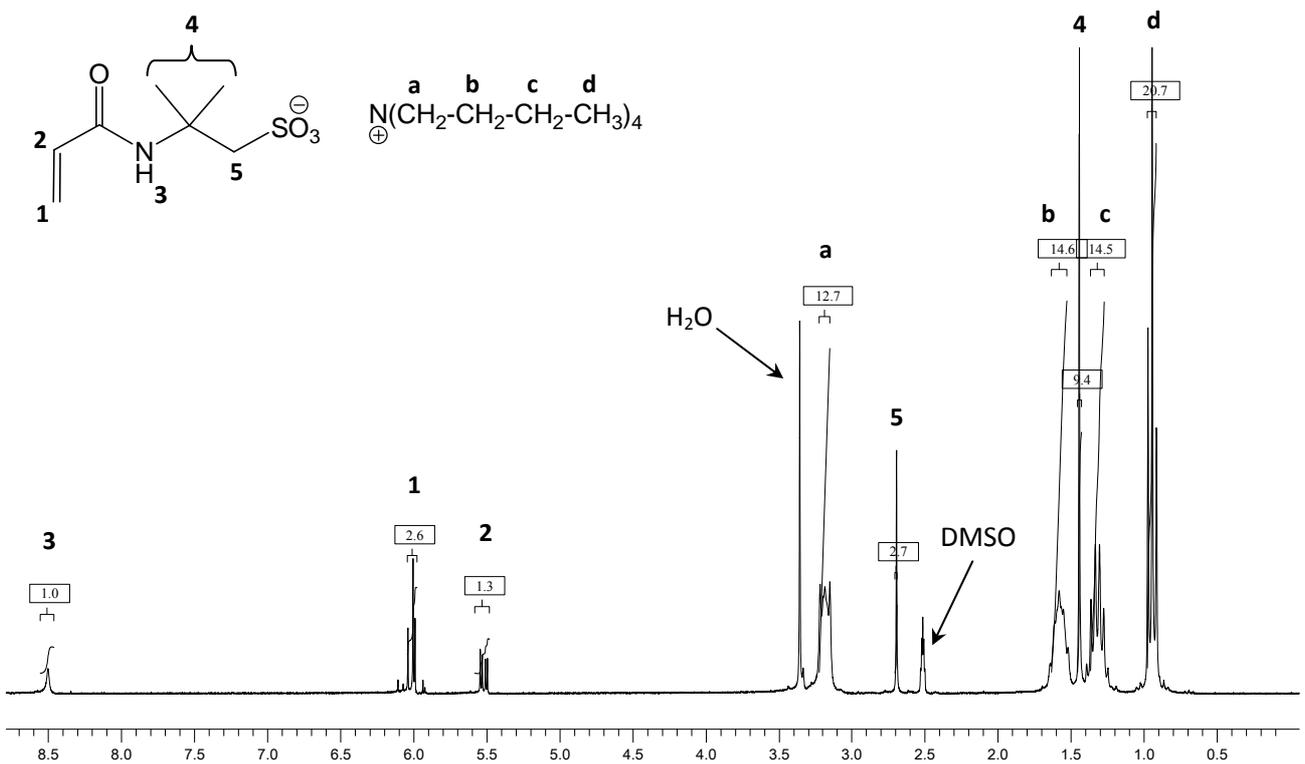


Annexe 5 : Analyse RMN ^1H de l'AMPS modifié

▪ Echangé $^+\text{NMe}_4$

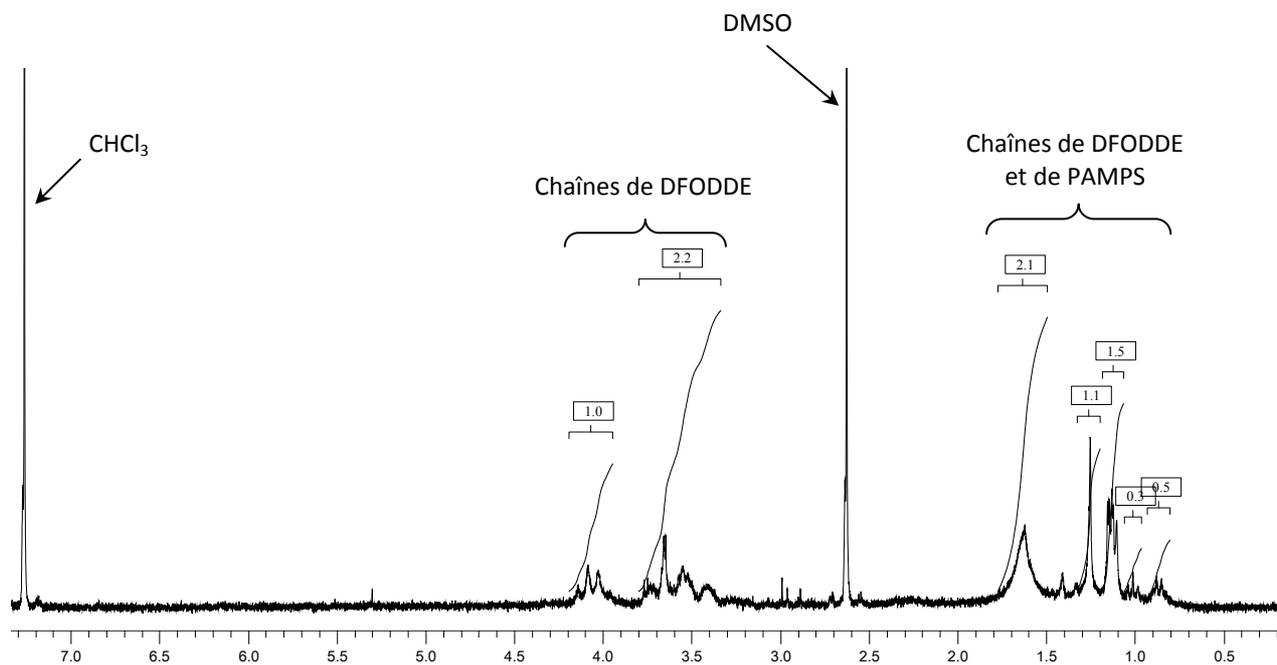


▪ Echangé $^+\text{NBu}_4$

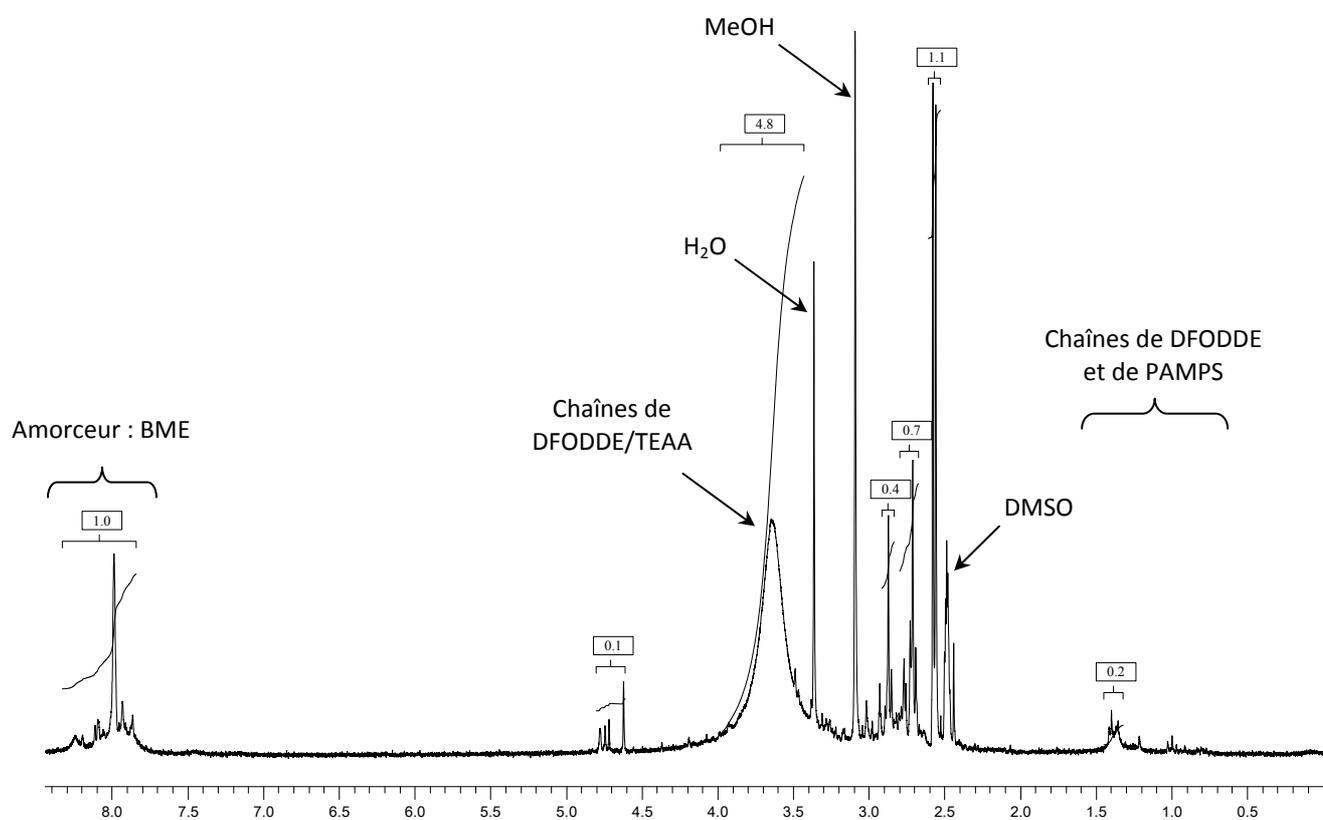


Annexe 6 : Analyse RMN ^1H des fractions solubles du RIP AMPS, $^+\text{NMe}_4/\text{DFODDE}$

▪ Extraites au dichlorométhane

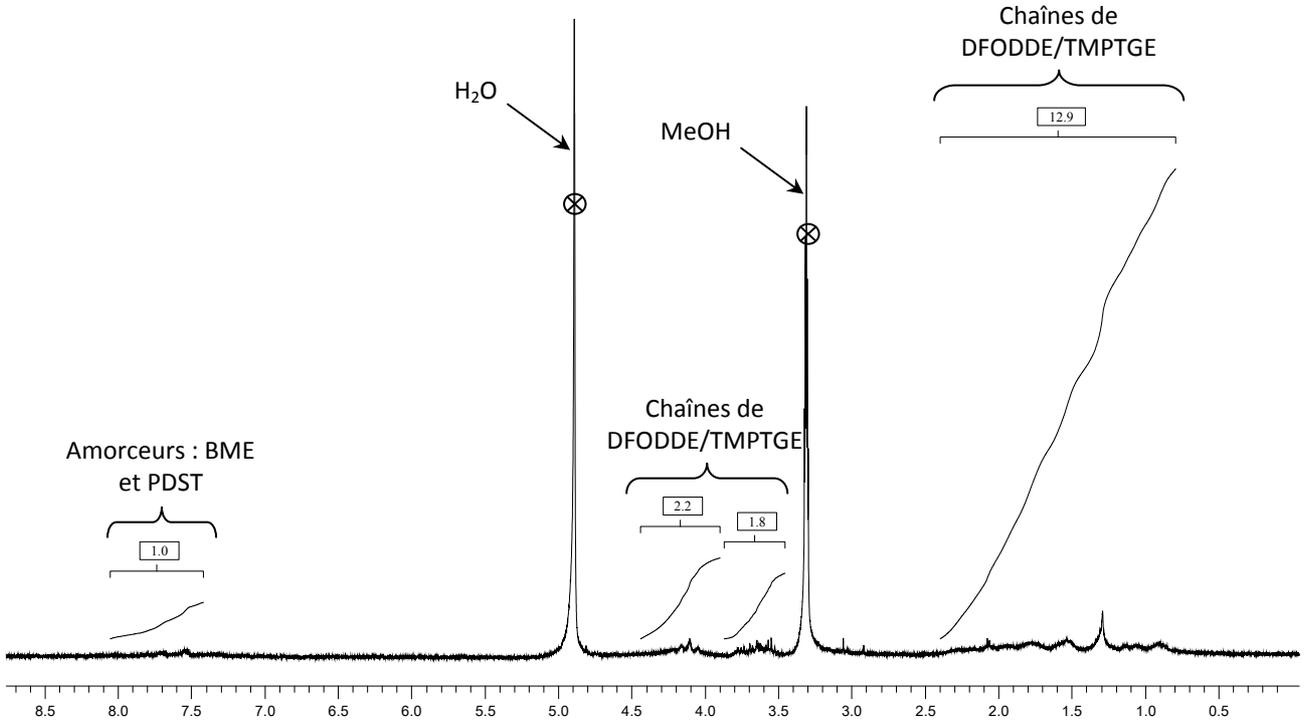


▪ Extraites au méthanol

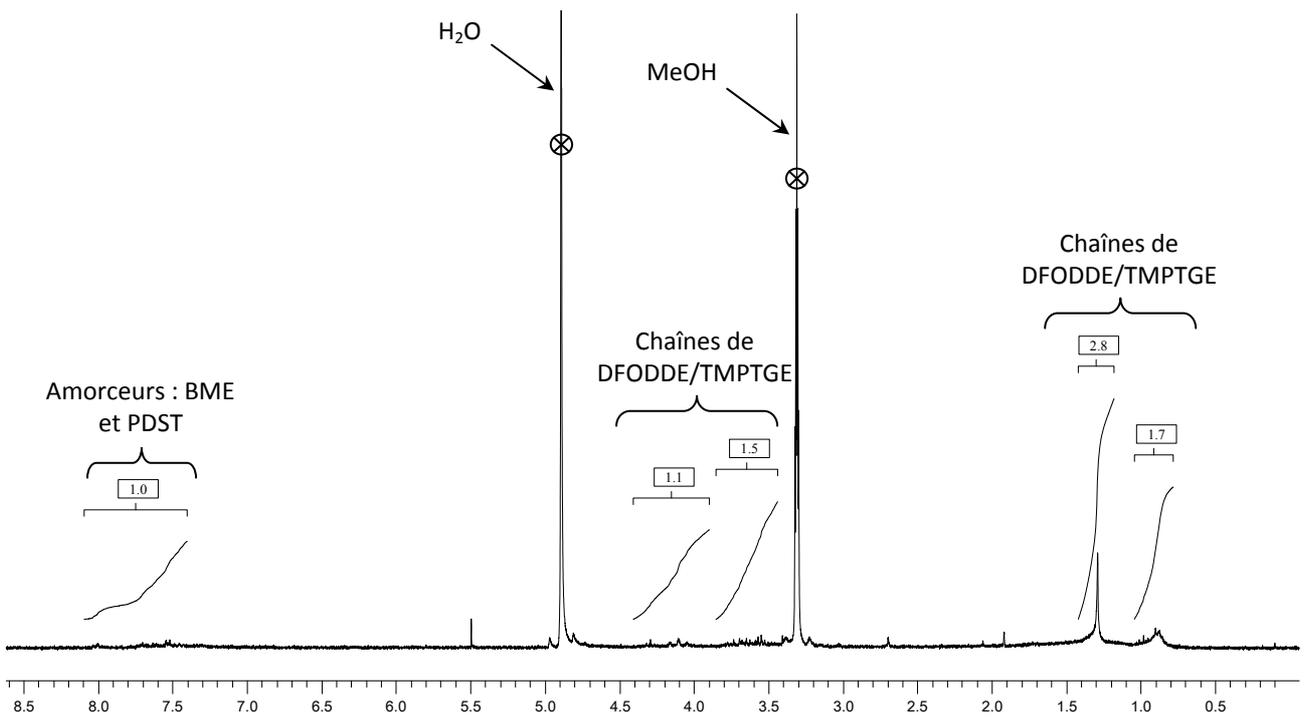


Annexe 7 : Analyse RMN ^1H des fractions solubles d'un RIP AMPS/DFODDE de proportion massique 50/50

▪ Extrait au dichlorométhane

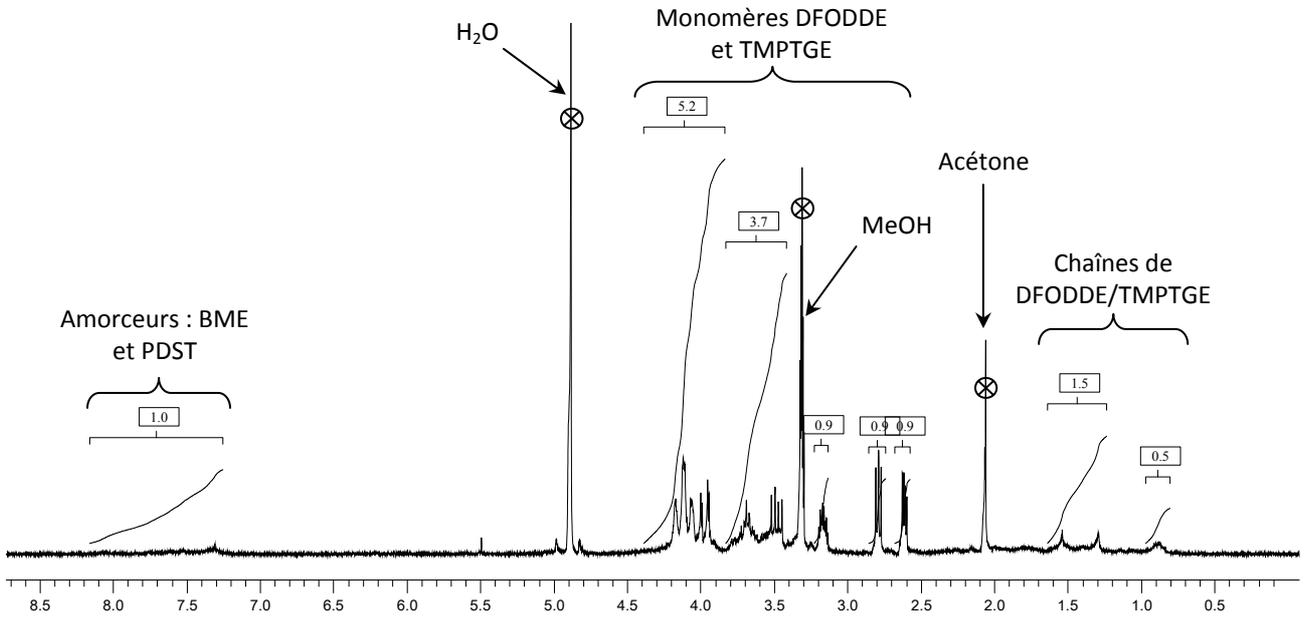


▪ Extrait au méthanol

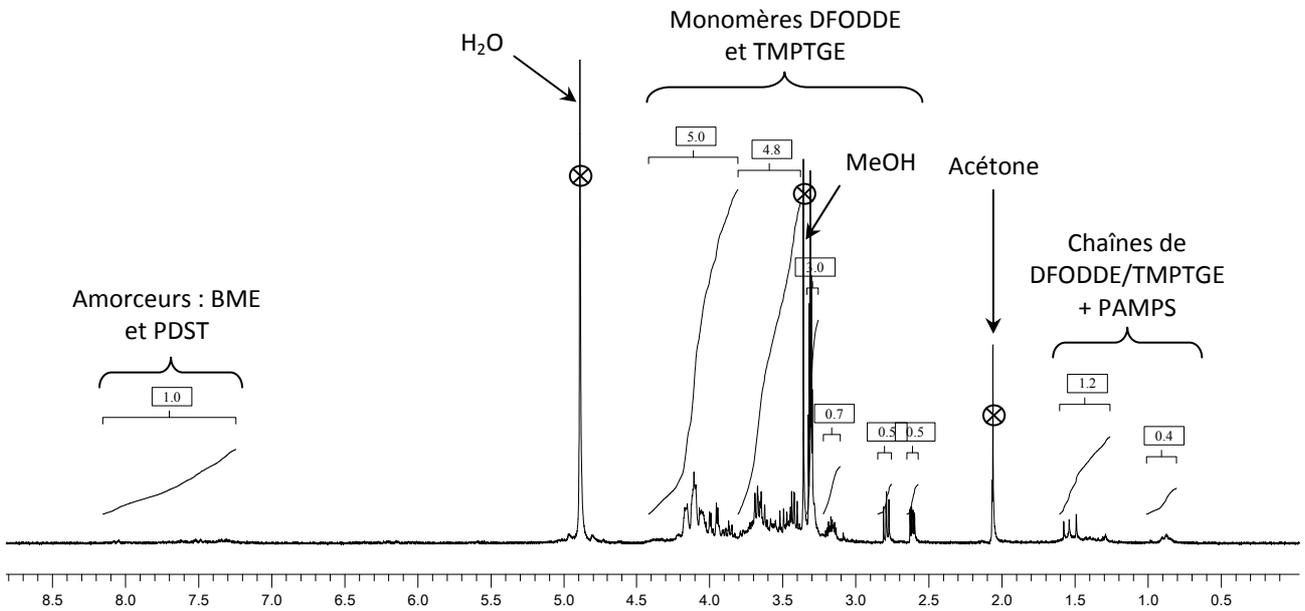


Annexe 8 : Analyse RMN ^1H d'un RIP AMPS/DFODDE en proportion massique 30/70

▪ Extrait au dichlorométhane

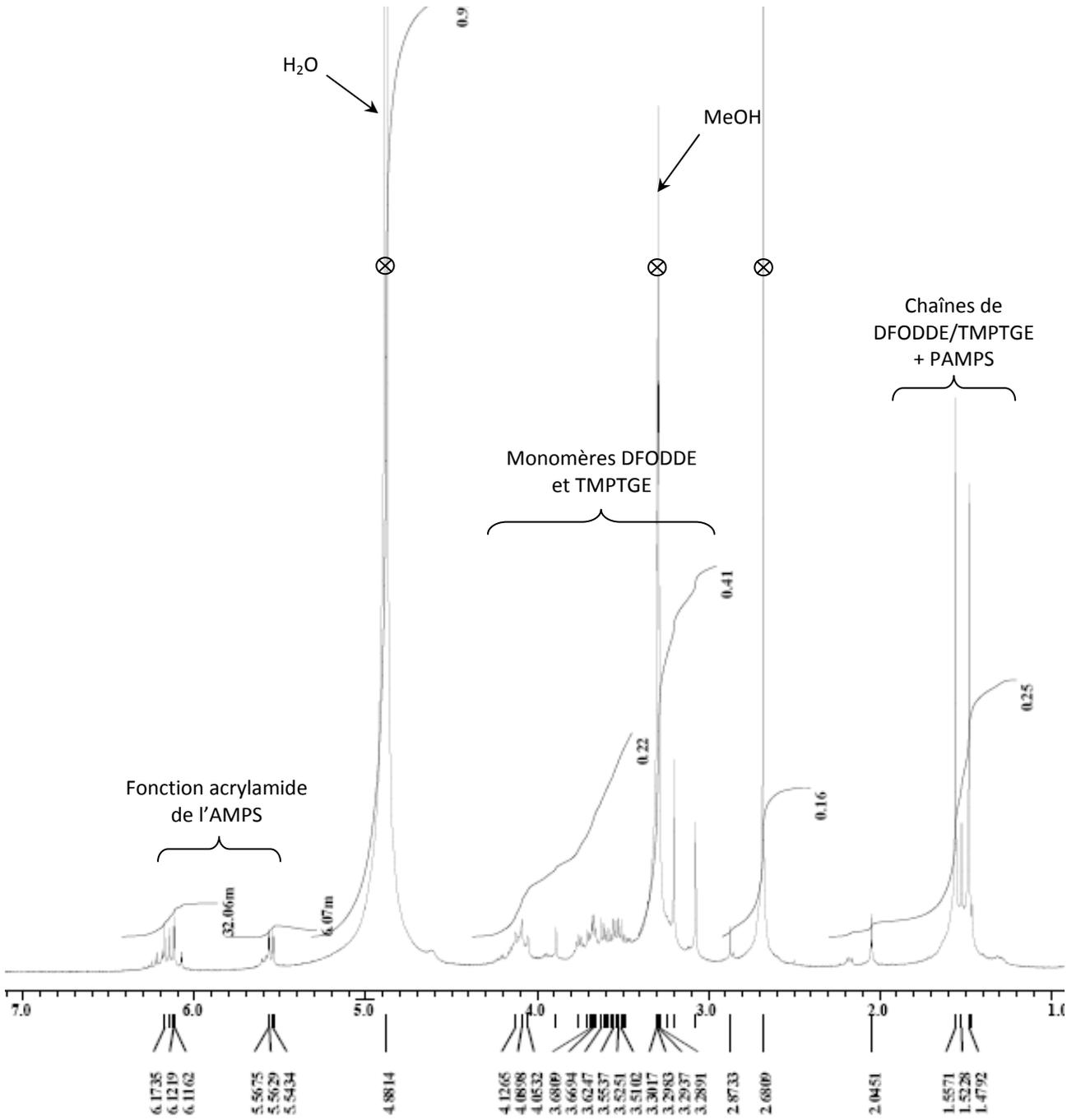


▪ Extrait au méthanol

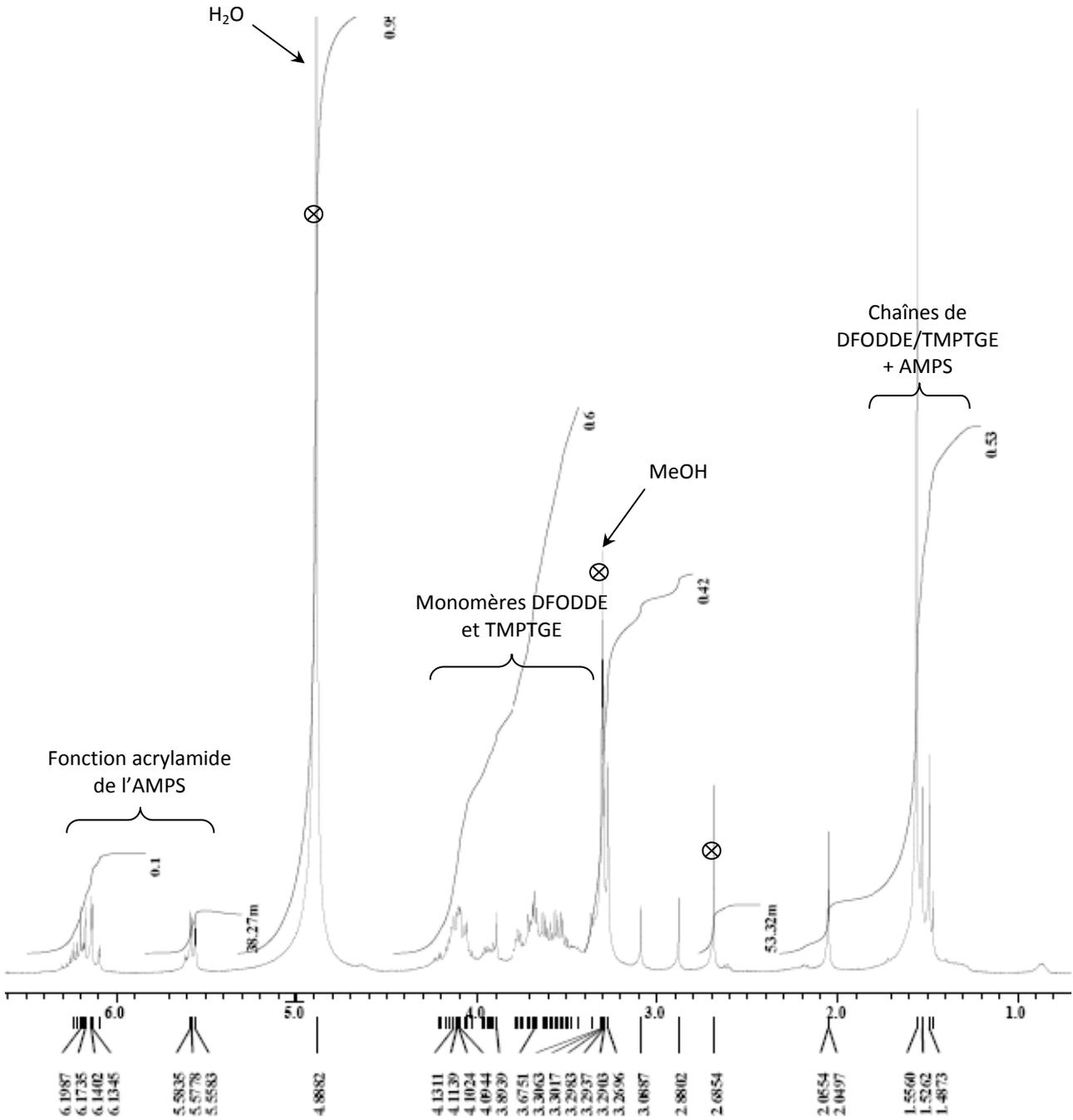


Annexe 9 : Analyse RMN ^1H des fractions solubles des réseaux simples extraits à l'eau

▪ DFODDE/TMPTGE avec de l'AMPS



▪ DFODDE/TMPTGE avec de l'AMPS et de l'hydroquinone



Annexe 10 : Produits utilisés

I.1. Précurseurs fournis par les partenaires du projet

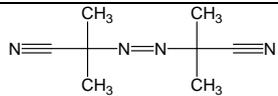
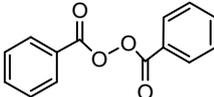
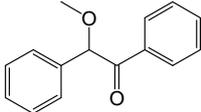
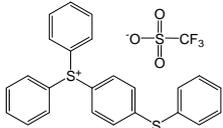
Fournisseur	Appellation	Nomenclature	Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Structure
IAM Eras Labo	DFODDE	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6',7,7'-dodécafluoro-1,8-octane diol diglycidyl éther	C ₁₄ H ₁₄ O ₄ F ₁₂	474,2	
IAM	OFHDDE	2,2',3,3',4,4',5,5'-octafluoro-1,6-hexane diol diglycidyl éther	C ₁₂ H ₁₄ O ₄ F ₈	374,2	
IAM Eras Labo	OFHDA	2,2',3,3',4,4',5,5'-octafluoro-1,6-hexane diacrylate	C ₁₂ H ₁₀ O ₄ F ₈	370	
LMOPS Eras Labo	PEEK-S	Poly(éther éther cétone) sulfone sulfoné	-	≈ 16100	
LMOPS	PEEK-S-NH2	Diamine sulfonée sous forme de sel d'ammonium	C ₂₄ H ₂₆ O ₈ N ₄ S ₂	498	

I.2. Réactifs commerciaux

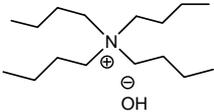
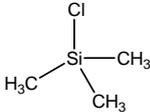
I.2.a. Monomères et réticulants

Fournisseur	Abbréviation	Nomenclature	Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Structure
Acros	AMPS	Acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique	C ₇ H ₁₃ O ₄ NS	207,2	
Acros	TEAA	Tris(éthylamino)amine	C ₆ H ₁₈ N ₄	146	
Aldrich	TMPTGE	Triméthylol propane triglycidyl éther	C ₁₅ H ₂₆ O ₆	302,4	
Aldrich	HMDI	1,6-diisocyanatohexane	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂	168,2	

I.2.b. Amorceurs

Fournisseur	Abbréviation	Nomenclature	Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Structure
Acros	AIBN	2,2'-azobis-isobutyronitrile	C ₈ H ₁₂ N ₄	164,2	
Janssen Chemica	POB	Peroxyde de benzoyle	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	242,2	
Acros	BME	Benzoïne méthyl éther	C ₁₀ H ₆ O ₂ F ₁₂	226,3	
Aldrich	PDST	(4-phénylthiophényl) diphényl sulfonium triflate	C ₂₅ H ₁₉ O ₃ F ₃ S ₃	520,6	

I.3. Autres produits commerciaux

Fournisseur	Abbréviation	Nomenclature	Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Structure
Aldrich	HONBu ₄	Hydroxyde de tétrabutyl ammonium	C ₁₆ H ₃₇ NO	259,47	
Aldrich	HONMe ₄	Hydroxyde de tétraméthyl ammonium	C ₄ H ₁₃ NO	91,15	$\text{HO}^{\ominus} \text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_4$
Aldrich	NaBH ₄	Tétraborohydruure de sodium	BH ₄ Na	37,83	$\text{Na}^{\oplus} \left[\text{B}(\text{H})_4 \right]^{\ominus}$
VWR	HCl	Acide chlorhydrique	HCl	36,46	$\text{H}_3\text{O}^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$
Acros	-	Chlorotriméthylsilane	C ₃ H ₉ ClSi	108,6	

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux à architecture réseaux (semi-) interpénétrés de polymères ((semi-)RIP), destinés à une application de membranes pour pile à combustible. Dans ces matériaux, un réseau fluoré est associé à un polyélectrolyte sulfoné, réticulé ou non, assurant la conduction protonique. Deux séries de semi-RIP dans lesquelles les proportions massiques des deux polymères varient, ont été réalisées à partir d'oligomères fluorés diépoxyde (DFODDE) ou diacrylate (OFHDA) et d'un poly(éther éther cétone) sulfoné (PEEK-S) linéaire. Parallèlement, les fonctions cétone du PEEK-S ont été réduites en fonctions hydroxyle utilisées, ensuite pour réticuler le polyélectrolyte. Ce réseau associé à un des réseaux fluorés précédents a permis de réaliser une première série de RIP. Une seconde série de RIP a été élaborée à partir de l'acide acrylamidométhylpropane sulfonique (AMPS) et du DFODDE. L'ensemble de ces (semi-)RIP a ensuite été systématiquement caractérisé afin de réaliser un retour sur leur synthèse pour optimiser cette dernière, et obtenir des matériaux présentant les principales propriétés recherchées (conductivité protonique, stabilité dimensionnelle, thermique et chimique, propriétés mécaniques, ...). L'effet de la composition des matériaux sur les différentes propriétés a également été étudié. Les propriétés structurales et les valeurs de conductivité des matériaux ont permis de conclure que les matériaux semi-RIP à base d'OFHDA et de PEEK-S, d'une part, et RIP à base d'AMPS et de DFODDE, d'autre part, présentent une morphologie similaire à celle décrite pour le Nafion® dans laquelle les phases fluorée et conductrice ionique sont co-continues. Enfin, les premiers tests en pile à combustible de ces membranes originales ont été réalisés et c pour cette application.

Summary

This work focuses on the development and characterization of materials with an architecture (semi-) interpenetrating polymer networks ((semi-)IPN), for an application of fuel cell membranes. In these materials, a fluorinated network is associated with a cross-linked sulfonated polyelectrolyte or not, ensuring the proton conduction. Two sets of semi-IPN in which the mass proportions of the two polymers differ, were made from diepoxide (DFODDE) or diacrylate (OFHDA) fluorinated oligomers and a linear sulfonated poly (ether ether ketone) (SPEEK). Meanwhile, the ketone functions of SPEEK were reduced by hydroxyl functions used to crosslink the polyelectrolyte. This network associated with a previous fluorinated networks has achieved a first set of IPN. A second set of IPN was made from acrylamidomethylpropane sulfonic acid (AMPS) and DFODDE. All of these (semi-)IPN was systematically characterized in order to achieve a return on their synthesis to optimize it, and obtain materials with the main properties (proton conductivity, dimensional, thermal and chemical stability, mechanical properties ...). The effect of material composition on various properties was also studied. The structural properties and conductivity values of materials led to the conclusion that the material semi-IPN based on OFHDA and SPEEK, on the one hand, and IPN based on AMPS and DFODDE on the other hand, have a similar morphology to that described for the Nafion® in which the fluorinated and ionic conductive phases are co-continuous. Finally, the first tests of original fuel cell membranes were performed and have shown promise for the intended application.

Mots clés :

Architecture réseaux interpénétrés de polymères, pile à combustible PEMFC, polymères fluorés, PEEK-S, AMPS, propriétés thermique et mécanique, test en pile.