



HAL
open science

Polybenzimidazoles conducteurs ioniques

Julien Jouanneau

► **To cite this version:**

Julien Jouanneau. Polybenzimidazoles conducteurs ioniques. Matériaux. Université de Savoie, 2006. Français. NNT: . tel-00119603

HAL Id: tel-00119603

<https://theses.hal.science/tel-00119603>

Submitted on 11 Dec 2006

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

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

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE SAVOIE

Département Science Pour l'Ingénieur
Spécialité Matériaux Polymères et Composites

*Préparée au Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés
Spécifiques (LMOPS) et dans le groupe Polymères Conducteurs
Ioniques (SPrAM)*

Présentée le 21 novembre 2006 par :

Julien JOUANNEAU

POLYBENZIMIDAZOLES CONDUCTEURS IONIQUES

Soutenue devant la commission d'examen :

Gérard GEBEL

Yves GNANOU

Laurent GONON

Robert JEROME

Roland MARTIN

Régis MERCIER

Rapporteur

Directeur de thèse

Rapporteur

Directeur de thèse

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE SAVOIE

Département Science Pour l'Ingénieur
Spécialité Matériaux Polymères et Composites

*Préparée au Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés
Spécifiques (LMOPS) et dans le groupe Polymères Conducteurs
Ioniques (SPrAM)*

Présentée le 21 novembre 2006 par :

Julien JOUANNEAU

POLYBENZIMIDAZOLES CONDUCTEURS IONIQUES

Soutenue devant la commission d'examen :

Gérard GEBEL

Yves GNANOU

Laurent GONON

Robert JEROME

Roland MARTIN

Régis MERCIER

Rapporteur

Directeur de thèse

Rapporteur

Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail est le résultat d'une collaboration existant depuis de nombreuses années entre le Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS) de Vernaison et le Groupe Polymères Conducteurs Ioniques du CEA de Grenoble. Mes premiers remerciements vont légitimement à M. Régis Mercier et M. Gérard Gebel, responsables respectifs de ces deux laboratoires et co-encadrants de cette thèse. Je les remercie tout particulièrement pour l'autonomie qu'ils m'ont laissée dans ce travail, et pour la disponibilité dont ils ont fait preuve aux moments où j'en avais besoin. J'associe également à ces remerciements M. Laurent Gonon, directeur de thèse toujours prévenant. Travailler sous la responsabilité de ce trio aux qualités et compétences très complémentaires a été extrêmement plaisant et enrichissant.

Je tiens à remercier M. Yves Gnanou, directeur du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO, Bordeaux 1) et M. Robert Jérôme, directeur du Centre d'Etude et de Recherche sur les Macromolécules (Université de Liège), pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Mes remerciements vont également à M. Roland Martin, Docteur en Sciences Chimiques à la Direction Centrale Recherche et Technologie de Solvay, pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

J'exprime toute ma gratitude aux personnes qui ont contribué à la réalisation de cette étude :

- Vincent Martin et Frederic Schietz (LMOPS).
- Christiane Monet, Annick Waton et Fernande Boisson (Service RMN FPL).
- Stéphane Jacob et Gérardo Larramona (IMRA Europe).
- Arnaud Morin et Olivier Lemaire (LEV, CEA Grenoble).

J'adresse un grand merci à tout le personnel du LMOPS et du SCA grâce à qui l'ambiance à Vernaison a toujours été excellente. Merci donc aux six autres « mousquetaires », que je citerai dans l'ordre de soutenance : Karim (pour sa jovialité et ses magnifiques gants-chaussettes de foot), Jérémy (boxer au cœur

d'artichaut, formant un couple du tonnerre avec Vava, sa chère et tendre), Benoît (roi de l'amitié franco-espagnole et surtout VIP dans toutes les stations des Alpes), Ludo (physicien qui a réussi à survivre dans un labo de chimiste, et mon accompagnateur au marathon de Paris), Sam (mon plus grand soutien lors des défaites de nos chers canaris, et grand fondateur de la CACC, Centrale d'Achat en Commun de Café), Lolo (le fournisseur officiel d'email à caractère ... « professionnel »). Un très grand merci également à Raph (cinéphile, mélomane mais surtout VERT !), Ed (et ses inventions en tous genres), Vincent (le grand Monsieur de la photo et de l'informatique), Hélène, Julien et Sandrine (les trois nouveaux arrivants dont on sait déjà qu'ils sauront perpétuer la bonne ambiance du LMOPS). J'associe également à ces remerciements Dominique (encyclopédie vivante de RMN et d'œnologie), Sylvain (amateur de Petit-Beurre et futur breton), Fred (le terrible avant-centre des « diables rouges »), Odile (toujours là pour nous aider dans la jungle administrative) et Kathy (pour avoir partagé mon laboratoire avec une bonne humeur communicative), sans oublier ceux qui ont passé quelques mois avec nous au LMOPS, Elsa, Charlotte, Elise, Jean-Marc, Hui-Ping, Olfa (ma grande sœur tunisienne) et Alberto (le meilleur polymériste d'Altza), et bien entendu l'équipe de football du LMOPS et SCA.

Pour terminer, je remercie chaleureusement toute l'équipe du groupe PCI du CEA Grenoble pour m'avoir accueilli comme un des leurs, en particulier Olivier, Sandrine, Jean-Christophe, Carine et Jérémy.

Encore merci à tous pour ces trois belles années ...

Liste des abréviations

ABPBI	poly(2,5-benzimidazole)
ATG	analyse thermogravimétrique
ATM	analyse thermomécanique
BAPAPS	bis-3-amino-4-phénylaminophénylsulfone
BDAPS	bis-3,4-diaminophénylsulfone
BDSA	acide 4,4'-diaminobiphényl-2,2'-disulfonique
CEI	capacité d'échange ionique
CES	chromatographie d'exclusion stérique
CHP	cyclohexylpyrolidinone
DMAC	diméthylacétamide
DMF	diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
FTIR	infra-rouge à transformée de Fourier
GC-MS	chromatographie en phase gazeuse couplée spectromètre de masse
I_p	indice de polymolécularité
IR	infra-rouge
LFER	relation linéaire d'énergie libre
mBASPAPS	bis-3-amino-4-[3-(triéthylammoniumsulfonato)phénylamino]phénylsulfone
MeOH	méthanol
M_n	masse moléculaire moyenne en nombre
M_w	masse moléculaire moyenne en poids
NMP	N-méthylpyrolidinone
ODBA	acide 4,4'-oxydibenzoïque
pBASPAPS	bis-3-amino-4-[4-(triéthylammoniumsulfonato)phénylamino]phénylsulfone
PBI	polybenzimidazole
PBO	polybenzoxazole
PBT	polybenzothiazole
PEEK	poly(éther éther cétone)

PEMFC	pile à combustible à membrane électrolyte polymère
PI	polyimide
PMO	orbitales moléculaires perturbées
PPA	acide polyphosphorique
PPQ	polyphénylquinoxaline
PS	polystyrène
psTT	traitement thermique post-sulfonation
PSU	poly(aryl éther sulfone)
PTFE	polytétrafluoroéthylène
RH	humidité relative
RMN	résonance magnétique nucléaire
SNAr	substitution nucléophile aromatique
SODBA	acide disodium-2,2'-disulfonate-4,4'-oxydibenzoïque
SOFC	pile à combustible à oxyde solide
sPBI	polybenzimidazole sulfoné
sPEEK	poly(éther éther cétone) sulfoné
sPSU	poly(aryl éther sulfone) sulfoné
THF	tétrahydrofurane
Tv	température de transition vitreuse

SOMMAIRE GÉNÉRAL

Introduction générale	11
Chapitre 1 : Étude bibliographique.....	17
I Problématique générale	20
II La pile à combustible.....	24
III La membrane électrolyte polymère.....	30
IV Les Polybenzimidazoles (PBI)	41
V PBI dopé	50
VI Les polybenzimidazoles post-sulfonés	53
VII sPBI à partir de monomères sulfonés	57
VIII Conclusion	60
Références bibliographiques	63
Chapitre 2 : Synthèse de PBI sulfonés.....	71
I Introduction	75
II Synthèse des monomères	75
III Préparation des modèles.....	90
IV Synthèse et caractérisation des copolymères	104
V Conclusion	150
Références bibliographiques	152

Chapitre 3 : Propriétés des membranes PBI sulfonés 155

I Introduction	158
II Préparation des membranes	158
III Propriétés des membranes	166
IV Test en pile	208
V Conclusion	212
Références bibliographiques	213
Conclusion générale.....	215
Conditions opératoires	221
I Synthèse des monomères	225
II Synthèse des molécules modèles	230
III Synthèse des polymères	235
IV Préparation des membranes	237
V Appareillages utilisés	240

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Les effets sur le climat de l'utilisation du pétrole comme source d'énergie sont chaque jour de plus en plus visibles. Par exemple le recul des glaciers, l'augmentation de la fréquence des périodes de canicule sont autant de changements qui traduisent un réchauffement global de la Terre lié à l'augmentation de l'effet de serre. La production excessive de CO₂ en est sans aucun doute la cause principale. Outre les rejets très importants de ce gaz par les industries cimentières et métallurgiques, l'utilisation de véhicules à moteur essence et diesel dont le nombre ne cesse de croître à travers le monde contribue également à augmenter le taux de CO₂ dans l'atmosphère.

Bien que ce phénomène soit connu des scientifiques depuis de nombreuses années, la prise de conscience collective des effets néfastes sur notre environnement ne s'est opérée que depuis quelques années. Elle conduit essentiellement à une réflexion sur la capture et le stockage du CO₂ engendré par l'activité industrielle, et sur le développement de véhicules n'émettant pas de CO₂. Parmi les solutions alternatives envisagées, la pile à combustible tient une place importante comme source d'énergie du véhicule électrique. Parmi les différents combustibles qui peuvent être utilisés par cette pile, l'hydrogène est celui le plus en vue. Cependant, le développement de ce vecteur énergétique se heurte encore à de nombreux verrous technologiques.

Premièrement, l'énergie nécessaire à la production de l'hydrogène est à l'heure actuelle trop importante, ce qui engendre des prix prohibitifs pour une utilisation en tant que carburant. Deuxièmement, le stockage de l'hydrogène pose toujours des problèmes de sécurité et d'encombrement dans le véhicule. Enfin, la fiabilité et les performances de la pile à combustible restent à améliorer.

Parmi les constituants du cœur de pile qui posent encore de sérieux problèmes, se trouve la membrane électrolyte polymère, objet de ce travail. De très nombreuses recherches sont actuellement menées pour trouver une membrane qui pourrait remplacer la membrane perfluorée Nafion, commercialisée par DuPont, et utilisée dans la plupart des piles à combustibles actuelles malgré ses nombreux inconvénients.

Le Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS-CNRS) et le groupe Polymères Conducteurs Ioniques du laboratoire Structure et Propriétés d'Architectures Moléculaires (SPrAM-CEA) ont acquis une grande expérience respectivement dans la synthèse de polymères aromatiques sulfonés et dans la caractérisation de leurs membranes en vue d'une utilisation en pile. Au milieu des années 90, une approche innovante a été développée par le LMOPS pour la préparation de polyimides conducteurs ioniques. Au lieu de fonctionnaliser un polymère existant, la polymérisation de monomères porteurs de la fonctionnalité désirée a permis d'obtenir des polyimides sulfonés avec un très bon contrôle de la structure macromoléculaire, au niveau notamment de la quantité de groupements ionisables et de la position des ces groupements au sein du squelette macromoléculaire. De plus, cette approche permet l'élaboration de copolymères de type séquencé présentant une alternance de séquences sulfonées / non-sulfonées de taille définies.

L'objectif de cette thèse, qui s'inscrit dans la continuité des collaborations existant entre le LMOPS et le groupe Polymère Conducteurs Ioniques du SPrAM, consiste à appliquer cette approche « polymérisation de monomères fonctionnalisés » à l'élaboration de polybenzimidazoles (PBI) sulfonés. Il s'agissait donc, dans ce travail, de combiner les bonnes propriétés de stabilité chimique et thermique des PBI à une bonne conductivité ionique.

Dans le cadre de cette étude, la préparation de PBI sulfoné a été abordée de trois différentes façons, à partir d'une bis-orthodiamine sulfonée, d'un diacide carboxylique sulfoné ou bien de l'utilisation conjointe de ces deux monomères.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres distincts. Le premier chapitre est une étude bibliographique. Après avoir présenté le contexte socio-économique de ces recherches et le principe de fonctionnement de la pile à combustible, une attention particulière a été portée sur les membranes conductrices protoniques développées à ce jour, sur les PBI d'une manière générale et enfin sur les PBI dopés avec un acide fort et les PBI sulfonés.

Le second chapitre présente le travail de synthèse réalisé pour obtenir les PBI sulfonés désirés. Dans un premier temps, la mise au point de la synthèse de monomères sulfonés est exposée. A partir de ces derniers, des composés modèles ont été préparés afin de déterminer les meilleures conditions pour la

synthèse des polymères. La préparation et les caractérisations structurales de ces différents PBI sulfonés constituent également une partie de ce chapitre.

Enfin, le troisième chapitre est consacré à la préparation de membranes selon la méthode dite de coulée-évaporation d'une solution de polymère, et à l'étude de leurs propriétés. Plus particulièrement, nous nous sommes attachés à évaluer leur stabilité thermique et chimique, leur capacité de gonflement à l'eau et leur conductivité ionique.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I Problématique générale	20
<i>I-1 L'après pétrole.....</i>	<i>20</i>
<i>I-2 Les alternatives.....</i>	<i>21</i>
II La pile à combustible.....	24
<i>II-1 Généralités.....</i>	<i>24</i>
<i>II-2 La PEMFC.....</i>	<i>25</i>
II-2-1 Principe de fonctionnement.....	25
II-2-2 Avantages.....	26
II-2-3 Les composants du cœur de la pile	27
II-2-3-1 La membrane.....	27
II-2-3-2 Les électrodes volumiques.....	28
II-2-3-3 Les plaques bipolaires	28
<i>II-3 Le fonctionnement de la pile.....</i>	<i>29</i>
III La membrane électrolyte polymère.....	30
<i>III-1 Structure et morphologie des ionomères.....</i>	<i>30</i>
<i>III-2 Propriétés attendues.....</i>	<i>33</i>
<i>III-3 Les membranes perfluorées sulfonées.....</i>	<i>34</i>
<i>III-4 Les membranes hydrocarbonées sulfonées.....</i>	<i>36</i>
III-4-1 Sulfonation des polymères aromatiques.....	37
III-4-2 Polymérisation de monomères sulfonés.....	39
IV Les Polybenzimidazoles (PBI)	41
<i>IV-1 Généralités sur les PBI.....</i>	<i>41</i>
IV-1-1 Structure.....	41
IV-1-2 Propriétés du PBI commercial	43
<i>IV-2 Synthèse à l'état fondu.....</i>	<i>44</i>
<i>IV-3 Synthèse en milieu acide fort.....</i>	<i>45</i>
IV-3-1 Synthèse dans l'acide polyphosphorique (PPA)	45
IV-3-2 Synthèse dans le réactif d'Eaton.....	46
<i>IV-4 Synthèse par substitution nucléophile aromatique.....</i>	<i>48</i>
<i>IV-5 Autres voies de synthèse en solution.....</i>	<i>49</i>
V PBI dopé.....	50
VI Les polybenzimidazoles post-sulfonés	53
<i>VI-1 Sulfonation par l'acide sulfurique.....</i>	<i>53</i>
<i>VI-2 Greffage d'un groupe latéral sulfoné.....</i>	<i>55</i>
VII sPBI à partir de monomères sulfonés.....	57
VIII Conclusion	60
Références bibliographiques.....	63

I Problématique générale

I-1 L'après pétrole

Après la 1^{ère} révolution industrielle au 19^{ème} siècle associée à l'avènement de la vapeur, après la découverte de l'automobile et de l'avion dans les années 1900, après l'avènement plus récent de l'électronique, tous les experts s'accordent à dire qu'une nouvelle révolution va s'opérer au cours du 21^{ème} siècle dans le domaine de l'énergie, consécutive à l'épuisement progressif des ressources en pétrole. Depuis les deux chocs pétroliers de 1973 et 1979, les sociétés industrialisées ont pris conscience de la dépendance de leur approvisionnement énergétique vis-à-vis du pétrole, source d'énergie fossile et donc présente en quantité finie sur la planète. Si à l'époque certains experts annonçaient l'épuisement des réserves dans les 30 ans, les données actuelles sont beaucoup plus optimistes. Par exemple dans son rapport 2006¹, sur la base des réserves prouvées actuelles et de la consommation mondiale, BP n'annonce pas la fin du pétrole avant au moins 40 ans.

Ceci étant, d'autres arguments de poids en faveur de cette révolution énergétique sont venus s'ajouter. On retrouve ainsi au centre des préoccupations de l'« US Department of Energy » et de la commission européenne, la sécurité de l'approvisionnement énergétique. Les économies occidentales sont en effet extrêmement dépendantes de leurs importations d'hydrocarbures en provenance de pays peu stables politiquement (Moyen Orient, Russie). Grâce à la flambée actuelle des cours du brut, si l'on peut dire, c'est un argument que commence à comprendre le grand public.

Sur un plan plus critique et sensible, un argument écologique commence à être pris plus sérieusement en considération. En effet, les alertes répétées des climatologues tels que Jean Jouzel (médaille d'or du CNRS en 2002) concernant le réchauffement climatique commencent à interpeler les instances gouvernementales et le grand public. Leur constat est simple : les rejets massifs de CO₂, dus aux activités humaines et en particulier à l'utilisation des hydrocarbures, provoquent une augmentation de l'effet de serre dont les

conséquences sur la température ne sont plus à démontrer mais sont bien réelles, comme en témoigne le graphique couramment utilisé de la Figure 1.

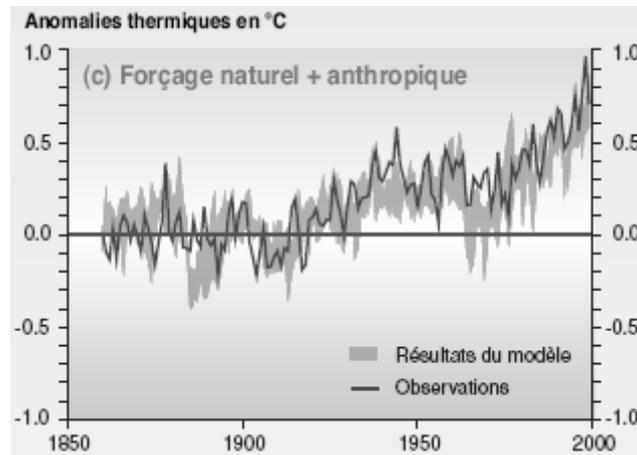


Figure 1 : évolution des températures mondiales²

Si des accords politiques tels que le protocole de Kyoto signé par 84 pays en 1998, ou encore la cotation sur le marché européen de la tonne de CO₂ depuis le 1^{er} janvier 2005, sont des solutions qui à court terme devraient entraîner une réduction des émissions de CO₂ des pays industrialisés³, les vraies solutions devront être apportées par la recherche de nouvelles sources d'énergie propres. Depuis quelques années, des sommes colossales sont engagées dans cette voie par les gouvernements et les industriels de l'énergie et de l'automobile.

I-2 Les alternatives

Pour faire face à plus ou moins long terme au tarissement inéluctable des réserves de pétrole, la révolution énergétique à venir devra trouver des alternatives aux deux rôles que tient le pétrole à l'heure actuelle :

- source d'énergie primaire (au même titre que le charbon, le gaz naturel, les énergies renouvelables et nucléaires).
- vecteur énergétique (Tableau 1).

Tableau 1 : Comparaison des vecteurs d'énergie possibles

	Biocarburants	Méthanol	Electricité	Hydrogène
Production	Agriculture	H ₂ + CO ₂	Nucléaire ou énergies renouvelables	Electrolyse de l'eau, réformage de gaz naturel ou de charbon
Avantages	Utilisation identique au pétrole	Stockage et distribution aisée	Connu depuis longtemps, bon rendement et distribution aisée	Non polluant, peut se transporter et se stocker, produit chaleur, électricité ou mouvement
Inconvénients	Production limitée	Neurotoxique, densité énergétique faible	Stockage cher et difficile (batteries), production peu flexible	Explosif, stockage difficile
Usages	Transports	Piles à combustible miniatures	Tous	Cogénération, transport, stockage de l'électricité

Si les avis sont (en apparences) partagés quant à la source primaire qui prédominera, entre les partisans des énergies renouvelables (les mouvements écologistes notamment, mais aussi des économistes tels que Jérémy Rifkin⁴) et ceux du nucléaire, déclarés (France, Japon, USA) ou non (UE), un consensus semble s'être formé autour de l'hydrogène comme vecteur énergétique principal du domaine des transports (Figure 2). Au-delà de l'aspect non polluant de l'hydrogène, c'est de toutes les solutions celle qui remet le moins en cause nos modes de consommation et continuerait d'assurer la pérennité des grandes industries de l'automobile et de l'énergie.

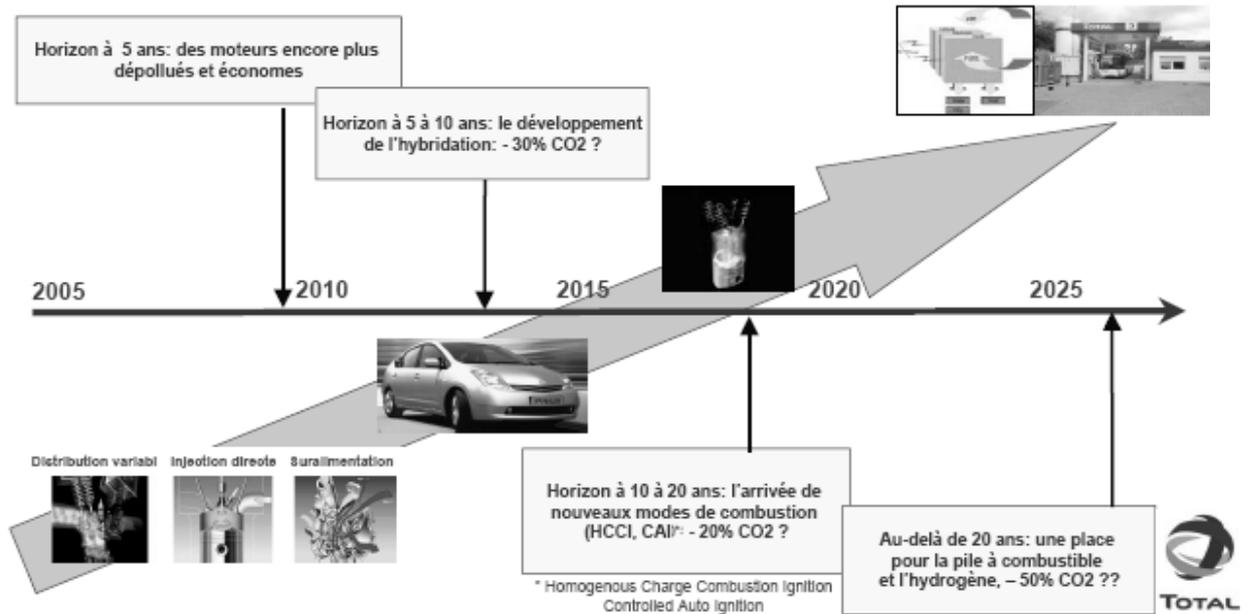


Figure 2 : Scénario de Total sur l'évolution des technologies automobiles

Il n'est donc pas surprenant de constater que tous les grands constructeurs automobiles possèdent leur prototype de véhicule hydrogène, que ce soit à combustion direct (BMW) ou à pile à combustible (GM, PSA, Nissan, Daimler Chrysler, Toyota, Honda ...). On compte, à ce jour, environ un millier de véhicules à hydrogène : bus et automobiles individuelles (Figure 3).



Figure 3 : Véhicules à hydrogène en service

D'une manière plus générale, l'enthousiasme pour l'hydrogène est tel que de très nombreuses structures regroupant les acteurs industriels, académiques

et gouvernementaux ont vu le jour au niveau national, européen et international. On peut par exemple citer l'association française de l'hydrogène (AFH2), l'European Hydrogen Association (EHA) et l'International Association for Hydrogen Energy (IAHE, organe de l'ONU installé à Istanbul depuis 2004).

Cependant, comme le conclut un rapport présenté au Sénat et à l'Assemblée Nationale fin 2005⁵, « [...] l'hydrogène est l'un des vecteurs énergétiques du futur. Son potentiel est très élevé mais ni la technologie, ni son coût économique ne permettent d'envisager une large diffusion dans le moyen terme. ». Ainsi après la frénésie de ces dernières années autour de prototypes automobiles, de projets de « communautés hydrogène » ..., les industriels appellent aujourd'hui, et c'est suffisamment rare pour le remarquer, à un retour vers une recherche plus amont, plus fondamentale sur les trois thématiques de recherche concernées :

- production d'hydrogène.
- stockage de l'hydrogène.
- pile à combustible, en particulier les membranes⁶ et les assemblages membrane-électrodes.

II La pile à combustible

II-1 Généralités

Découverte il y a plus de 150 ans par Grove⁷, la pile à combustible est une technologie qui est encore loin d'avoir atteint sa maturité. Mis à part les générateurs inspirés des travaux de Bacon⁸ utilisés par les programmes spatiaux américains Gemini (1963) et Apollo (1969), cette technologie est restée oubliée pendant de nombreuses années. Il faudra attendre l'échec de la voiture électrique au début des années 1990 pour que les recherches reprennent.

En fonction de la puissance recherchée, une pile à combustible est constituée d'un assemblage de plusieurs monocellules électrochimiques qui permettent de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique. D'une

manière générale, chaque cellule se présente sous la forme de deux compartiments (anodique et cathodique) séparés par un électrolyte. Il existe plusieurs types de pile, qu'on distingue selon leur électrolyte, le combustible utilisé et la température de fonctionnement. La tendance actuelle tend à privilégier la pile à combustible à oxyde solide (SOFC) pour les applications stationnaires et la pile à combustible à membrane électrolyte polymère (PEMFC) pour les applications transport.

II-2 La PEMFC

II-2-1 Principe de fonctionnement

Comme son nom l'indique, l'électrolyte de cette pile est un polymère conducteur ionique. Le combustible utilisé est l'hydrogène pur. Son fonctionnement est résumé sur la Figure 4.

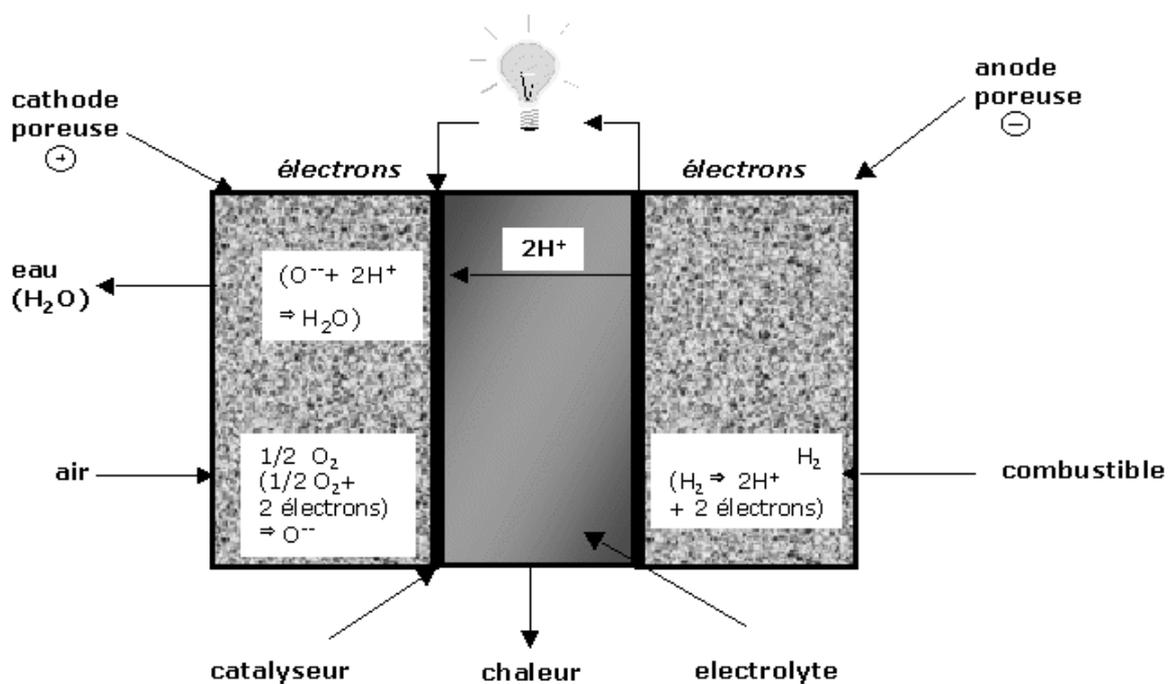
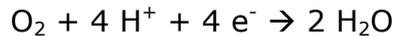


Figure 4 : Présentation simplifiée du fonctionnement d'une PEMFC

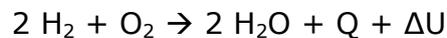
Le coeur de la pile est constitué de l'assemblage d'une membrane conductrice de protons et de deux électrodes volumiques. Deux réactions électrochimiques s'effectuent à la surface des électrodes, plus précisément au niveau de la "couche active". L'hydrogène est oxydé de manière catalytique à l'anode pour donner des protons ainsi que des électrons selon la demi-équation électrochimique suivante :



Ces protons, transportés de l'anode à la cathode par le biais de la membrane, et les électrons acheminés par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur vont contribuer à la réduction de l'oxygène pour donner de l'eau selon la demi-équation électrochimique :



Finalement la réaction globale obtenue par combinaison de ces deux demi-équations n'est autre que l'inverse de l'électrolyse de l'eau. Si on ajoute les composantes thermiques et électriques dans ce bilan, elle s'écrit :



La force électromotrice théorique d'une monocellule utilisant des gaz purs à une pression de 1 atm est de 1.23V à température ambiante et de 1.18V à 80°C.

II-2-2 Avantages

Parmi tous les types de pile disponibles, c'est à la PEMFC qu'on promet l'avenir le plus radieux. En effet, c'est elle qui est pressentie par les grands constructeurs automobiles pour remplacer le moteur thermique des véhicules de transport. D'une part, elle bénéficie de tous les avantages d'une pile fonctionnant à l'hydrogène :

- non-polluante : l'eau constitue le seul et unique rejet d'un tel moteur, comme on peut le voir sur la photo du bus H₂ de Reykjavik en fonctionnement (Figure 3).
- fonctionnement silencieux : élimination de quasiment toutes les nuisances sonores des centres-villes.
- rendement énergétique très élevé : 55% de l'énergie chimique est convertie en travail contre 30% au maximum pour un moteur thermique.
- recharge très rapide comparée aux batteries.

D'autre part, la PEMFC bénéficie d'avantages propres à sa technologie :

- très haute capacité énergétique de la pile (supérieure à 1kW/kg et 1.5kW/L).
- température de fonctionnement modérée (80°C il y a quelques années, 120°C souhaité actuellement).
- électrolyte solide (absence de liquides corrosifs).

II-2-3 Les composants du cœur de la pile

II-2-3-1 La membrane

La membrane est l'élément clef du système pile à combustible. Celle-ci doit assurer plusieurs fonctions :

- garantir la conductivité ionique en permettant le transfert des protons de l'anode à la cathode.
- séparer efficacement les gaz afin d'éviter le contact direct hydrogène-oxygène.
- isoler électriquement les deux électrodes.

Ces différentes fonctions sont apportées par la nature du polymère ionique qui constitue la membrane et dont les caractéristiques et propriétés seront présentées dans la partie suivante.

II-2-3-2 Les électrodes volumiques

Les électrodes volumiques, siège des réactions d'oxydo-réduction, sont constituées de deux couches : une couche de diffusion et une couche active.

La couche de diffusion est composée généralement de carbone et de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Elle permet d'assurer la distribution des gaz vers la couche active.

La couche active est composée d'un catalyseur (généralement du platine mélangé à du charbon actif) et d'un polyélectrolyte. Le catalyseur a pour rôle d'augmenter la cinétique des réactions d'oxydo-réduction. Le polyélectrolyte quant à lui permet d'assurer l'adhérence de la membrane sur les électrodes et garantit le triple contact gaz/électrolyte/électrode primordial pour le bon fonctionnement de la pile.

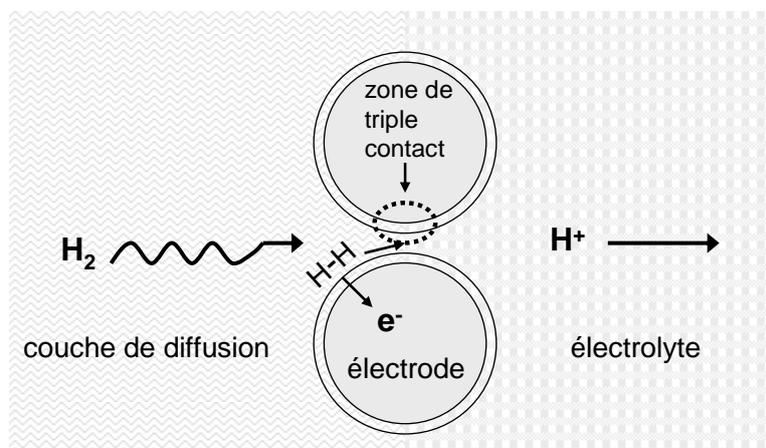


Figure 5 : Représentation schématique d'une zone de triple contact

II-2-3-3 Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires accolées aux électrodes permettent la diffusion des gaz sur les électrodes, la collecte des électrons ainsi que la régulation des flux d'eau (évacuation et humidification de la membrane). En plus de leur propriété de conduction électrique, elles doivent être imperméables aux gaz et inertes

chimiquement afin de résister à l'agressivité du milieu. Ces plaques sont le plus souvent en graphite.

II-3 Le fonctionnement de la pile

Les performances d'une pile à combustible sont interprétées à partir de la courbe de polarisation qui représente les caractéristiques intensité-potential de la pile. Le profil de cette courbe représentée sur la Figure 6 est la conséquence d'un ensemble de phénomènes limitants.

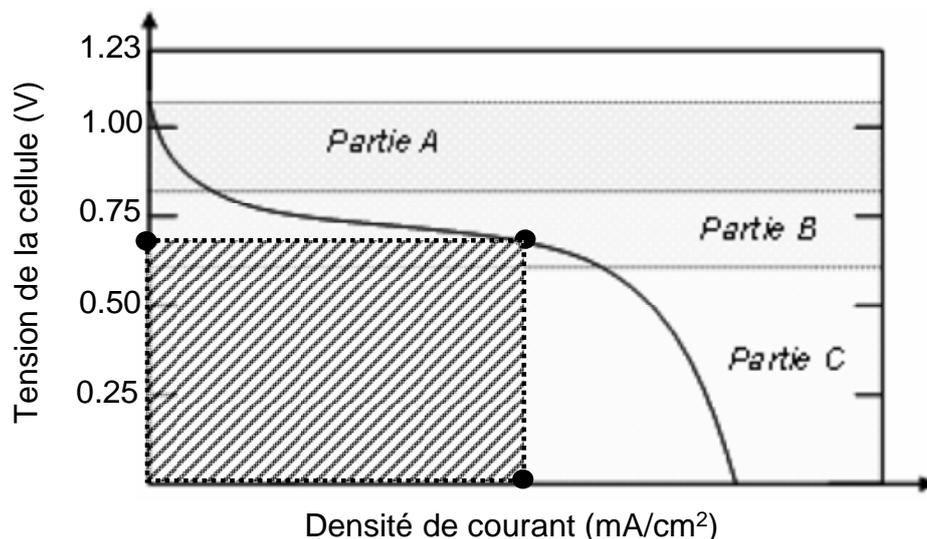


Figure 6 : Courbe de polarisation d'une pile à combustible

La partie A correspond aux pertes liées à l'activation catalytique. Elle est fonction de la nature et de la surface du catalyseur.

La partie B est représentative des pertes ohmiques, c'est à dire des résistances ioniques et électroniques (membrane, interface électrode-membrane). Une membrane possédant une très bonne conductivité permet de limiter ces pertes et donc d'obtenir pour cette courbe une pente très faible.

La partie C où les pertes peuvent être attribuées à des problèmes de diffusion des gaz, l'approvisionnement des sites catalytiques en réactifs n'étant plus suffisant. On peut retarder l'apparition de cette zone par l'amélioration des plaques bipolaires et des couches de diffusion.

La densité de puissance de la pile (mW/cm^2) se retrouve facilement pour chacun des points de fonctionnement : c'est l'aire du rectangle formé entre ce point et les axes du graphique (portion hachurée sur la Figure 6).

III La membrane électrolyte polymère

Elle constitue l'élément central de la pile à combustible. Son rôle est d'assurer le transport protonique de l'anode vers la cathode. Elle est ainsi constituée d'un polymère possédant des fonctions ioniques qui sont à l'origine de ce phénomène de transport.

Ces polymères sont généralement appelés « ionomères^{9,10} », et présentent un taux de fonctions ioniques intermédiaire entre un polymère neutre et un polyélectrolyte fortement fonctionnalisé et donc généralement soluble dans l'eau.

Dans ce chapitre on s'intéressera uniquement aux ionomères possédant des groupements ioniques de forte acidité tels que les acides sulfoniques SO_3H .

III-1 Structure et morphologie des ionomères

De nombreuses études ont été menées ces dernières années pour tenter de déterminer la microstructure des ionomères et comprendre quels sont ses effets sur leurs propriétés physiques. De tous les ionomères existant, c'est le Nafion (structure détaillée dans la partie suivante) qui a été, à ce jour, le plus étudié¹¹.

La présence de fonctions ioniques sur le polymère favorise la séparation de phases entre les domaines ioniques hydrophiles et la matrice polymère plutôt hydrophobe. Cette séparation résulte d'une compétition entre les interactions attractives (dipolaires, Van der Waals) et répulsives (stériques, hydrophobes) entre les domaines ioniques et non-ioniques du polymère ; en outre elle dépend

fortement des paramètres extérieurs tels que la température et le taux d'hydratation.

Dans un premier temps, cette séparation de phase a été étudiée par Eisenberg^{12,13} sur des ionomères à l'état sec. Selon ses observations expérimentales et ses modèles théoriques, il postule que deux types d'agrégations d'ions peuvent être observés suivant la densité des charges ioniques :

- à faible teneur ionique, les paires d'ions (polyions et contre-ions) non dissociées se rassemblent pour former des multiplets de 6 à 8 paires d'ions. Ces multiplets ont un diamètre moyen de l'ordre de 6 Å et sont dispersés dans la matrice hydrocarbonée sans engendrer de séparation de phase
- à teneur ionique plus élevée, les multiplets se rassemblent pour former des agrégats plus gros appelés « clusters », d'un diamètre de quelques 20 Å.

Du fait de la présence de ces groupes ioniques, ces ionomères ont la capacité d'absorber l'eau. Les molécules pénètrent dans la structure pour solvater les sites ioniques de la chaîne polymère et dissocier les paires d'ions. Ceci entraîne une répulsion des charges fixées sur la chaîne, qui peut elle-même induire un changement de la morphologie du matériau. On peut ainsi aller jusqu'à obtenir deux domaines interpénétrés :

- l'un hydrophile conducteur protonique.
- l'autre hydrophobe, composé essentiellement des chaînes macromoléculaires, qui assure la tenue mécanique du système.

Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire la structure hydratée du Nafion. Le premier d'entre eux a été développé par Gierke^{14,15}. Pour des taux de gonflement supérieurs à 20%, ce modèle propose un rassemblement des groupes ioniques et de l'eau absorbée en gros agrégats (30 à 50 Å) reliés par des canaux courts et étroits comme représenté sur la Figure 7. La structure des agrégats s'apparente à celle d'une micelle inverse.

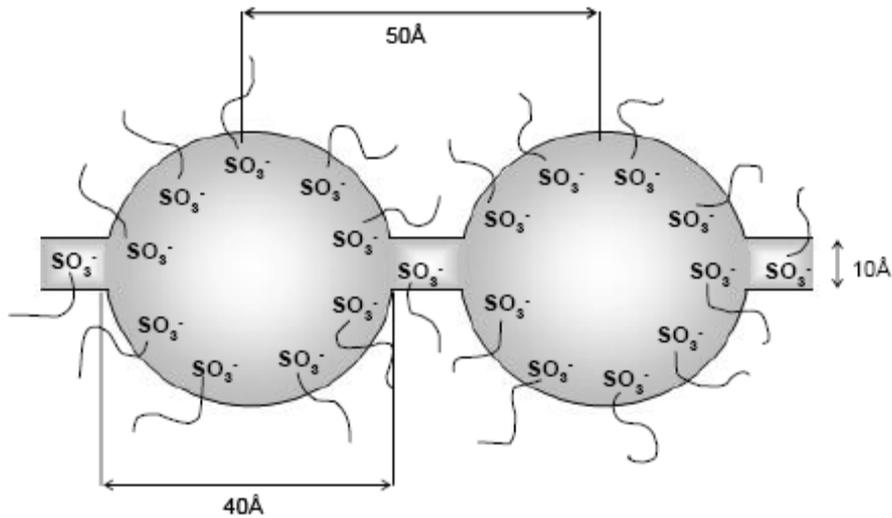


Figure 7 : Modèle structural du Nafion selon Gierke

Bien que très cité dans la littérature, ce modèle se révèle être très incomplet. Des études récentes de Gebel et Diat¹⁶⁻¹⁹ basées sur le caractère anisotrope du Nafion ont montré que la structure devait plus probablement ressembler à des agrégats fibrillaires arrangés parallèlement entre eux. A faible taux de gonflement, ces fibrilles sont partiellement ou totalement collées, et elles se dissocient à plus forte hydratation en gardant leur ordre d'orientation (Figure 8).

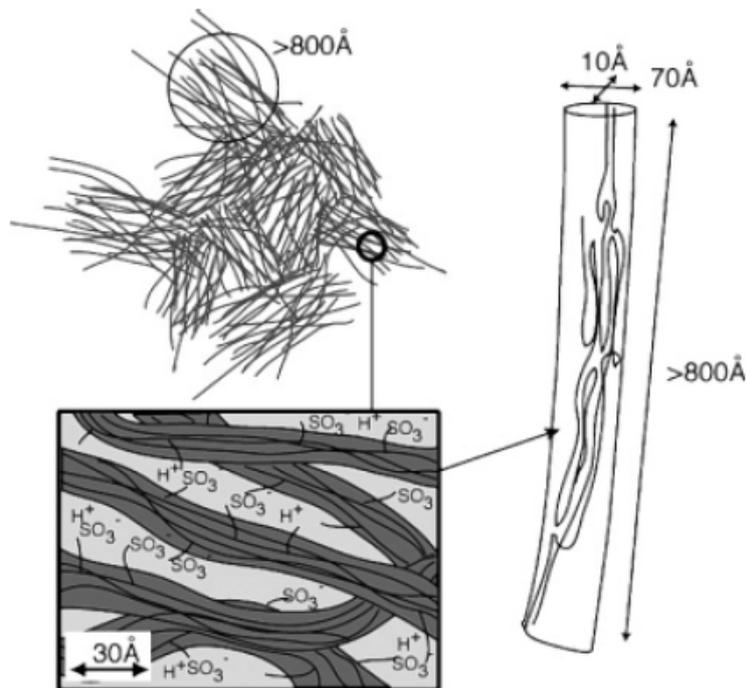


Figure 8 : Modèle de Gebel et Diat à différentes échelles

III-2 Propriétés attendues

Comme il a été mentionné précédemment, le rôle principal de la membrane est de conduire les protons de l'anode à la cathode. La première de toutes les propriétés attendues pour cette membrane est donc une bonne conductivité ionique. La densité, la distribution des groupements ioniques, leur acidité, le gonflement de la membrane à l'eau sont autant de paramètres qui influencent cette conductivité. En raison de leur forte acidité, on utilise généralement les acides sulfoniques SO_3H pour bénéficier d'une bonne conductivité.

Dans une pile en fonctionnement, la membrane est soumise à des conditions très sévères. Elle doit ainsi posséder d'excellentes propriétés mécaniques pour supporter les contraintes imposées lors de l'assemblage avec les électrodes et lors des cycles gonflement/dégonflement liés aux démarrages et arrêts de la pile. En outre, la membrane doit être très stable thermiquement et

chimiquement pour supporter un environnement oxydo-réducteur, et ce en présence d'eau.

Enfin, la membrane doit être complètement imperméable à l'hydrogène et l'oxygène pour éviter toute rencontre de ces deux gaz qui se traduirait par une combustion locale de la membrane.

III-3 Les membranes perfluorées sulfonées

Les polymères hydrocarbonés perfluorés de type polytétrafluoroéthylène (PTFE) présentent des stabilités chimique et thermique remarquables. Le Nafion, ionomère développé par DuPont, en est un exemple. Si dans un premier temps le Nafion était destiné à faire des membranes permselectives pour le procédé chlore-soude²⁰, son utilisation comme membrane de pile à combustible a très rapidement été adoptée, à tel point qu'à ce jour quasiment tous les prototypes de PEMFC fonctionnent avec des membranes Nafion ou assimilées. La structure générale de ces polymères est représentée Figure 9 et les caractéristiques propres à chacun sont détaillées dans le Tableau 2. On peut utiliser deux grandeurs pour quantifier la concentration en groupement ionique dans le polymère :

- la masse équivalente : c'est la masse de polymère qui contient une mole de groupements ioniques.
- la Capacité d'Echange Ionique (CEI) qui correspond à la quantité de groupements ioniques contenue dans un gramme de polymère.

Les propriétés de conduction ionique et de gonflement dans l'eau de ces membranes dépendent en grande partie de ce paramètre. A CEI trop faible, la propriété de transport protonique de la membrane est insuffisante, à CEI trop élevée, le polymère devient hydrosoluble et perd ses bonnes propriétés mécaniques.

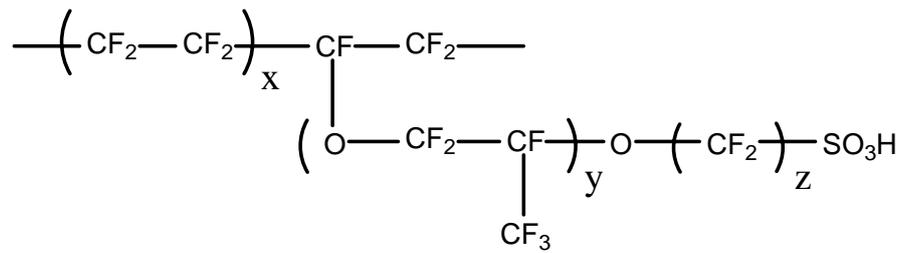


Figure 9 : Structure générale des ionomères perfluorés sulfonés

Tableau 2 : caractéristiques des membranes commerciales pour PEMFC

Nom commercial	Fabricant	x	y	z	Masse équivalente (g) et CEI (meq/g)	Épaisseur (µm)
Nafion	DuPont	6-10	1	2	1000 à 1200 0.83 à 1	50 à 250
Flemion	Asahi Glass	3-10	0.1	1-5	1000 1	50 à 120
Aciplex S	Asahi Chemicals	1.5-14	0.3	2-5	1000 à 1200 0.83 à 1	25 à 100
Dow	Dow Chemical	3-10	0	2	800 1.25	125
Hyflon Ion	Solvay				900 1.11	

Il serait illusoire de vouloir répertorier tous les travaux sur ces membranes perfluorées. En effet il y a quelques années, le service de documentation de DuPont recensait déjà plus de 33000 publications sur le Nafion. D'une manière très générale, on peut dire que toutes ces membranes possèdent un gonflement à l'eau d'environ 15 molécules d'eau par acide sulfonique (soit environ 25% de gonflement en masse). A l'état hydraté, elles possèdent une très bonne conductivité, de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} S/cm selon la température (entre 20 et 80°C). Les performances de ces membranes en pile atteignent maintenant²¹ des valeurs proches de 700 mW/cm². En régime de fonctionnement continu, la durée de vie de ces membranes est très longue. On annonce 10000h pour la membrane Dow (la plus sulfonée) et 50000h pour les Nafion, Aciplex et Flemion.

Comme tous ces polymères sont produits industriellement, il n'est pas surprenant de ne pas trouver dans la littérature des publications évoquant la modification chimique de ces polymères en vue d'améliorer leurs performances. En revanche, on retrouve des travaux traitant du renforcement mécanique du Nafion pour préparer des membranes plus fines et donc avec des conductances meilleures²², ou encore de l'incorporation de charges inorganiques à la phase polymère²³⁻²⁶.

Malgré ces propriétés remarquables, les ionomères perfluorés sulfonés présentent d'indéniables inconvénients qui continuent à freiner le développement de la PEMFC :

- coût très élevé : 3000 \$ / kg.
- recyclage des polymères fluorés difficile.
- faible durée de vie en conditions de cyclage marche/arrêt.
- mauvaises performances pour des températures supérieures à 100°C et/ou à faible humidité, qui sont les conditions souhaitées par les constructeurs automobile.

Pour toutes ces raisons, des efforts de recherche très importants sont menés depuis une dizaine d'années pour trouver des membranes alternatives au Nafion.

III-4 Les membranes hydrocarbonées sulfonées

Bon nombre des problèmes environnementaux et des problèmes de coût posés par le Nafion sont relatifs à la chimie du fluor. Pour contourner ce problème, une grande variété de polymères hydrocarbonés a été étudiée. Bien souvent, il s'agit de familles de polymères aromatiques ou hétérocycliques thermostables développés dans un premier temps pour des applications spatiales et aéronautiques, que les chercheurs ont fonctionnalisés pour leur ajouter des propriétés de conduction protonique. Dans la grande majorité des cas cette conductivité est obtenue en introduisant des fonctions acides sulfoniques SO_3H

dans la structure du polymère, soit par sulfonation du polymère, soit par polymérisation de monomères contenant cette fonction dans sa structure.

Plutôt que de présenter les centaines d'études concernant ces membranes alternatives, nous avons estimé plus judicieux de faire référence aux nombreux articles « review » très bien documentés²⁷⁻³⁸ qui paraissent régulièrement dans la littérature. C'est pourquoi les travaux cités dans les paragraphes suivants seront juste donnés à titre d'exemples.

III-4-1 Sulfonation des polymères aromatiques

Il s'agit de la solution la plus couramment adoptée pour la préparation de polymères conducteurs ioniques. C'est une réaction de sulfonation qui met en œuvre directement un polymère commercial ou développé au laboratoire dont tout ou partie des éléments constitutifs de la chaîne est favorable à une réaction de type électrophile. Cette réaction de modification de la chaîne macromoléculaire permet l'obtention rapide d'un polymère sulfoné. Il existe plusieurs façons de procéder :

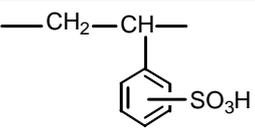
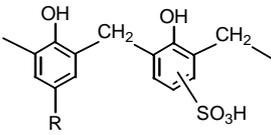
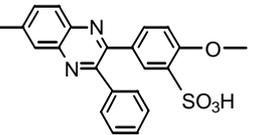
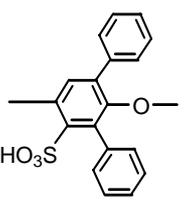
- le polymère est dissous dans l'acide sulfurique concentré ou fumant. Selon le type de polymère, la concentration en acide, la température et le temps de réaction, on peut atteindre différents taux de sulfonation. Cette réaction, qui est une substitution électrophile aromatique, est extrêmement dépendante de la nature des substituants du cycle benzénique. Un des inconvénients de cette méthode est le fait d'utiliser le solvant lui-même comme agent de sulfonation, ce qui entraîne pour les polymères partiellement solubles une sulfonation hétérogène³⁹.
- le polymère est tout d'abord dissous dans un solvant inerte, généralement chloré (1,2-dichloroéthane par exemple), puis mis en présence d'un agent de sulfonation. Avec un agent puissant tel que l'acide chlorosulfonique⁴⁰ ClSO_3H ou le trioxyde de soufre⁴¹ SO_3 , on peut atteindre des taux de sulfonation élevés, mais parfois aussi

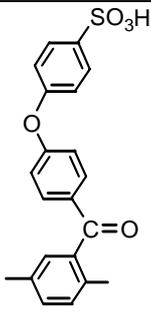
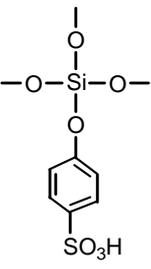
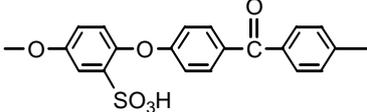
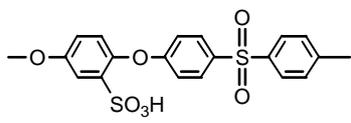
provoquer des coupures de chaîne ou une réticulation. Avec des agents plus doux tels que le complexe trioxyde de soufre/triéthylphosphate⁴² $(C_2H_5O)_3PO-(SO_3)_2$ ou l'acide triméthylsilylchlorosulfonique⁴³ $(CH_3)_3SiSO_3Cl$ la sulfonation s'opère dans des conditions plus douces mais elle nécessite d'avoir des noyaux aromatiques activés.

- Le polymère est dissous dans un solvant. Un proton aromatique est arraché par une base forte de type butyle lithium pour conduire à un organolithien, très réactif vis-à-vis du chlorure de sulfuryle⁴⁴ SO_2Cl_2 . Cette voie permet l'introduction de la fonction SO_3H sur des C aromatiques qui ne peuvent pas être modifiés selon les autres méthodes.

Une liste non exhaustive des polymères sulfonés par ces différentes méthodes est donnée dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Exemples de polymères sulfonés utilisés en PEMFC

Polymère	Structure sulfonée la plus fréquente	Commentaires
Polystyrène		Utilisé dans les programmes spatiaux Apollo. Très sensible à l'oxydation
Résines phénolformaldéhyde		Sulfonation mal contrôlée et mauvaises propriétés mécaniques
Poly(phénylquinoxaline)		Bonne conductivité mais faible durée de vie
Poly(oxyphénylène)		Sensible à l'oxydation

Polymère	Structure sulfonée la plus fréquente	Commentaires
Polyparaphénylène		Conductivité stable en température, environ 10^{-2} S/cm à 20 et 100°C
Poly(benzylsiloxane)		Perméabilité aux gaz et mauvaises propriétés mécaniques
Poly(éther éther cétone) ou PEEK		Très étudié actuellement
Poly(aryl éther sulfone) ou Polysulfone PSU		Très étudié actuellement
Polybenzimidazole		Discuté dans le chapitre suivant

III-4-2 Polymérisation de monomères sulfonés

Il s'agit de réaliser directement la synthèse du polymère conducteur ionique à partir de monomères porteurs de la fonction sulfonée. Bien qu'elle puisse s'avérer, dans certains cas, fastidieuse ou délicate à conduire par le fait qu'il faille synthétiser les monomères sulfonés et que ceux-ci peuvent être plus difficiles à polymériser, cette méthode possède des avantages indéniables par rapport à la post-sulfonation décrite dans le paragraphe précédent :

- le contrôle du taux de sulfonation est plus facile puisque directement dépendant des proportions de monomère sulfoné choisies pour la polymérisation.
- la position des fonctions sulfoniques sur la chaîne est clairement identifiée, et ce dès la préparation des monomères sulfonés.
- cette synthèse permet de contrôler la répartition des zones ioniques dans le polymère en autorisant par exemple une alternance de segments ioniques de longueur connue et de segments hydrophobes.
- une fois formé, le polymère ne subit aucun post-traitement qui pourrait occasionner des ruptures de chaîne ou des réticulations.

Cette méthodologie permet l'élaboration d'une grande variété de structures de polymères. On peut ainsi obtenir un meilleur ajustement des propriétés de la membrane.

On doit cette méthode principalement aux travaux de Genies et al. sur les polyimides naphthaléniques sulfonés⁴⁵⁻⁴⁹ préparés à partir d'une diamine sulfonée commerciale (l'acide 4,4'-diaminobiphényl-2,2'-disulfonique BDSA). Les performances prometteuses de ces membranes (performances en pile proches du Nafion 117, conductivité jusqu'à 0.2 S/cm) ont conduit d'autres équipes de recherche à s'intéresser à la préparation de nouvelles diamines sulfonées. On peut par exemple citer les équipes de McGrath⁵⁰, de Watanabe⁵¹ et de Okamoto⁵². La synthèse de ces polyimides est représentée Figure 10. Si les performances obtenues avec ces membranes polyimides sont intéressantes, ces polymères restent toutefois assez sensibles à l'hydrolyse⁵³ et donc semblent limités aux applications basses températures (inférieures à 80°C).

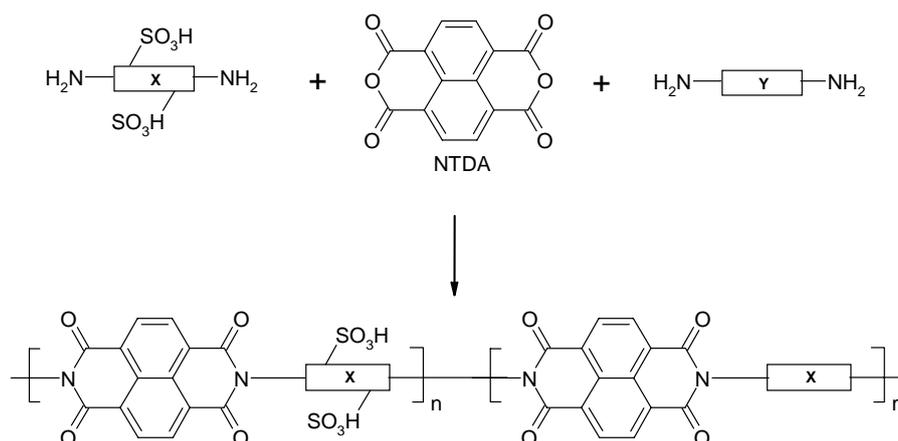


Figure 10 : Résumé général de la synthèse des polyimides sulfonés

Depuis, sous l'impulsion notamment de McGrath et Guiver, cette méthode a été transposée à la synthèse d'autres types de polymères aromatiques sulfonés, en particulier les PEEK⁵⁴⁻⁵⁶ et polysulfones^{57,58} sulfonés. Ces polymères ont montré d'excellentes propriétés de conduction (jusqu'à 0.1 S/cm à 80°C et 100% d'humidité relative pour des membranes de Li et al.⁵⁹). Cependant aucune étude sérieuse sur leur fonctionnement dans une pile n'a été publiée à ce jour. La dégradation de ces polymères dans des conditions proches de celles d'une pile en fonctionnement commence tout juste à être étudiée⁶⁰.

Enfin, l'utilisation très récente de cette méthode pour la synthèse de polybenzimidazoles sulfonés (sPBI) sera détaillée dans la partie suivante.

IV Les Polybenzimidazoles (PBI)

IV-1 Généralités sur les PBI

IV-1-1 Structure

Les polybenzimidazoles font partie de la famille des polymères aromatiques hétérocycliques, dans laquelle on retrouve par exemple les

polyimides (PI), les polyphénylquinoxalines (PPQ), les polybenzoxazoles (PBO), les polybenzothiazoles (PBT) etc. D'une manière générale, ces polymères sont surtout reconnus pour leur grande thermostabilité.

Un PBI se reconnaît à sa structure cyclique à cinq atomes dont deux azotes, représentée Figure 11, et qu'on retrouve dans chacun de ses motifs de répétition.

Dans la grande majorité des cas le groupe R est un hydrogène.

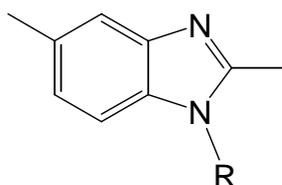


Figure 11 : Structure chimique benzimidazole

L'azote du benzimidazole porteur de la double liaison possède un doublet non-liant qui n'est pas impliqué dans l'aromaticité de la structure. De la même façon que pour la structure pyridine, ce doublet non-liant de l'azote confère au benzimidazole un caractère basique certain.

Lorsque le groupe R du benzimidazole est un hydrogène, ce dernier peut être arraché en présence d'une base forte telle que l'hydrure de lithium⁶¹ ou d'une solution concentrée de soude. Les caractères acide de l'hydrogène et basique de l'azote insaturé font du benzimidazole un zwitterion, dont les différentes formes sont reportées Figure 12.

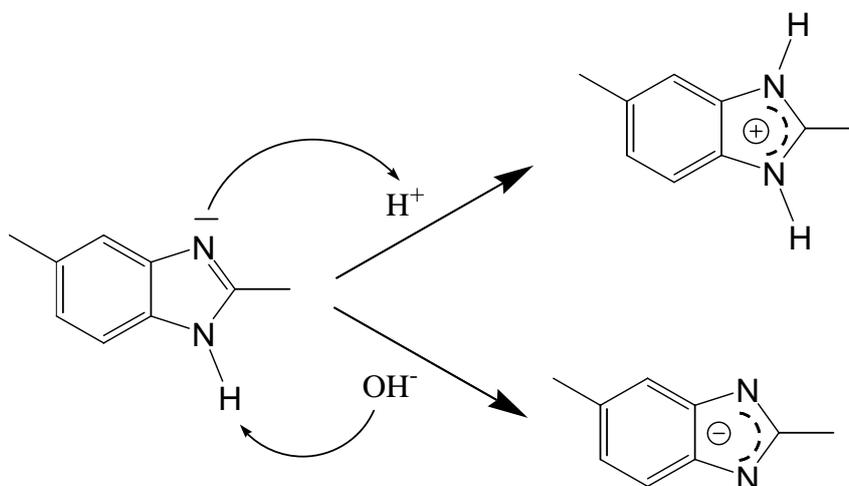


Figure 12 : Formes acide et basique du benzimidazole

En général, l'utilisation de l'acronyme PBI est associée au poly[2,2'(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole], le seul polymère de cette famille à être commercialisé. La structure de ce PBI est représentée Figure 13.

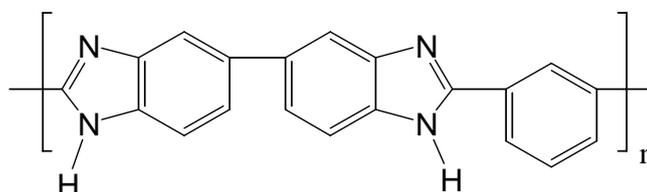


Figure 13 : Unité de répétition du PBI commercial

IV-1-2 Propriétés du PBI commercial

Pendant de nombreuses années, le PBI a été commercialisé sous l'appellation Celazole™ par Hoechst Celanese. Aujourd'hui sa fabrication est assurée par la société « PBI Performance Products Inc. ». Ce PBI est commercialisé sous forme de fibre (« PBI ») ou sous forme brute pour moulage, injection etc. (« Celazole »)⁶².

Comme pour tous les autres polymères aromatiques hétérocycliques, les utilisations principales du PBI sont liées à son excellente stabilité thermique. De plus, ce polymère ne brûle pas à l'air. Pour ces raisons, la majorité de la production est dédiée à la fabrication de protections anti-incendie (combinaisons de pompiers par exemple) ou de garnitures ignifugées (sièges d'avions⁶³).

Il serait toutefois un peu réducteur de ne faire mention que de ces usages. Partout où des pièces peuvent être sujettes à des températures très élevées et où une bonne rétention des propriétés mécaniques est nécessaire, le PBI peut être utilisé (joints, connecteurs électriques, etc ...). Il est ainsi annoncé que le PBI peut être soumis à une température de fonctionnement continu de 310°C sans problème, et résister à des pointes à 500°C. Sa température de transition vitreuse (Tv) est de l'ordre de 425°C.

Ce PBI est également très stable chimiquement, peu sensible à l'oxydation, aux acides et aux bases. Enfin, il est imperméable aux gaz.

De par son caractère infusible, ce PBI est assez difficile à mettre en œuvre. Il faut également noter qu'il possède une forte affinité pour l'eau qui favorise la formation de liaisons hydrogène avec les motifs benzimidazoles⁶⁴. Ce gonflement peut atteindre 14% en masse et causer des changements de dimension non négligeables⁶⁵.

IV-2 Synthèse à l'état fondu

Si la structure benzimidazole, présente dans de nombreux composés naturels, est connue de longue date, il a fallu attendre 1959 et les travaux de Brinker et Robinson⁶⁶ pour voir rapportée la première synthèse de polybenzimidazoles. Ces travaux s'inscrivaient à l'époque dans la recherche de nouvelles structures macromoléculaires possédant d'excellentes propriétés thermiques. Ces nouveaux matériaux ont été obtenus par condensation à l'état fondu d'une bis-orthodiamine avec un diacide carboxylique aliphatique (Figure 14).

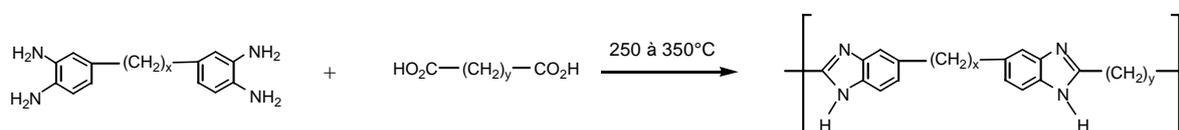


Figure 14 : Schéma de synthèse du PBI selon Robinson

Bien que cette première synthèse de PBI soit à mettre au compte de Brinker et Robinson, les plus gros progrès en ce qui concerne la synthèse et les propriétés des PBI viennent des travaux de Vogel et Marvel^{63,67} qui ont envisagé l'utilisation d'esters aromatiques. Dans un premier temps, la bis-orthodiamine aromatique et le diester aromatique sont polymérisés à l'état fondu sous atmosphère inerte à une température comprise entre 250 et 300°C. Le prépolymère de faibles masses molaires est ensuite réduit en poudre et chauffé de nouveau jusqu'à une température proche de 400°C. Grâce à l'utilisation de ce protocole original en deux étapes, Vogel et Marvel ont pu obtenir des PBI aromatiques de très hautes masses molaires et présentant une très bonne tenue thermique, solubles dans certains solvants organiques et donc parfaitement

caractérisables. De toutes les structures qu'ils ont préparées, c'est celle dont la synthèse est décrite Figure 15 qui est la plus couramment utilisée puisqu'elle est à l'origine du procédé industriel développé par la firme Celanese Corporation. De nos jours, c'est toujours cette synthèse à l'état fondu qui est utilisée industriellement et continue à faire l'objet de brevets⁶⁸.

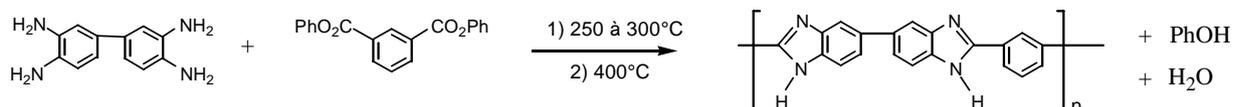


Figure 15 : Schéma de synthèse du PBI aromatique selon Marvel et Vogel

Cette voie de synthèse a permis à ces deux auteurs de préparer une grande variété de structures en utilisant notamment différents diesters aromatiques. Les monomères bis-orthodiamines disponibles sont en revanche beaucoup moins nombreux puisque seules les 3,3'-diaminobenzidine et 1,2,4,5-tetraaminobenzène ont été utilisées. Ces différents monomères sont représentés sur la Figure 16.

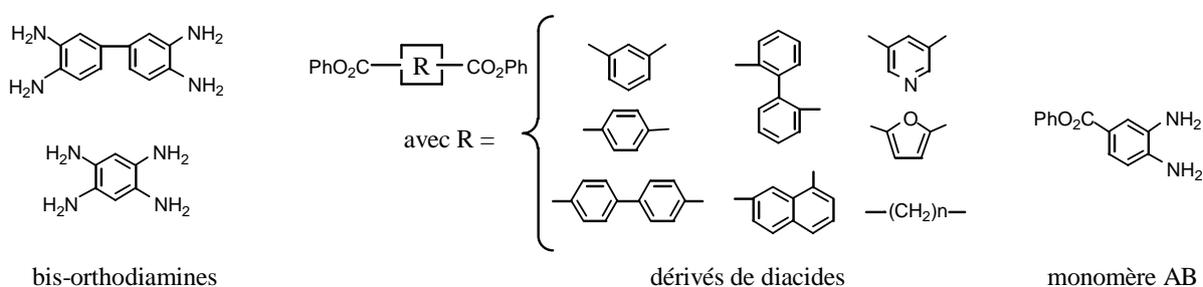


Figure 16 : Monomères utilisés par Vogel et Marvell

IV-3 Synthèse en milieu acide fort

IV-3-1 Synthèse dans l'acide polyphosphorique (PPA)

L'acide polyphosphorique est un solvant de condensation préparé à partir d'acide phosphorique (H_3PO_4) et de pentoxyde de phosphore (P_2O_5)

généralement dans des proportions massiques 15/85. Le mélange de ces deux produits donne un polymère phosphoré de formule générale $(\text{HPO}_3)_n$ qui peut s'hydrolyser en redonnant de l'acide phosphorique.

Le PPA a, pour la première fois, été utilisé en 1964 comme solvant et milieu de condensation pour la synthèse de PBI par Iwakura et ses collaborateurs⁶⁹. Pour cette polymérisation, non seulement le PPA joue le rôle d'agent de condensation particulièrement efficace, mais il intervient également comme agent déshydratant et permet donc d'utiliser directement les acides carboxyliques, ainsi que les bis-orthodiamines sous leur forme chlorhydrate beaucoup moins sensible à l'oxydation.

Contrairement aux méthodes précédemment décrites, celle-ci est une synthèse en solution, en une seule étape. Elle permet un meilleur contrôle de la régularité de la structure macromoléculaire, et surtout d'obtenir des polymères de hautes masses tout en gardant une bonne solubilité. En outre, les températures utilisées sont bien plus basses puisqu'elles sont de l'ordre de 200°C pour les structures complètement aromatiques et de l'ordre de 140°C pour celles faisant intervenir des diacides aliphatiques.

A ce jour, il s'agit de la méthode de synthèse de PBI la plus utilisée au niveau du laboratoire⁷⁰⁻⁷⁵. Comme de nombreuses réactions de polycondensation en solution, de nombreux paramètres sont susceptibles d'influencer son évolution, au premier rang desquels figure la pureté des monomères. Ainsi on peut retrouver dans la littérature des différences importantes entre les masses molaires des PBI obtenus à partir de monomères purifiés (Scariah et al.⁷¹) ou non (Asensio et al.⁷², Carollo et al.⁷³).

IV-3-2 Synthèse dans le réactif d'Eaton

Comme son nom l'indique, ce réactif a été développé dans les années 70 par Eaton⁷⁶, dans le but de remplacer l'acide polyphosphorique. En effet, ce dernier présente de nombreux inconvénients rendant son utilisation fastidieuse :

- viscosité trop importante en dessous de 90°C pour pouvoir être manipulé comme un liquide.

- mauvais solvant pour un certain nombre de composés organiques et pour les PBI de très hautes masses⁶⁴.
- hydrolyse difficile, nécessitant souvent l'utilisation de solutions basiques.

Ce nouveau réactif est un mélange de pentoxyde de phosphore P_2O_5 et d'acide méthanesulfonique CH_3SO_3H généralement à 10% en masse. Même à température ambiante, c'est un liquide très facilement manipulable et dont l'élimination complète peut se faire avec seulement 3 fois sa masse d'eau. Enfin, la température nécessaire à la synthèse de PBI dans ce réactif est inférieure de $50^\circ C$ à celle réalisée dans le PPA.

Si les travaux d'Eaton concernent surtout l'usage de son réactif pour remplacer le PPA dans les réactions d'acylation ou d'alkylation d'oléfines aromatiques ou aliphatiques, il faut attendre 1985 et les travaux d'Ueda^{77,78} pour le voir appliqué à la synthèse de PBI. Dans un premier temps, la synthèse de composés bisbenzimidazoles modèles et leur caractérisation ont prouvé l'efficacité de ce solvant. Des PBI ont alors été synthétisés (Figure 17). De très hautes masses molaires ont été obtenues, justifiant des valeurs de viscosité inhérente de l'ordre de 3 dL/g. Les PBI obtenus possèdent par ailleurs une excellente stabilité thermique.

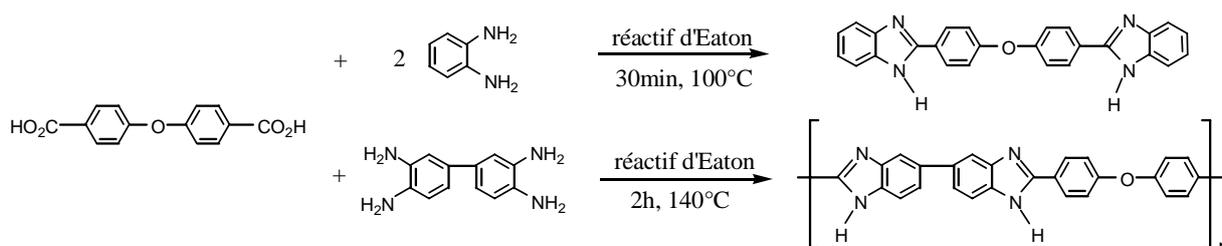


Figure 17 : Synthèse de bisbenzimidazole et de PBI dans le réactif d'Eaton

Il convient néanmoins de mentionner que cette synthèse n'est possible que sur des diacides carboxyliques « activés », c'est-à-dire portés par un noyau aromatique dépourvu d'autres groupements électroattracteurs ou bien portant en plus un groupement électrodonneur type méthoxy. Par exemple l'acide isophtalique (acide 1,3-dibenzoïque), utilisé pour la préparation du PBI

commercial, possède une réactivité dans le réactif d'Eaton très insuffisante pour pouvoir être polymérisé correctement (viscosité inhérente de 0.34 dL/g⁷⁹).

Bien qu'étant moins connue que la synthèse dans le PPA, celle utilisant le réactif d'Eaton continue à être utilisée par certains laboratoires^{80,81} lorsque les diacides choisis ne sont pas trop désactivés.

IV-4 Synthèse par substitution nucléophile aromatique

Cette approche n'est pas à proprement parler une synthèse directe de PBI en ce sens que la réaction de polymérisation ne passe pas par la formation du cycle benzimidazole. Dans le cas présent il s'agit d'une polycondensation dont au moins un monomère contient dans sa structure un groupement benzimidazole. Cette polycondensation s'opère via une réaction de substitution nucléophile aromatique. Celle-ci est conduite en solution dans un solvant polaire aprotique comme la DMAC, la NMP ou la CHP en présence d'une base (carbonate de potassium en général).

Les travaux de Hergenrother⁸² et Harris⁸³ sont deux exemples de cette voie de synthèse qui implique respectivement la réaction d'un bisbenzimidazole difonctionnalisé hydroxy sur un composé aromatique difluoré, ou un monomère AB benzimidazole possédant à la fois la fonction phénol et l'atome de Fluor. Ces deux synthèses sont représentées Figure 18.

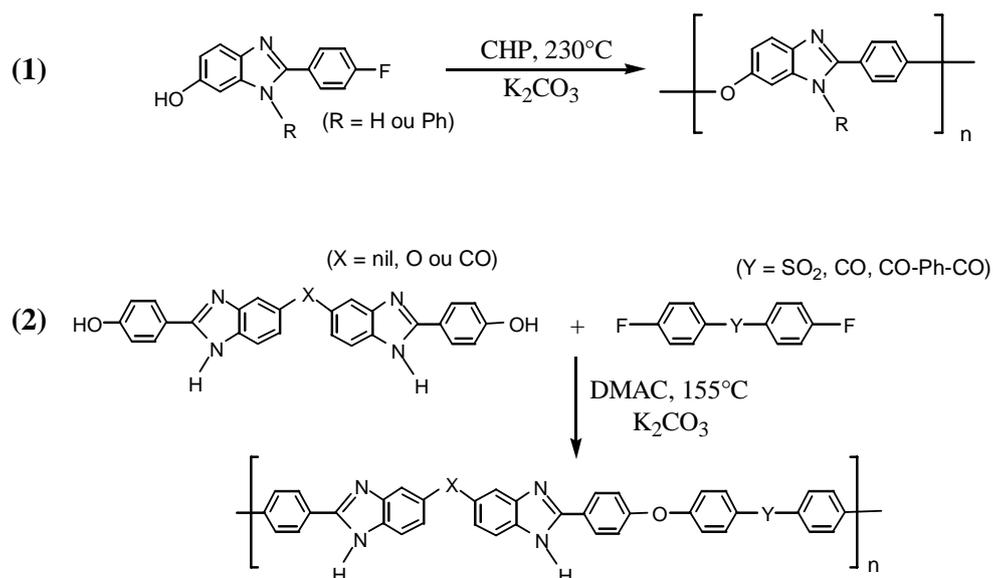


Figure 18 : Synthèses de PBI de Harris (1) et Hergenrother (2)

Cette méthode conduit à des PBI parfaitement solubles, de masses molaires élevées. Cependant, cette méthode a très peu été utilisée par la suite⁸⁴, vraisemblablement à cause du gros travail de synthèse nécessaire à l'obtention du monomère benzimidazole, et peut-être aussi de la polymérisation en elle-même qui est assez difficile à conduire.

IV-5 Autres voies de synthèse en solution

Plusieurs autres façons de synthétiser des PBI sont rapportées dans la littérature, toujours à partir d'une bis-orthodiamine, mais avec des composés dérivés des acides carboxyliques. On peut ainsi citer les travaux de Korshak et Rusanov⁸⁵ consacrés à la synthèse de PBI N-Phénylés en deux étapes. Dans un premier temps, la bis-orthodiamine réagit en solution à froid avec un dichlorure d'acide pour donner un poly-aminoamide. Ce dernier est isolé puis la cyclisation en PBI s'effectue à l'état solide entre 250 et 300°C.

Les recherches de Neuse sur les possibilités de synthèse de PBI dans des conditions douces permettant de conserver des fonctions thermiquement sensibles l'ont également conduit à mettre au point une synthèse en deux étapes⁸⁶. La première est la formation d'un polyazométhine par réaction à froid

d'un dialdéhyde sur une bis-orthodiamine. La deuxième étape est une réaction de cyclodéshydrogénation oxydante réalisée à 60°C.

Enfin on peut citer les travaux de Gray⁸⁷ sur l'utilisation de diméthylidécétone, qui donne en présence de la bis-orthodiamine un polymère de type base de Schiff qu'on traite alors à 300°C pour former le PBI par aromatisation de la structure.

Ces trois méthodes sont résumées Figure 19. Elles impliquent toutes les trois une première étape très sensible, conduisant à la formation d'un prépolymère. Les PBI obtenus possèdent des masses molaires assez modestes, avec des valeurs de viscosité inhérente rarement supérieures à 0.6 dL/g. Pour toutes ces raisons, on peut comprendre pourquoi ces trois méthodes sont restées anecdotiques.

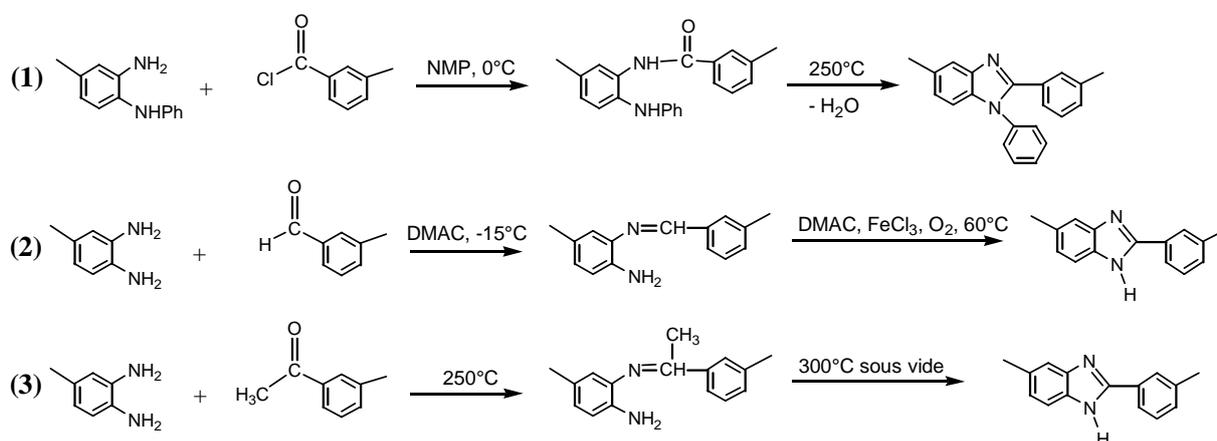


Figure 19 : Voies de synthèse des PBI de Rusanov (1), Neuse (2) et Gray (3)

V PBI dopé

Ce terme de PBI dopé est utilisé pour désigner un PBI associé à une certaine quantité d'acide minéral, généralement de l'acide phosphorique H_3PO_4 mais aussi parfois de l'acide sulfurique H_2SO_4 . Cette association est favorisée par le caractère basique du PBI. S'il existe quelques études concernant d'autres formes de PBI (poly[N-méthylbenzimidazole]⁸⁸, ABPBI⁸⁹), c'est avec le PBI commercial que la plupart de ces études ont été effectuées.

Il s'agit de la première utilisation de PBI en tant que membrane conductrice protonique pour pile à combustible. La découverte de ce système PBI dopé est attribuée à Savinell et Wainright⁹⁰ au milieu des années 90. L'idée principale de ces deux chercheurs a été de mettre à profit le caractère basique du PBI (et sa grande stabilité) pour faire absorber à la membrane une quantité importante de H_3PO_4 permettant d'assurer une bonne conduction protonique à haute température, dans des conditions où le Nafion se déshydrate et où sa conductivité chute.

Le mécanisme de conduction protonique de ces nouveaux matériaux a fait l'objet de nombreuses investigations. Si les premières conclusions de Fontanella⁹¹ ont rapidement été remises en cause, aujourd'hui un consensus^{92,93} semble s'être créé autour du mécanisme proposé par Bouchet⁹⁴ et représenté Figure 20. On retrouve deux contributions au transport des protons :

- un échange rapide (saut) de proton entre les benzimidazoliums et les molécules d'acide phosphorique.
- une diffusion des H_3PO_4 eux-mêmes.

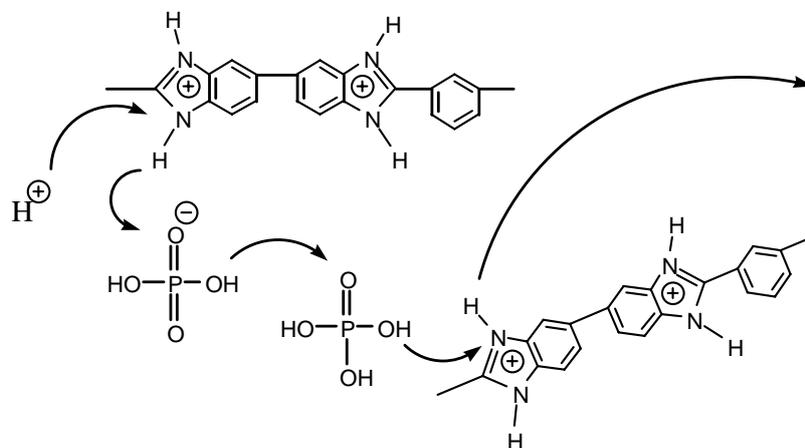


Figure 20 : Mécanisme de conduction dans le PBI dopé

L'introduction d'acide phosphorique dans une membrane PBI a été envisagée selon trois méthodes. La première consiste à tremper directement la membrane dans une solution aqueuse d'acide phosphorique. De cette manière, en adaptant la concentration de la solution⁹⁵, le temps d'immersion⁹⁶ et la température de la solution, on peut faire varier la quantité d'acide introduite dans la membrane. En utilisant des solutions très concentrées en acide

phosphorique, on peut atteindre un dopage correspondant à environ 15 molécules de H_3PO_4 par unité de répétition du PBI, mais plus généralement les dopages étudiés sont de l'ordre de 4 à 6.

La seconde méthode revient à couler la membrane de PBI à partir d'une solution constituée du polymère et d'acide phosphorique. Le solvant utilisé pour cette préparation est l'acide trifluoroacétique⁹⁷. Les taux de dopage obtenus sont similaires aux précédents (6 molécules de H_3PO_4 par unité de répétition du PBI).

Enfin, récemment Benicewicz et al. ont rapporté la préparation de membranes PBI et PPBI (contenant en plus une unité pyridine) dopées H_3PO_4 directement à partir du milieu réactionnel de synthèse du polymère^{70,98} (PBI + PPA). Cette démarche originale est basée sur une transition sol-gel qui s'opère par hydrolyse du PPA à l'humidité ambiante en acide phosphorique. Ce procédé conduit à une membrane très fortement dopée (15 à 25 H_3PO_4 /PBI) ayant la consistance d'un gel mais facilement manipulable et utilisable en pile.

La conductivité des membranes PBI dopé H_3PO_4 dépend essentiellement de trois facteurs :

- le taux de dopage.
- la température.
- le degré d'hydratation.

Cette dépendance est mise en lumière par les graphiques de la Figure 21.

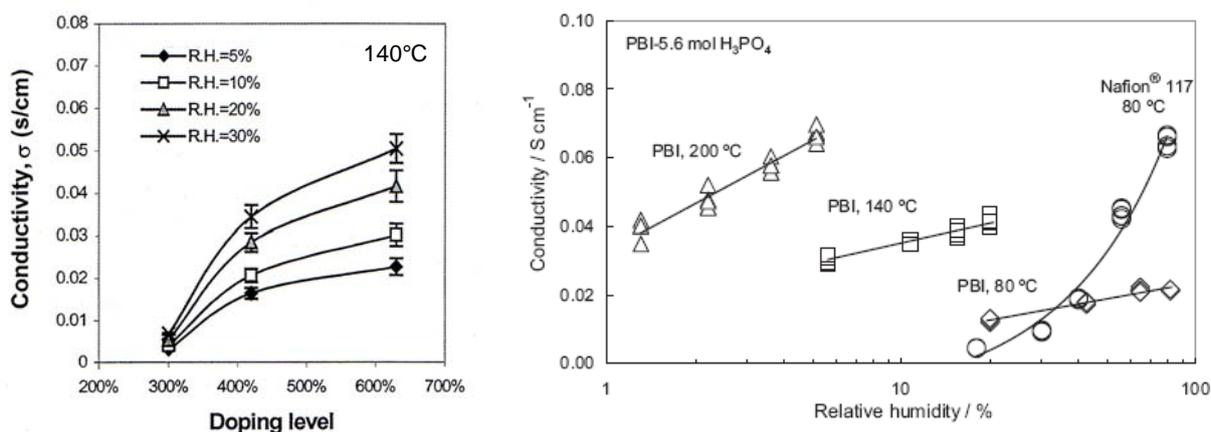


Figure 21 : Conductivité de membranes PBI dopé^{92,99}

A faible température (<100°C) et fort taux d'hydratation, les membranes PBI dopé ont une conductivité bien moindre que le Nafion. En revanche, au fur et à mesure que la température s'élève et que l'hydratation décroît, la conductivité

du PBI dopé devient de plus en plus supérieure à celle du Nafion. Des valeurs de conductivité de 0.1 S/cm ont pu être atteintes, voire plus dans le cas des membranes développées par le groupe de Benicewicz⁷⁰.

Les principales investigations concernant le comportement en pile des membranes PBI dopé sont à mettre au compte des équipes de Savinell¹⁰⁰ et de Bjerrum⁹⁹. Si en 1995 Savinell a obtenu une densité de puissance maximale de 0.25 W/cm² (gaz à 1 bar, 150°C) et une durée de vie de 200h, en 2004 Bjerrum a présenté des résultats bien supérieurs. La puissance maximum obtenue est alors de 1 W/cm² (gaz à 3 bars, 200°C). Par ailleurs, la membrane a pu être utilisée en pile à 150°C pendant près de 5000h (alors à 0.25W/cm²) et supporter une cinquantaine de cycles marche/arrêt. A de telles températures, l'empoisonnement des catalyseurs par le CO, souvent présent à l'état de trace dans les gaz utilisés, est négligeable.

Malgré toutes ces bonnes propriétés, il convient de mentionner également les limitations de ce système :

- la conductivité à froid est très mauvaise, ce qui rend nécessaire un système de préchauffage de la pile pour pouvoir la faire démarrer.
- malgré l'utilisation de gaz secs, de l'eau liquide peut toujours apparaître dans la membrane, notamment lors des démarrages ou arrêts de la pile. L'acide phosphorique peut alors être entraîné par cette eau hors de la membrane, conduisant non seulement à une baisse de la conductivité mais surtout à un empoisonnement des catalyseurs.
- les densités de puissance maximales obtenues restent inférieures à celle des membranes Nafion hydratées à 80°C.

VI Les polybenzimidazoles post-sulfonés

VI-1 Sulfonation par l'acide sulfurique

Très peu d'informations sont reportées dans la littérature concernant la sulfonation directe du PBI par action de l'acide sulfurique concentré (voie 1 de la Figure 22). Cela peut s'expliquer par le fait que les noyaux aromatiques du PBI sont peu enclins à réagir avec un électrophile. Linkous et al.¹⁰¹ mentionnent une tentative infructueuse de sulfonation du PBI par dissolution de ce dernier dans l'acide sulfurique. Dans des conditions de températures standards pour une telle réaction, le polymère isolé en fin de réaction est le polymère de départ.

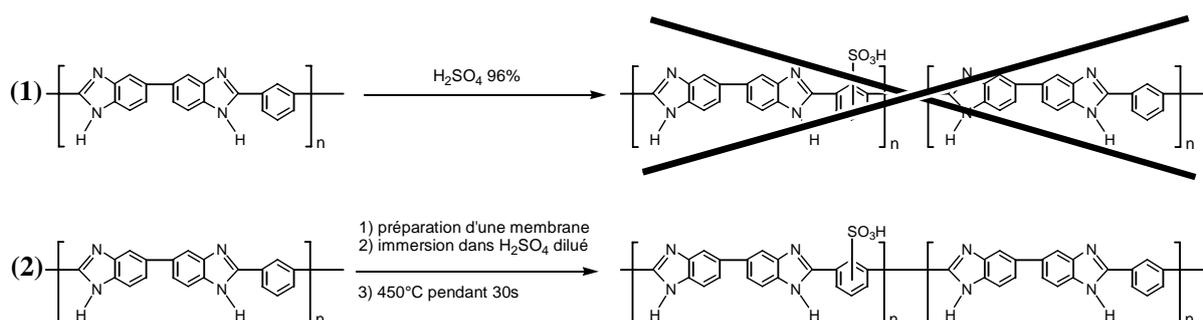


Figure 22 : Voies de sulfonation directe du PBI

La méthode permettant réellement de procéder à la sulfonation du squelette aromatique du PBI (voie 2 de la Figure 22) a été développée par la société Celanese Corporation¹⁰² dans le but de réduire sa solubilité. Cette méthode communément appelée psTT pour « post-sulfonation thermal treatment » fait intervenir deux étapes :

- une membrane de PBI est imprégnée de H₂SO₄ par simple immersion dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.
- la membrane imprégnée est rincée en surface puis soumise quelques secondes à un traitement thermique haute température (généralement 450°C).

Cette méthode fait intervenir de très nombreux paramètres pouvant influencer le taux de sulfonation final de la membrane :

- concentration de la solution d'acide sulfurique.
- temps d'immersion de la membrane.
- température du bain.
- température du traitement thermique.
- durée du traitement thermique.

De fait, selon les différentes études reportées dans la littérature on retrouve des taux de sulfonation très différents. Pour exemple, Ariza et al.¹⁰³ obtiennent la sulfonation de 24% des motifs de répétition du PBI alors que Staiti et al.¹⁰⁴ 65%. Enfin, le brevet original de Celanese Corporation revendique un taux de sulfonation de 93%.

Selon la dénomination couramment utilisée, ces « PBI stabilisés » sont bien moins solubles dans les solvants organiques que le PBI. Si Ariza et ses collaborateurs suggèrent deux hypothèses : une réticulation chimique ou l'existence de liaisons ioniques inter et intra-chaînes très fortes (qui s'apparentent à des réticulations ioniques) pour expliquer cette plus faible solubilité, aucune investigation sérieuse n'a permis à ce jour de statuer sur la cause réelle.

Les valeurs de conductivité mesurées pour ces membranes de PBI sulfonés sont extrêmement faibles, de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} S/cm à température ambiante et 100% d'humidité relative. Pour expliquer ces valeurs particulièrement basses, Staiti fait une analogie avec les membranes mélange PBI-sPEEK de Kerres et conclut à des interactions très fortes entre les fonctions acides sulfoniques et les hétérocycles benzimidazoles qui empêcheraient la conduction protonique.

A cause du contrôle difficile du taux de sulfonation, de la position des SO_3H sur la chaîne macromoléculaire et des problèmes liés à l'insolubilité des PBI sulfonés formés, cette méthode a été rapidement délaissée.

VI-2 Greffage d'un groupe latéral sulfoné

Si la préparation des membranes PBI dopé présentée précédemment faisait appel au caractère basique du cycle benzimidazole, ce greffage d'une molécule sulfonée est rendu possible du fait du caractère acide de l'hydrogène porté par l'azote du cycle imidazole qui va réagir dans un premier temps avec une base forte. L'amidure ainsi formé va être en mesure de réagir avec une sultone ou un (bromométhyl)benzenesulfonate pour donner un PBI substitué sulfoné (Figure 23).

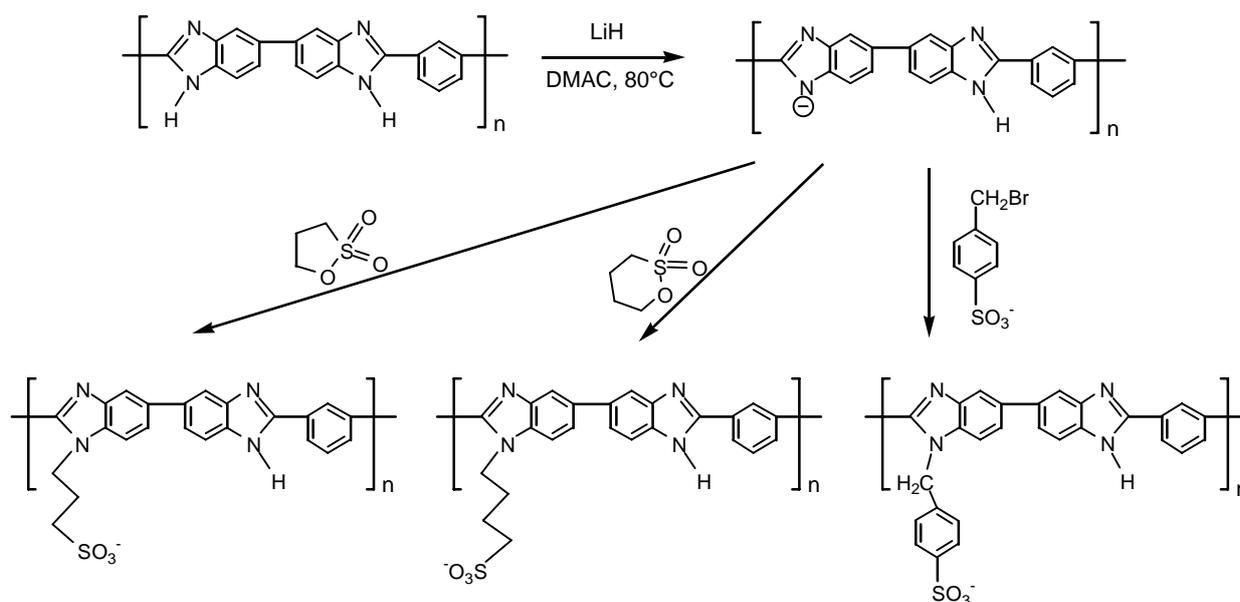


Figure 23 : Synthèse de PBI sulfoné par greffage d'un groupement latéral

On doit la première synthèse de PBI sulfoné par cette méthode à Gieselman et Reynolds^{105,106}. Le contrôle du taux de substitution lors de cette synthèse n'est pas détaillé dans leurs travaux, qui mentionnent uniquement des taux de 50 à 113 % pour le cas du PBI N-propanesulfonate et 22 % pour le PBI N-benzylsulfonate. Etant donné que l'objectif de ces auteurs était la préparation de nouveaux polyélectrolytes solubles dans l'eau, aucune mesure de conductivité ou de gonflement n'est donnée pour ces polymères. On retiendra néanmoins que le PBI N-benzylsulfonate forme des solutions aqueuses beaucoup plus visqueuses que son homologue N-propylsulfonate.

Il faudra attendre les travaux de Glipa et al.^{61,107} pour que cette synthèse soit reprise dans le but de préparer des membranes conductrices protoniques pour PEMFC. En ajustant la quantité de (bromométhyl)benzenesulfonate utilisée lors de la deuxième étape de cette synthèse, des PBI présentant des taux de sulfonation de 0 à 75 % ont été préparés et utilisés sous forme de membranes. Contrairement aux travaux de Gieselman et Reynolds, les propriétés données pour ces PBI sulfonés correspondent bien à leur forme SO_3H . On rapporte pour ces membranes des gonflements de l'ordre de 10 à 16 molécules d'eau par

SO₃H, et des valeurs de conductivité très faibles, inférieures à 4E-4 S/cm à température ambiante et 100% d'humidité relative. Là encore, ces valeurs très faibles sont mises sur le compte d'interactions SO₃H - benzimidazole. Parfaitement flexibles à l'état hydraté, ces membranes deviennent cassantes lorsqu'elles sont sèches.

Avec des PBI N-propylsulfonés 80%¹⁰⁸, l'équipe de Rikukawa obtient des valeurs de conductivité et de gonflement comparables à celles obtenues par Glipe. De plus, en substituant la chaîne propyl par la chaîne butyl, elle obtient des PBI N-alkylsulfonés dont les propriétés de conduction protonique sont bien supérieures (3E-3 S/cm à 30°C) et peuvent être conservées même à hautes températures (10⁻³ S/cm à 160°C). Ce PBI N-alkylsulfoné est, à ce jour, le seul à avoir fait l'objet de tests en pile publiés¹⁰⁹. Après optimisation de l'assemblage avec les électrodes, ces auteurs ont obtenu une densité de puissance maximale de 200 mW/cm² (80°C, 100 % d'humidité relative, H₂ et O₂ à 1 bar). Le taux de sulfonation du PBI utilisé n'est malheureusement pas mentionné.

Si cette méthode permet de contrôler la position du SO₃H dans le polymère, le taux de sulfonation paraît toujours assez difficile à contrôler et le manque d'information à ce sujet est parfois préjudiciable à une bonne compréhension des propriétés de ces matériaux.

VII sPBI à partir de monomères sulfonés

L'histoire a voulu que la première synthèse de sPBI à partir de monomères sulfonés soit le résultat d'une réaction qui échoua. En effet, en 1977 lorsque Uno et al. ont polymérisé dans l'acide polyphosphorique un diacide carboxylique sulfoné avec une bis-orthodiamine, leur idée était de condenser les SO₃H par déshydratation pour donner la structure double cycle présentée Figure 24 (A). Au lieu de cela, les auteurs ont obtenu des PBI sulfonés (B) de hautes masses molaires (viscosités inhérentes supérieures à 0.5 dL/g), solubles dans l'acide sulfurique et les solutions basiques. L'observation d'une absorption infra-rouge entre 2500 et 3000 cm⁻¹ les a alors amenés à envisager une structure

intramoléculaire ionisée par un partage du proton acide entre le groupe sulfoné et le cycle benzimidazole.

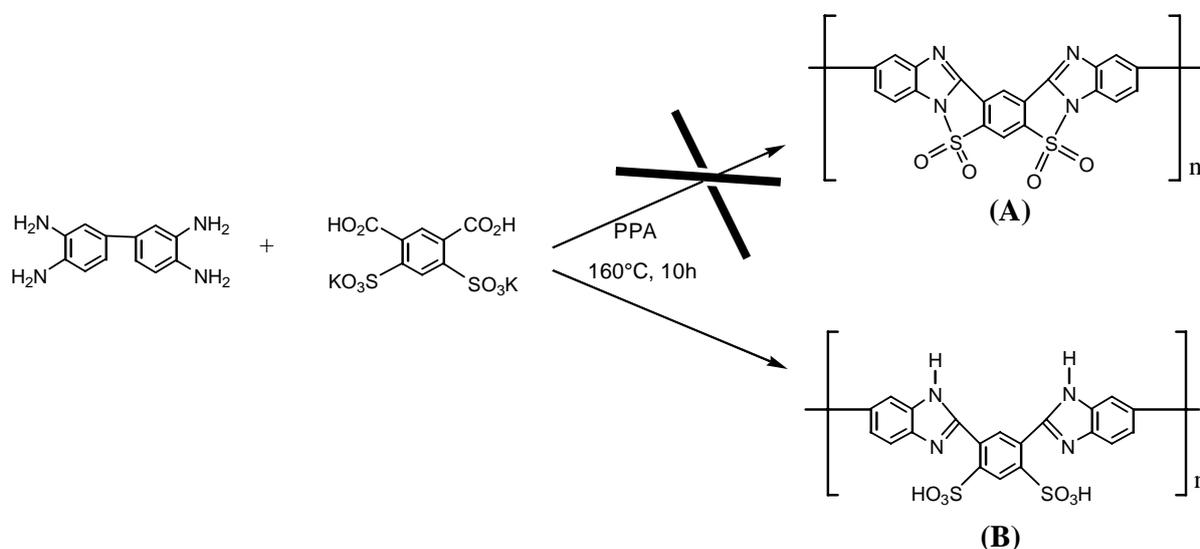


Figure 24 : Synthèse de Uno et al.

Il faudra attendre 15 ans et de nombreuses recherches au début des années 90 sur les polymères hautes performances pour retrouver une synthèse de PBI à partir de monomères sulfonés. Celle-ci est à mettre au compte de l'équipe d'Arnold^{110,111} qui avait pour objectif d'améliorer la solubilité du PBI, en obtenant des taux de sulfonation tels que le sPBI soit soluble dans l'eau. Toujours conduite dans le PPA, la condensation du tétraaminobenzène sur l'acide 2-sulfotéréphtalique donne un sPBI de hautes masses molaires (viscosité intrinsèque supérieure à 4 dL/g).

Pour augmenter encore son taux de sulfonation, une post-sulfonation a été réalisée par greffage de la propanesultone comme présenté précédemment. Le polymère final présente un taux de sulfonation de 300%, qui correspond à un rapport SO₃H/benzimidazole de 1.5 et une CEI de 5.4 meq/g. Avec une telle CEI, ce sPBI est parfaitement soluble dans l'eau quelle que soit sa forme acide ou basique. Cependant, cette amélioration de la solubilité se fait au détriment de la stabilité thermique du PBI qui chute à 250°C. Seul le sPBI avant greffage a fait l'objet d'une mesure de conductivité à l'état acide. Des valeurs très faibles de conductivité, du même ordre de grandeur que les PBI stabilisés (1.8E-10 S/cm à température et atmosphère ambiantes) ont été obtenues.

Ces valeurs de conductivité ont été par la suite confirmées par les travaux d'Asensio et al.⁷² sur une structure sPBI similaire mais de faibles masses molaires.

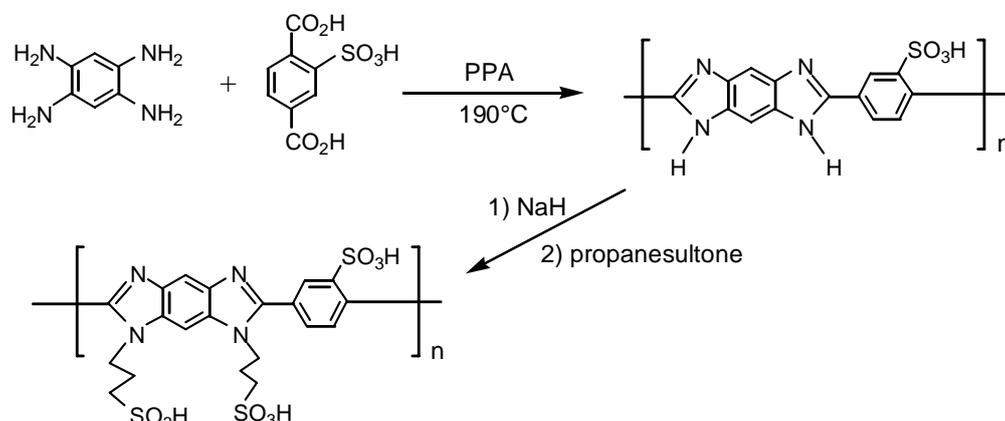


Figure 25 : Schéma de synthèse de PBI sulfoné et sa post-sulfonation

En 2005-2006, des études plus détaillées de synthèses de PBI sulfonés à partir de nouveaux diacides carboxyliques sulfonés ont été publiées par Qing¹¹²⁻¹¹⁵ dans le but clairement avoué de préparer des membranes conductrices protoniques pour PEMFC. Les monomères utilisés sont représentés sur la Figure 26.

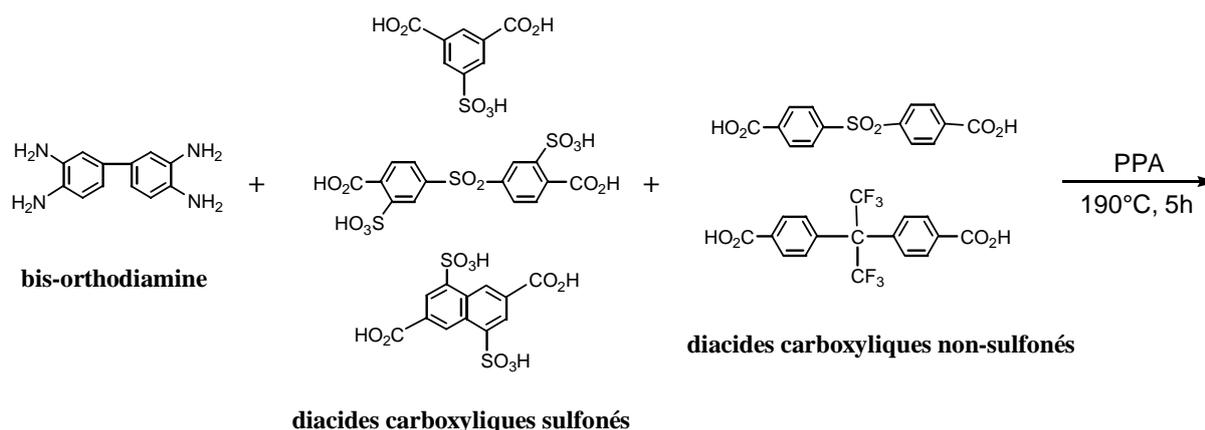


Figure 26 : Monomères utilisés par Qing et al.

Sous leur forme basique, tous ces polymères sont solubles dans des solvants organiques tels que DMAC, NMP, DMSO, DMF ... De fait, ils ont pu être caractérisés par RMN ¹H et chromatographie d'exclusion stérique (CES). Les sPBI

possèdent bien la structure attendue, avec des masses molaires comprises entre 27500 et 110000 g/mol (équivalents polystyrène). Le taux de sulfonation des polymères a été déterminé par RMN ^1H et titration acido-basique. Il faut cependant noter qu'aucun sPBI n'a été préparé à partir de 100% de diacide sulfoné, ce qui laisse planer un doute sur l'état de pureté de ces nouveaux monomères. Tous ces sPBI ont une excellente stabilité thermique, avec une désulfonation qui se manifeste vers 400°C.

Deux de leurs quatre structures^{112,115} ont fait l'objet de mesures de gonflement dans l'eau en fonction de la CEI. D'une manière générale, ces gonflements sont très modérés, de 14 à 25%, ce qui correspond à environ 7 molécules d'eau par acide sulfonique.

On peut déplorer que sur ces quatre publications, la conductivité d'une seule membrane ait été reportée. La CEI de celle-ci est de 2.3 meq/g pour un taux de sulfonation de 60% ($n_{\text{SO}_3\text{H}}/n_{\text{benzimidazole}}$). Pour une humidité relative de 100% la conductivité transversale de cette membrane va de 5E-4 S/cm à 30°C jusqu'à 2.7E-3 S/cm à 90°C. La relative faiblesse de cette valeur par rapport à celle d'autres polymères aromatiques sulfonés avec une CEI comparable est là encore attribuée aux interactions ioniques SO_3H -benzimidazole.

Enfin, dans sa thèse¹¹⁶, B. R. Einsla mentionne des conductivités à 30°C de sPBI bien supérieures (2E-3 S/cm) avec une CEI plus faible (1.4 meq/g pour un taux de sulfonation de 50%). Cependant il s'agit dans ce cas de conductivités longitudinales qu'on peut difficilement comparer aux autres valeurs publiées. Ces sPBI ont été synthétisés par la réaction de substitution nucléophile aromatique à partir du monomère bisbenzimidazole terminé di-OH mis au point par Hergenrother (Figure 18) et du dichlorodiphénylsulfone sulfoné.

VIII Conclusion

Les PBI sont des polymères aromatiques hétérocycliques présentant d'excellentes propriétés mécaniques, ainsi qu'une stabilité thermique et chimique remarquable. A condition de les fonctionnaliser ou de les doper, ils peuvent présenter des propriétés de transport d'ions et ainsi se positionner comme de

bon candidats pour substituer le Nafion en tant que membrane pour pile à combustible.

Les premières synthèses de PBI ont été réalisées à l'état fondu à partir d'une bis-orthodiamine et d'un diphenyldiester. C'est encore ce procédé qui est utilisé industriellement pour la synthèse du PBI. Cependant, pour des synthèses à plus petite échelle de PBI présentant des structures variées, la polymérisation en solution dans un acide fort (acide polyphosphorique ou réactif d'Eaton) est aujourd'hui préférée. D'une part parce que les conditions de température sont bien plus douces ($< 200^{\circ}\text{C}$), mais aussi parce qu'elle autorise une polymérisation en milieu homogène et ce directement avec les diacides carboxyliques.

Le dopage du PBI commercial avec de l'acide phosphorique a donné lieu à de nombreuses études, et de très bons résultats ont été obtenus à hautes températures. Mais le fait que la plupart des molécules de H_3PO_4 soient non liées chimiquement ou ioniquement au polymère pose de nombreux problèmes d'élution à froid et à forts taux d'humidité.

Sur ce point la sulfonation du PBI permet de s'affranchir de ces problèmes d'élution en ayant les groupements conducteurs ioniques liés de manière covalente aux chaînes macromoléculaires. Grâce à la simplicité de sa mise en œuvre qui ne demande pas de synthèse compliquée, la post-sulfonation des PBI a tout d'abord été étudiée. Il apparaît toutefois que le contrôle du taux de sulfonation obtenu par cette méthode est très approximatif, et ne permet pas une étude détaillée des propriétés des sPBI à taux de sulfonation croissant.

La synthèse de sPBI à partir de monomères sulfonés commerciaux ou synthétisés préalablement apparaît comme la méthode la mieux adaptée pour avoir un bon contrôle de la structure et de son taux de sulfonation. Si dernièrement Qing et al. ont préparé des sPBI par cette méthode à partir de diacides carboxyliques sulfonés, l'étude de leurs propriétés relatives à un usage en tant que membrane pour PEMFC est loin d'être complète et laisse la place à de nombreuses recherches futures.

Dans le cadre de nos travaux, nous avons abordé la préparation de PBI sulfonés à partir de monomères sulfonés. L'approche la plus originale de ce travail a été la préparation d'une nouvelle bis-orthodiamine sulfonée et sa

polymérisation. Ce nouveau monomère possède une structure telle que les groupements SO_3H du sPBI formé soient :

- éloignés du squelette macromoléculaire, et ce afin d'essayer de privilégier la formation de domaines ioniques plus continus.
- portés par un noyau aromatique et non une chaîne alkyl, pour bénéficier d'une stabilité chimique et thermique supérieure.

Grâce à ce monomère et à un diacide carboxylique sulfoné, nous avons eu accès à une gamme très large de taux de sulfonation de nos sPBI, allant de 0 à 200% (2 SO_3H par benzimidazole, soit une CEI de 4.27 meq/g). L'étude précise des propriétés de ces sPBI fournit des informations très précieuses sur les interactions ioniques présentes dans ces matériaux.

Références bibliographiques

- [1] - BP Statistical Review of World Energy. **June 2006**.
- [2] - R. T. Watson, Bilan 2001 des changements climatiques. *Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC)*, **2001**.
- [3] - Emission reductions from Kyoto Protocol. *U.N. Press release*, **9 Juin 2006**.
- [4] - J. Rifkin, The hydrogen economy. **2002**.
- [5] - C. Cabal and C. Gatignol, Rapport sur la définition et les implications du concept de voiture propre. *Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques*, **2005**.
- [6] - B. Costes, *World Hydrogen Energy Conference* **2006**.
- [7] - W. R. Grove, On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. *Phil. Mag.* **1839**, 14, 127-130.
- [8] - F. T. Bacon, High pressure hydrogen-oxygen cell. *BEAMA Journal* **1954**, 6, 61-67.
- [9] - M. R. Tant and K. A. Mauritz, Ionomers synthesis, structure, properties and applications. Weinheim, New York, **1997**.
- [10] - A. Eisenberg and J.-S. Kim, Introduction to ionomers. John Wiley & Sons, New York, **1998**.
- [11] - K. A. Mauritz and R. B. Moore, State of understanding of Nafion. *Chem. Rev* **2004**, 104, 4535-4585.
- [12] - I. M. Hodge and A. Eisenberg, Dielectric properties of styrene-sodium methacrylate copolymers in the glass transition region. *Macromolecules* **1978**, 11, 283-288.
- [13] - A. Eisenberg, Clustering of ions in organic polymers. A theoretical approach. *Macromolecules* **1970**, 3, 147-154.
- [14] - W. Y. Hsu and T. D. Gierke, Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes. *J. Membr. Sci.* **1983**, 13, 307-326.
- [15] - T. D. Gierke, G. E. Munn and F. C. Wilson, The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1981**, 19, 1687-1704.
- [16] - P. C. v. d. Heijden, L. Rubatat and O. Diat, Orientation of drawn Nafion at molecular and mesoscopic scales. *Macromolecules* **2004**, 37, 5327-5336.
- [17] - G. Gebel, Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer* **2000**, 41, 5829-5838.
- [18] - G. Gebel and O. Diat, Neutron and X-ray scattering: Suitable tools for studying ionomer membranes. *Fuel Cells* **2005**, 5, 261-276.
- [19] - L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel and O. Diat, Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion. *Macromolecules* **2002**, 35, 4050-4055.
- [20] - P. R. Resnick and W. G. Grot, E. I. Du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE). Method and apparatus for electrolysis of alkali or alkaline earth metal halide. *US Patent* 4113585, **1978**.
- [21] - Y. Song, M. V. Williams, H. Xu, J. M. Fenton, L. J. Bonville and H. R. Kunz, Performance Evaluation of Nafion 112 membranes at higher temperature. *205th Electrochem. Soc. Meeting* **2004**.

- [22] - B. Bahar, A. R. Hobson, J. A. Kolde and D. Zuckerbrod, W. L. Gore & Associates, Inc (Newark, DE). Ultra-thin integral composite membrane. *US Patent* 5547551, **1996**.
- [23] - B. Tazi and O. Savadogo, New Cation Exchange Membranes Based on Nafion, Silicotungstic Acid and Thiophene. *Second International Symposium on New Materials for Fuel-Cell and Modern Battery Systems II* **1996**.
- [24] - M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori and P. Stonehart, Self-Humidifying Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc* **1996**, 143, 3847-3852.
- [25] - M. Watanabe, H. Uchida and M. Emori, Analyses of Self-Humidification and Suppression of Gas Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc* **1998**, 143, 1137-1141.
- [26] - W. G. Grot and G. Rajendran, E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE). Membranes containing inorganic fillers and membrane and electrode assemblies and electrochemical cells employing same. *US Patent* 5919583, **1999**.
- [27] - R. Souzy and B. Ameduri, Functional fluoropolymers for fuel cell membranes. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 644-687.
- [28] - M. Rikukawa and K. Sanui, Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Progr. Polym. Sci.* **2000**, 25, 1463-1502.
- [29] - K. D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J. Membr. Sci.* **2001**, 185, 29-39.
- [30] - J. A. Kerres, Development of ionomer membranes for fuel cells. *J. Membr. Sci.* **2001**, 185, 3-27.
- [31] - G. Alberti and M. Casciola, Composite membranes for medium-temperature PEM fuel cells. *Ann. Rev. Mat. Res.* **2003**, 33, 129-154.
- [32] - J. Roziere and D. J. Jones, Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells. *Ann. Rev. Mat. Res.* **2003**, 33, 503-555.
- [33] - D. J. Jones and J. Roziere, Recent advances in the functionalisation of poly(benzimidazole) and poly(etherketone) for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* **2001**, 185, 41-58.
- [34] - C. Iojoiu, F. Chabert, M. Marechal, N. E. Kissi, J. Guindet and J. Y. Sanchez, From polymer chemistry to membrane elaboration. A global approach fo fuel cell polymeric electrolytes. *J. Power Sources* **2006**, 153, 198-209.
- [35] - O. Savadogo, Emerging membrane for electrochemical systems: (I) solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **1998**, 1, 47-66.
- [36] - M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla and J. E. McGrath, Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chem. Rev* **2004**, 104, 4587-4612.
- [37] - A. L. Rusanov, D. Y. Likhatchev and K. Müllen, Proton-conducting electrolyte membranes based on aromatic condensation polymers. *Russ. Chem. Rev.* **2002**, 71, 761-774.
- [38] - Q. Li, R. He, J. O. Jensen and N. J. Bjerrum, Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4896-4915.
- [39] - C. Bailly, D. J. Williams, F. E. Karasz and W. J. MacKnight, The sodium salts of sulphonated poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK): Preparation and characterization. *Polymer* **1987**, 28, 1009-1016.
- [40] - C. M. Bell, R. Deppisch and H. J. Gohl, Gambro Dialysatoren GmbH & Co. KG. Membrane and process for the production thereof. *US Patent* 5401410, **1995**.

- [41] - R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer and R. Mulhaupt, Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone) - A versatile proton conducting membrane material for modern energy conversion technologies. *J. Membr. Sci.* **1993**, 83, 211-220.
- [42] - B. C. Johnson, Yilgör, C. Tran, M. Iqbal, J. P. Wightman, D. R. Lloyd and J. E. McGrath, Synthesis and characterization of sulfonated poly(acrylene ether sulfones). *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1984**, 22, 721-737.
- [43] - P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon and J. Y. Sanchez, Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphatoantimonic acid. *J. Membr. Sci.* **2001**, 185, 59-71.
- [44] - J. A. Kerres, W. Cui and S. Reichle, New sulfonated engineering polymers via the metalation route. I. Sulfonated poly(ethersulfone) PSU Udel® via metalation-sulfination-oxidation. *J. Polym. Sci. (A) : Polym. Chem.* **1996**, 34, 2421-2438.
- [45] - S. Faure, R. Mercier, P. Aldebert, M. Pineri and B. Sillion, *French patent* 9605707, **1996**.
- [46] - C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel and M. Pineri, Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes. *Polymer* **2001**, 42, 359-373.
- [47] - F. Piroux, R. Mercier, D. Picq and E. Espuche, On the polynaphthalimide synthesis--influence of reaction conditions. *Polymer* **2004**, 45, 6445-6452.
- [48] - J. A. Blazquez, J. J. Iruin, S. Eceolaza, C. Marestin, R. Mercier, D. Mecerreyes, O. Miguel, A. Vela and R. Marcilla, Solvent and acidification method effects in the performance of new sulfonated copolyimides membranes in PEM-fuel cells. *J. Power Sources* **2005**, 151, 63-68.
- [49] - V. Detallante, D. Langevin, C. Chappey, M. Metayer, R. Mercier and M. Pineri, Water vapor sorption in naphthalenic sulfonated polyimide membranes. *J. Membr. Sci.* **2001**, 190, 227-241.
- [50] - B. R. Einsla, Y. S. Kim, M. A. Hickner, Y.-T. Hong, M. L. Hill, B. S. Pivovar and J. E. McGrath, Sulfonated naphthalene dianhydride based polyimide copolymers for proton-exchange-membrane fuel cells. II. Membrane properties and fuel cell performance. *J. Membr. Sci.* **2005**, 255, 141-148.
- [51] - K. Miyatake, H. Zhou, T. Matsuo, H. Uchida and M. Watanabe, Proton conductive polyimide electrolytes containing trifluoromethyl groups: synthesis, properties, and DMFC performance. *Macromolecules* **2004**, 37, 4961-4966.
- [52] - T. Watari, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita, K.-I. Okamoto and T. Hirano, Synthesis, water solubility and proton conductivity of novel sulfonated polyimides from 4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl-3,3'-disulfonic acid. *J. Membr. Sci.* **2004**, 230, 111-120.
- [53] - C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, R. Petiaud, N. Cornet, G. Gebel and M. Pineri, Stability study of sulfonated phthalic and naphthalenic polyimide structures in aqueous medium. *Polymer* **2001**, 42, 5097-5105.
- [54] - M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. E. Hampsey and Y. Lu, Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* **2004**, 234, 75-81.
- [55] - P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko and S. Kaliaguine, Sulfonated poly(aryl ether ketone)s containing the hexafluoroisopropylidene diphenyl moiety prepared by direct copolymerization, as proton exchange membranes for fuel cell application. *Macromolecules* **2004**, 37, 7960-7967.

- [56] - A. Taeger, C. Vogel, D. Lehman, W. Lenk, K. Schlenstedt and J. Meier-Haack, Sulfonated multiblock copoly(ether sulfone)s as membrane materials for fuel cell applications. *Macromol. Symp.* **2004**, 210, 175-184.
- [57] - F. Wang, M. Hickner, Q. Ji, W. Harrison, J. Mechem, T. A. Zawodzinski and J. E. McGrath, Synthesis of highly sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers via direct polymerisation. *Macromol. Symp.* **2001**, 175, 387-395.
- [58] - F. Wang, M. Hickner, S. McCartney, Y. T. Hong, W. Harrison, T. A. Zawodzinski and J. E. McGrath, Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes. *J. Membr. Sci.* **2002**, 197, 231-242.
- [59] - X. Li, C. Zhao, H. Lu, Z. Wang and H. Na, Direct synthesis of sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEKs) proton exchange membranes for fuel cell application. *Polymer* **2005**, 46, 5820-5827.
- [60] - C. Perrot, G. Meyer, L. Gonon and G. Gebel, Ageing mechanisms of proton exchange membrane used in fuel cell application. *Fuel Cells* **2006**, 6, 10-15.
- [61] - X. Glipa, M. E. Haddad, D. J. Jones and J. Roziere, Synthesis and characterisation of sulfonated poly(benzimidazole): a highly conducting proton exchange polymer. *Solid State Ionics* **1997**, 97, 323-331.
- [62] - <http://www.pbigold.com/>.
- [63] - G. A. Serad, Comments on "Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers", by Herward Vogel and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, L, 511 (1961). *J. Polym. Sci. (A) : Polym. Chem.* **1996**, 34, 1123-1124.
- [64] - D. W. Tomlin, A. V. Fratini, M. Hunsaker and W. W. Adams, The role of hydrogen bonding in rigid-rod polymers: the crystal structure of a polybenzobisimidazole model compound. *Polymer* **2000**, 41, 9003-9010.
- [65] - <http://www.bayplastics.co.uk/Product%20Materials/prod-eng-celazole.htm>.
- [66] - K. C. Brinker and I. M. Robinson, PBI. *USA* 2895948, **1959**.
- [67] - H. Vogel and C. S. Marvel, Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers. *J. Polym. Sci.* **1961**, 50, 511-539.
- [68] - B. G. Dawkins, J. D. Baker and R. H. Joiner, Process for a continuous polymerization for the production of high molecular weight polybenzimidazole. *USA* 7038007, **2006**.
- [69] - Y. Iwakura, K. Uno and Y. Imai, Polyphenylenebenzimidazoles. *J. Polym. Sci. (A) : General Papers* **1964**, 2, 2605-2615.
- [70] - L. Xiao, H. Zhang, T. Jana, E. Scanlon, R. Chen, E.-W. Choe, L. S. Ramanathan, S. Yu and B. C. Benicewicz, Synthesis and characterization of pyridine-based polybenzimidazoles for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell applications. *Fuel Cells* **2005**, 5, 287-295.
- [71] - K. J. Scariah, V. N. Krishnamurthy and K. V. C. Rao, Synthesis and properties of new polybenzimidazoles and N-phenyl polybenzimidazoles with flexibilizing spacers on the polymer backbone. *J. Polym. Sci. (A) : Polym. Chem.* **1987**, 25, 2675-2687.
- [72] - J. A. Asensio, S. Borros and P. Gomez-Romero, Proton-conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonated benzimidazoles. *J. Polym. Sci. (A) : Polym. Chem.* **2002**, 40, 3703-3710.
- [73] - A. Carollo, E. Quartarone, C. Tomasi, P. Mustarelli, F. Belotti, A. Magistris, F. Maestroni, M. Parachini, L. Garlaschelli and P. P. Righetti, Developments of new proton

- conducting membranes based on different polybenzimidazole structures for fuel cells applications. *J. Power Sources* **2006**, In Press, Corrected Proof,
- [74] - J. A. Osaheni and S. A. Jenekhe, Synthesis and processing of heterocyclic polymers as electronic, optoelectronic, and nonlinear optical materials. 4. New conjugated rigid-rod poly(benzobis(imidazole)s). *Macromolecules* **1995**, 28, 1172-1179.
- [75] - A. Banihashemi and F. Atabaki, Synthesis and characterisation of new thermally stable polybenzimidazoles and poly(amide-benzimidazole)s. *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 2119-2124.
- [76] - P. E. Eaton, G. R. Carlson and J. T. Lee, Phosphorous pentoxide-methanesulfonic acid. A convenient alternative to polyphosphoric acid. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 4071-4073.
- [77] - M. Ueda, M. Sato and A. Mochizuki, Poly(benzimidazole) synthesis by direct reaction of diacids and tetramine. *Macromolecules* **1985**, 18, 2723-2726.
- [78] - M. Ueda and H. Sugita, Poly(benzimidazole) synthesis by direct reaction of methoxyphthalic acids and tetramine. *J. Polym. Sci. (A) : Polym. Chem.* **1989**, 27, 2815-2818.
- [79] - H. J. Kim, S. J. An, J. Y. Kim, J. K. Moon, S. Y. Cho, Y. C. Eun, H. K. Yoon, Y. Park, H. J. Kweon and E. M. Shin, Polybenzimidazoles for high temperature fuel cell applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1410-1413.
- [80] - H. J. Kim, S. Y. Cho, S. J. An, J. Y. Kim, Y. C. Eun, J. Y. Kim, H. K. Yoon, H. J. Kweon and K. H. Yew, Synthesis of poly(2,5-benzimidazole) for use as a fuel cell membrane. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 894-897.
- [81] - N. C. Yang, S. M. Lee and D. H. Suh, An iodide sensory property of a strongly blue-fluorescent polycationic molecular wire from a new polybenzimidazole. *Polymer Bulletin* **2003**, 49, 371-377.
- [82] - P. M. Hergenrother, J. G. S. Jr and J. W. Connell, Synthesis and properties of poly(arylene ether benzimidazole)s. *Polymer* **1993**, 34, 856-865.
- [83] - F. W. Harris, B. H. Ahn and S. Z. D. Cheng, Synthesis of polybenzimidazoles via aromatic nucleophilic substitution reactions of self-polymerisable (A-B) monomers. *Polymer* **1993**, 34, 3083-3095.
- [84] - M. Berrada, M. Vaultier, Z. Anbaoui, N. Lajrhed, M. Berrada and N. Knouzi, Novel poly(ether benzimidazole)s from bis(nitrobenzimidazole) derivatives. *Ann. Chim. Sci. Mat.* **1998**, 23, 351-354.
- [85] - V. V. Korshak, A. L. Rusanov, D. S. Tugushi and G. M. Cherkasova, Two-stage synthesis of poly(N-phenylbenzimidazoles). *Macromolecules* **1972**, 5, 807-812.
- [86] - E. W. Neuse and M. S. Loonat, Two-stage polybenzimidazole synthesis via poly(azomethine) intermediates. *Macromolecules* **1983**, 16, 128-136.
- [87] - D. N. Gray, L. L. Rouch and E. L. Strauss, Poly(2,2'-(1,4-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole) from 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl and 1,4-Diacetylbenzene. *Macromolecules* **1968**, 1, 473-478.
- [88] - H. Pu and G. Liu, Preparation and proton conductivity of poly(N-methylbenzimidazole) doped with acid. *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 726-730.
- [89] - J. A. Asensio, S. Borros and P. Gomez-Romero, Enhanced conductivity in polyanion-containing polybenzimidazoles. Improved material for proton-exchange membranes and PEM fuel cells. *Electrochem. Com.* **2003**, 5, 967-972.
- [90] - J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell and M. Litt, Acid-doped polybenzimidazole : a new polymer electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 121-123.

- [91] - J. J. Fontanella, M. C. Wintersgill, J. S. Wainright, R. F. Savinell and M. Litt, High pressure electrical conductivity studies of acid doped polybenzimidazole. *Electrochem. Acta* **1998**, 43, 1289-1294.
- [92] - Y. L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt and R. F. Savinell, Conductivity of PBI membranes for high-temperature polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc* **2004**, 151, A8-A16.
- [93] - H. Pu, W. H. Meyer and G. Wegner, Proton transport in polybenzimidazole blended with H₃PO₄ or H₂SO₄. *J. Polym. Sci. (B) : Polym. Phys.* **2002**, 40, 663-669.
- [94] - R. Bouchet and E. Siebert, Proton conduction in acid doped polybenzimidazole. *Solid State Ionics* **1999**, 118, 287-299.
- [95] - X. Glipa, B. Bonnet, B. Mula, D. J. Jones and J. Rozière, Investigation of the conduction properties of phosphoric and sulfuric acid doped polybenzimidazole. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 3045-3049.
- [96] - Q. Li, R. He, R. W. Berg, H. A. Hjuler and N. J. Bjerrum, Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells. *Solid State Ionics* **2004**, 168, 177-185.
- [97] - R. F. Savinell and M. H. Litt, Proton conducting polymers prepared by direct acid casting. *US Patent 5716727*, **1998**.
- [98] - L. Xiao, H. Zhang, E. Scanlon, L. S. Ramanathan, E.-W. Choe, D. Rogers, T. Apple and B. C. Benicewicz, High-temperature polybenzimidazole fuel cell membrane via a sol-gel process. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5328-5333.
- [99] - Q. Li, R. He, J. O. Jensen and N. J. Bjerrum, PBI-based polymer membranes for high temperature fuel cells - preparation, characterisation and fuel cell demonstration. *Fuel Cells* **2004**, 4, 147-159.
- [100] - J. T. Wang, R. F. Savinell, J. Wainright, M. Litt and H. Yu, A H₂/O₂ fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 193-197.
- [101] - C. A. Linkous, H. R. Anderson, R. W. Kopitzke and G. L. Nelson, Development of new proton exchange membrane electrolytes for water electrolysis at higher temperatures. *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, 23, 525-529.
- [102] - J. E. Kuder and J. C. Chen, Celanese Corporation. Chemical modification of preformed polybenzimidazole semipermeable membrane. *US Patent 4,634,530*, **1987**.
- [103] - M. J. Ariza, D. J. Jones and J. Roziere, Role of post-sulfonation treatment in conducting and thermal properties of sulfuric acid sulfonated poly(benzimidazole) membrane. *Desalination* **2002**, 147, 183-189.
- [104] - P. Staiti, F. Lufrano, A. S. Arico, E. Passalacqua and V. Antonucci, Sulfonated polybenzimidazole membranes - preparation and physico-chemical characterization. *J. Membr. Sci.* **2001**, 188, 71-78.
- [105] - M. Gieselman and J. R. Reynolds, Water-soluble polybenzimidazole-based polyelectrolytes. *Macromolecules* **1992**, 25, 4832-4834.
- [106] - M. Gieselman, Aramid and imidazole based polyelectrolytes: physical properties and ternary phase behavior with poly(benzobisthiazole) in methanesulfonic acid. *Macromolecules* **1993**, 26, 5633-5642.
- [107] - J. Rozière, D. J. Jones, M. Marrony, X. Glipa and B. Mula, On the doping of sulfonated poly(benzimidazole) with strong bases. *Solid State Ionics* **2001**, 145, 61-68.

- [108] - M. Kawahara, M. Rikukawa, K. Sanui and N. Ogata, Synthesis and proton conductivity of sulfopropylated poly(benzimidazole) films. *Solid State Ionics* **2000**, 136-137, 1193-1196.
- [109] - J. M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa and N. Ogata, Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells. *Solid State Ionics* **2002**, 147, 189-194.
- [110] - T. D. Dang and F. E. Arnold, Water soluble rigid-rod polymers. *Polym. Prepr.* **1992**, 33, 912-913.
- [111] - R. J. Spry, M. D. Alexander, JR., S. J. Bai, T. D. Dang, G. E. Price, D. R. Dean, B. Kumar, J. S. Solomon and F. E. Arnold, Anisotropic ionic conductivity of lithium-doped sulfonated PBI. *J. Polym. Sci. (B) : Polym. Phys.* **1997**, 35, 2925-2933.
- [112] - S. Qing, W. Huang and D. Yan, Synthesis and characterization of thermally stable sulfonated polybenzimidazoles obtained from 3,3'-Disulfonyl-4,4'-dicarboxydiphenylsulfone. *J. Polym. Sci. (A) : Polym. Chem.* **2005**, 43, 4363-4372.
- [113] - S. Qing, W. Huang and D. Yan, Synthesis and characterization of thermally stable sulfonated fluorine containing polybenzimidazoles. *Acta Chimica Sinica* **2005**, 63, 667-670.
- [114] - S. Qing, W. Huang and D. Yan, Synthesis and characterization of thermally stable sulfonated polybenzimidazoles. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 1589-1595.
- [115] - S. Qing, W. Huang and D. Yan, Synthesis and properties of soluble sulfonated polybenzimidazoles. *React. Funct. Polym.* **2006**, 66, 219-227.
- [116] - B. R. Einsla and J. E. McGrath, High temperature polymers for proton exchange membrane fuel cells. PhD thesis, *Virginia Polytechnic Institute*, **2005**.

SYNTHÈSE DE PBI SULFONÉS

I Introduction.....	75
II Synthèse des monomères	75
<i>II-1 Synthèses des bis-orthodiamines sulfonées.....</i>	<i>75</i>
II-1-1 Synthèse et caractérisation du bis-4-chloro-3-nitro-phenylsulfone [1].....	76
II-1-2 Synthèse et caractérisation du bis-3-nitro-4-[3-(triethylammoniumsulfonato)phénylamino]phenylsulfone [2].....	79
II-1-3 Synthèse et caractérisation du bis-3-nitro-4-[4-(triethylammoniumsulfonato)phénylamino]phenylsulfone [3].....	81
II-1-4 Synthèse et caractérisation du bis-3-amino-4-[3-(triethylammoniumsulfonato)phénylamino]phenylsulfone (mBASPAPS).....	82
II-1-5 Synthèse et caractérisation du bis-3-amino-4-[4-(triethylammoniumsulfonato)phénylamino]phenylsulfone (pBASPAPS).....	84
<i>II-2 Synthèse de la bis-orthodiamine non-sulfonée.....</i>	<i>85</i>
II-2-1 Synthèse et caractérisation du bis-3-nitro-4-phénylamino-phenylsulfone [4].....	85
II-2-2 Synthèse et caractérisation du bis-3-amino-4-phénylamino-phenylsulfone (BAPAPS).....	86
<i>II-3 Synthèse du diacide sulfoné.....</i>	<i>87</i>
III Préparation des modèles.....	90
<i>III-1 Synthèse en 2 étapes.....</i>	<i>90</i>
III-1-1 Synthèse du composé amino-amide [5].....	91
III-1-2 Synthèse du modèle bis (1, 2-diphenyl-5-benzimidazole)sulfone [6].....	92
<i>III-2 Synthèse en une étape.....</i>	<i>93</i>
III-2-1 Synthèse du modèle bis (1, 2-diphenyl-5-benzimidazole)sulfone [6].....	94
III-2-2 Synthèse des modèles bis [2-phenyl-1-(4-sulfophenyl)-5-benzimidazole]sulfone [7] et du bis [2-phenyl-1-(3-sulfophenyl)-5-benzimidazole]sulfone [8].....	96
III-2-3 Synthèse des composés modèles à partir des monomères commerciaux.....	99
III-2-4 Synthèse du composé modèle à partir du diacide sulfoné SODBA.....	101
<i>III-3 Conclusion.....</i>	<i>103</i>
IV Synthèse et caractérisation des copolymères.....	104
<i>IV-1 Synthèse des copolymères statistiques.....</i>	<i>104</i>
IV-1-1 sPBI à partir de la bis-orthodiamine sulfonée mBASPAPS.....	104
IV-1-2 @sPBI à partir du diacide sulfoné SODBA.....	106
IV-1-3 sPBI* et @sPBI* à partir des deux monomères sulfonés mBASPAPS et SODBA.....	108
<i>IV-2 Synthèse des copolymères séquencés.....</i>	<i>111</i>
IV-2-1 sPBI séquencés.....	111
IV-2-2 @sPBI séquencés.....	115
<i>IV-3 Caractérisations RMN.....</i>	<i>118</i>
IV-3-1 sPBI.....	118
IV-3-2 @sPBI.....	122
IV-3-3 sPBI* et @sPBI*.....	125
<i>IV-4 Titration acido-basique.....</i>	<i>125</i>
IV-4-1 sPBI.....	126
IV-4-2 @sPBI.....	130
IV-4-3 sPBI* et @sPBI*.....	132

<i>IV-5 Caractérisation Infra-Rouge</i>	133
IV-5-1 sPBI.....	133
IV-5-2 @sPBI.....	136
IV-5-3 sPBI* et @sPBI*.....	139
<i>IV-6 Solubilité des PBI sulfonés</i>	139
IV-6-1 sPBI.....	139
IV-6-2 @sPBI.....	141
IV-6-3 sPBI* et @sPBI*.....	142
<i>IV-7 Caractérisation des masses molaires</i>	143
IV-7-1 sPBI.....	143
IV-7-2 @sPBI.....	144
IV-7-3 sPBI* et @sPBI*.....	145
<i>IV-8 Mesures de viscosité inhérente</i>	146
IV-8-1 sPBI.....	146
IV-8-2 @sPBI.....	148
IV-8-3 sPBI* et @sPBI*.....	149
V Conclusion	150
Références bibliographiques	152

I Introduction

L'étude bibliographique reportée dans le chapitre précédent montre clairement qu'il existe encore relativement peu de structures PBI sulfonés, dont les propriétés requises pour une application piles à combustible n'ont à ce jour pas fait l'objet d'études poussées. Jusqu'à présent, ces sPBI ont été préparés soit par modification du polymère commercial, soit par polymérisation de diacides sulfonés. L'élaboration de PBI sulfonés à partir d'une bis-orthodiamine sulfonée est donc une approche complètement nouvelle. Pour compléter la palette des structures étudiées, on a réalisé également la synthèse de sPBI à partir d'un diacide sulfoné. Enfin, la polymérisation d'une tétramine sulfonée avec le diacide sulfoné a été réalisée afin d'obtenir des polymères de taux de sulfonation très élevés.

Dans un premier temps, la synthèse de ces monomères sera présentée et discutée en fonction de la structure souhaitée du PBI. La synthèse de molécules benzimidazoles modèles sera évoquée, ainsi que celle de sPBI de différents taux de sulfonation et différentes architectures macromoléculaires. Enfin, la caractérisation de ces polymères confirmera que leur structure est bien celle attendue.

II Synthèse des monomères

II-1 Synthèses des bis-orthodiamines sulfonées

Jusqu'à présent, les groupements sulfonés des sPBI évoqués dans la littérature ont été fixés soit directement sur le squelette PBI, soit en groupement pendant attaché au cycle imidazole par l'intermédiaire d'au moins un groupement alkyl. Dans notre cas, nous avons choisi d'introduire la fonction SO_3H en groupement pendant, porté directement par un noyau benzénique relié au cycle imidazole.

Aucune synthèse de composés bis-orthodiamine sulfonés n'a été décrite précisément dans la littérature. Il a donc été nécessaire de faire un travail de chimie organique important pour mettre au point ces synthèses.

Ces synthèses, comme illustré Figure 1, font appel à des réactions de chimie organique relativement simples, qui permettent généralement d'atteindre de bons rendements. Ce dernier point est particulièrement important car trois étapes sont nécessaires pour obtenir ces composés. Par ailleurs, il s'agit aussi de pouvoir obtenir ces monomères avec une grande pureté.

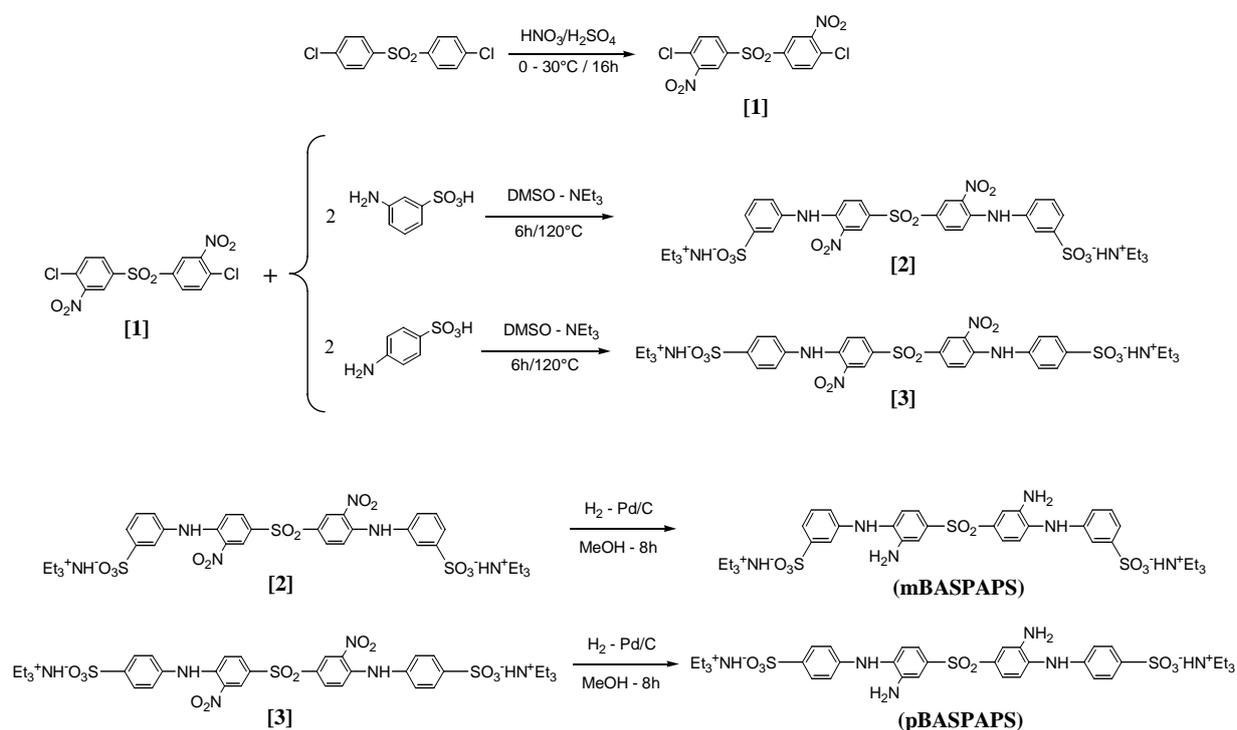


Figure 1 : Schéma de synthèse des deux bis-orthodiamines sulfonées

II-1-1 Synthèse et caractérisation du bis-4-chloro-3-nitro-phenylsulfone [1]

Cette première étape qui permet d'obtenir un composé intermédiaire est analogue pour les deux monomères mBASPAPS et pBASPAPS. Il s'agit de la nitration du bis-4-chlorophenylsulfone. Cette nitration est une substitution électrophile aromatique ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$), dont la vitesse et l'orientation d'introduction du motif nitro sur le noyau aromatique sont conditionnées par les effets

électroniques des substituants de ce dernier. Pour cette réaction, l'électrophile nitronium NO_2^+ , formé dans le mélange sulfonitrique ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$), est considéré comme un électrophile puissant capable de s'ajouter même sur des noyaux aromatiques peu réactifs comme dans notre cas avec l'effet désactivant du motif $\text{SO}_2\text{-Ph}$.

Pour rendre compte de l'orientation préférentielle de cette nitration, il faut regarder la stabilité des 2 intermédiaires de Welland représentés Figure 2. Le caractère ortho et para-directeur du Cl permet une stabilisation de la forme nitrée en position 3 (numérotation par rapport à la sulfone), alors que le caractère méta-directeur de la sulfone déstabilise la forme nitrée en position 2. Préférentiellement, cette nitration aura donc lieu en position 3.

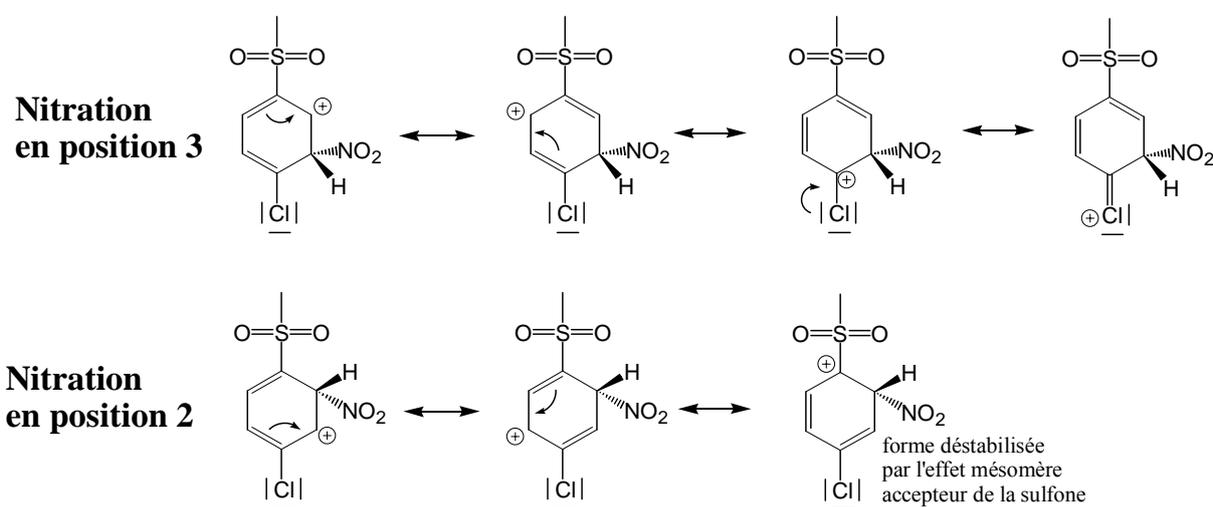


Figure 2 : Intermédiaires de Welland des 2 positions possibles de la nitration

Pour minimiser la formation de sous-produits, cette réaction a été conduite à basse température. En procédant de cette manière, on isole un produit brut qui une fois recristallisé dans l'acide acétique, donne le produit recherché sous la forme d'aiguilles jaune pâle avec un rendement de 89%.

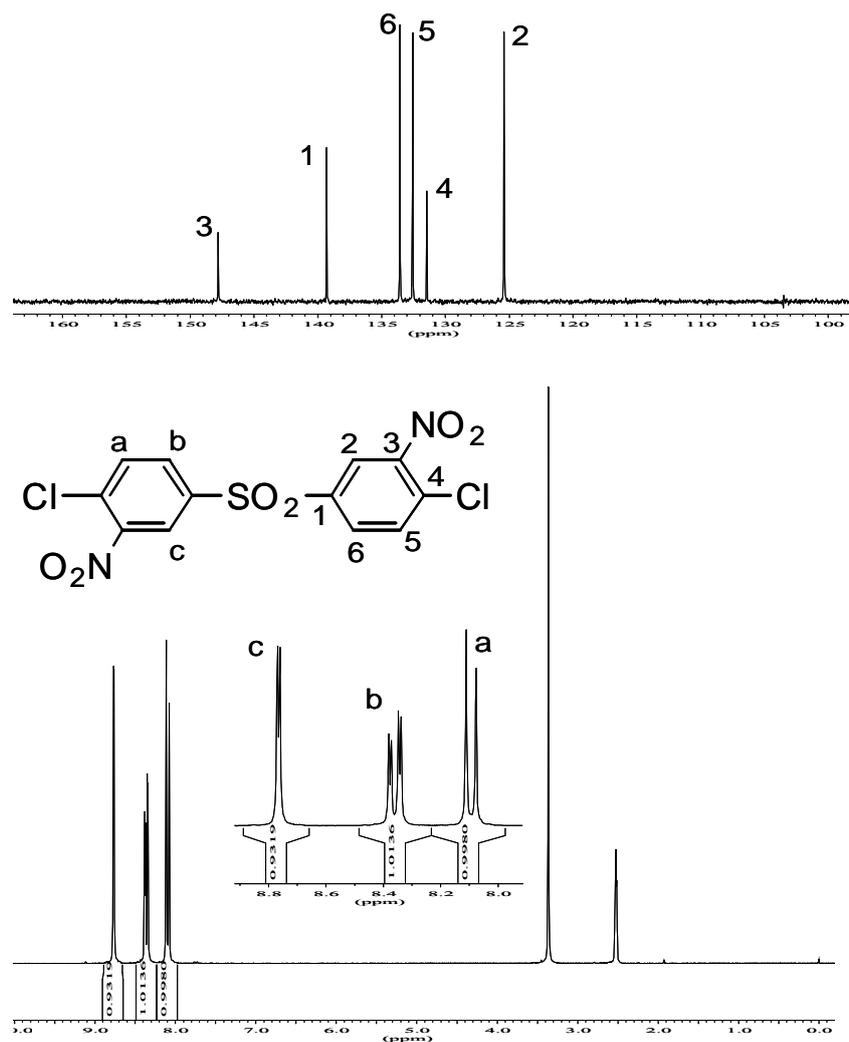


Figure 3 : Spectres RMN ¹³C, ¹H du bis-4-chloro-3-nitro-phenylsulfone

L'analyse des spectres RMN ¹H et ¹³C de la Figure 3 confirment que seul le produit nitré en position 3 a bien été obtenu. Ainsi les trois pics de résonance observés sur le spectre proton correspondent bien à un noyau aromatique substitué en 1,3,4. L'attribution des six pics du spectre ¹³C a été réalisée et confirme bien la structure attendue.

Par ailleurs une analyse GC-MS présentée Figure 4 a confirmé qu'un seul composé est présent. La valeur de m/z maximale de 376 correspond bien au produit attendu. De plus, la présence en grande quantité d'un isotope à 378 confirme que le produit contient bien des atomes de Cl.

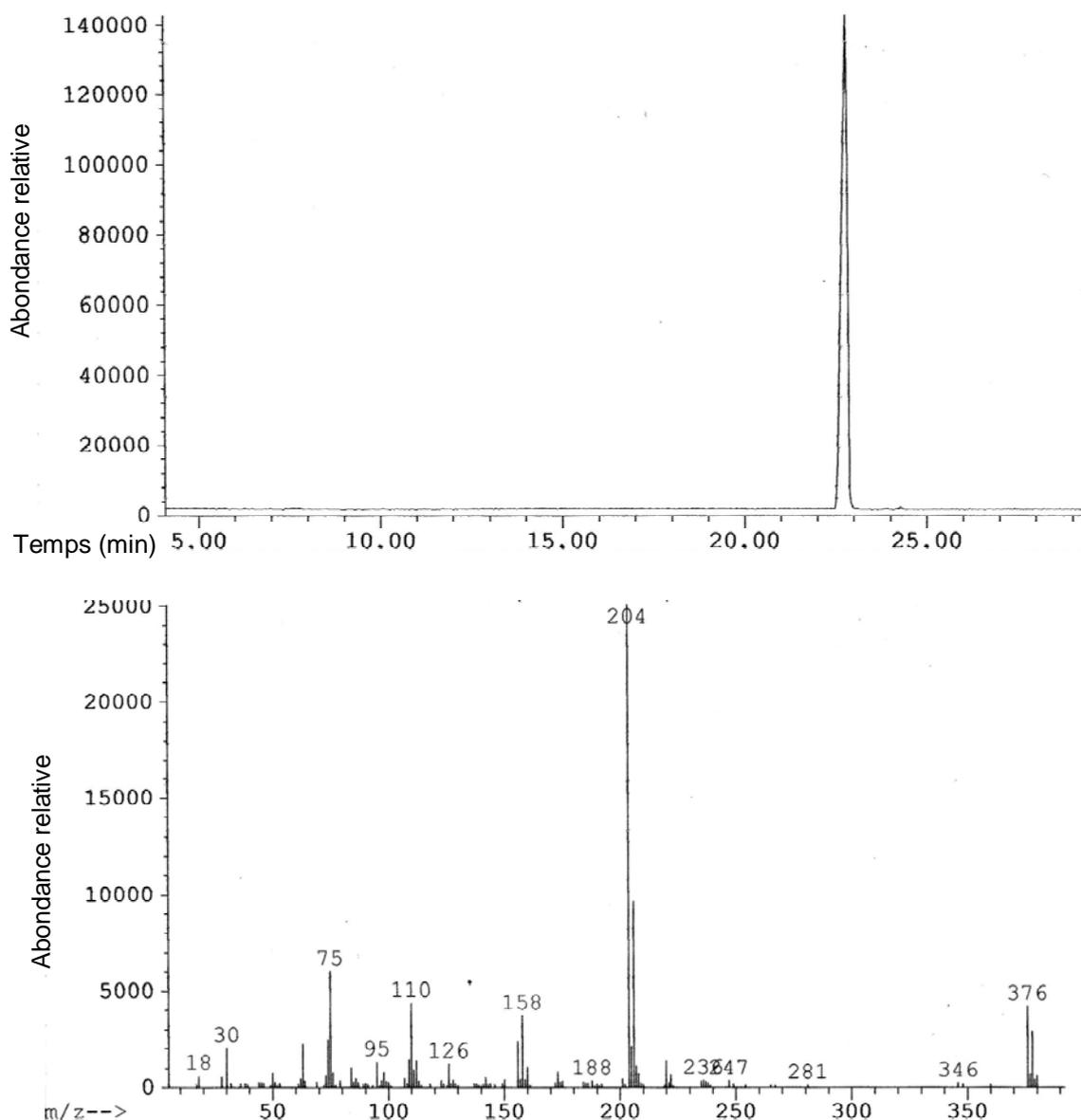


Figure 4 : Chromatogramme GC et spectre de masse du bis-4-chloro-3-nitro-phenylsulfone

II-1-2 Synthèse et caractérisation du bis-3-nitro-4-[3-(triéthylammoniumsulfonato)phénylamino]phenylsulfone [2]

La deuxième étape de la synthèse des monomères bis-orthodiamines sulfonées implique une réaction de substitution nucléophile aromatique (S_NAr) qui aboutit à la substitution d'un Cl par une amine. Bien que le Cl porté par un noyau aromatique soit un nucléofuge relativement moyen, cette réaction est

favorisée par la présence en ortho et en para des groupes électroattracteurs nitro et sulfone. Pour cette réaction, la présence d'une base, ici la triéthylamine, est nécessaire pour éliminer le HCl qui se forme pendant la réaction. Afin d'éviter la formation du composé monofonctionnel qui agirait plus tard lors de la polymérisation comme un agent de terminaison, on se place en excès d'acide méthanilique (méta NH₂-Ph-SO₃H). Une double recristallisation du produit brut dans l'éthanol permet d'isoler le produit attendu sous forme de cristaux jaunes vifs, avec un rendement après purification de 84%.

Sa structure a été confirmée par l'analyse RMN ¹H et ¹³C présentée Figure 5.

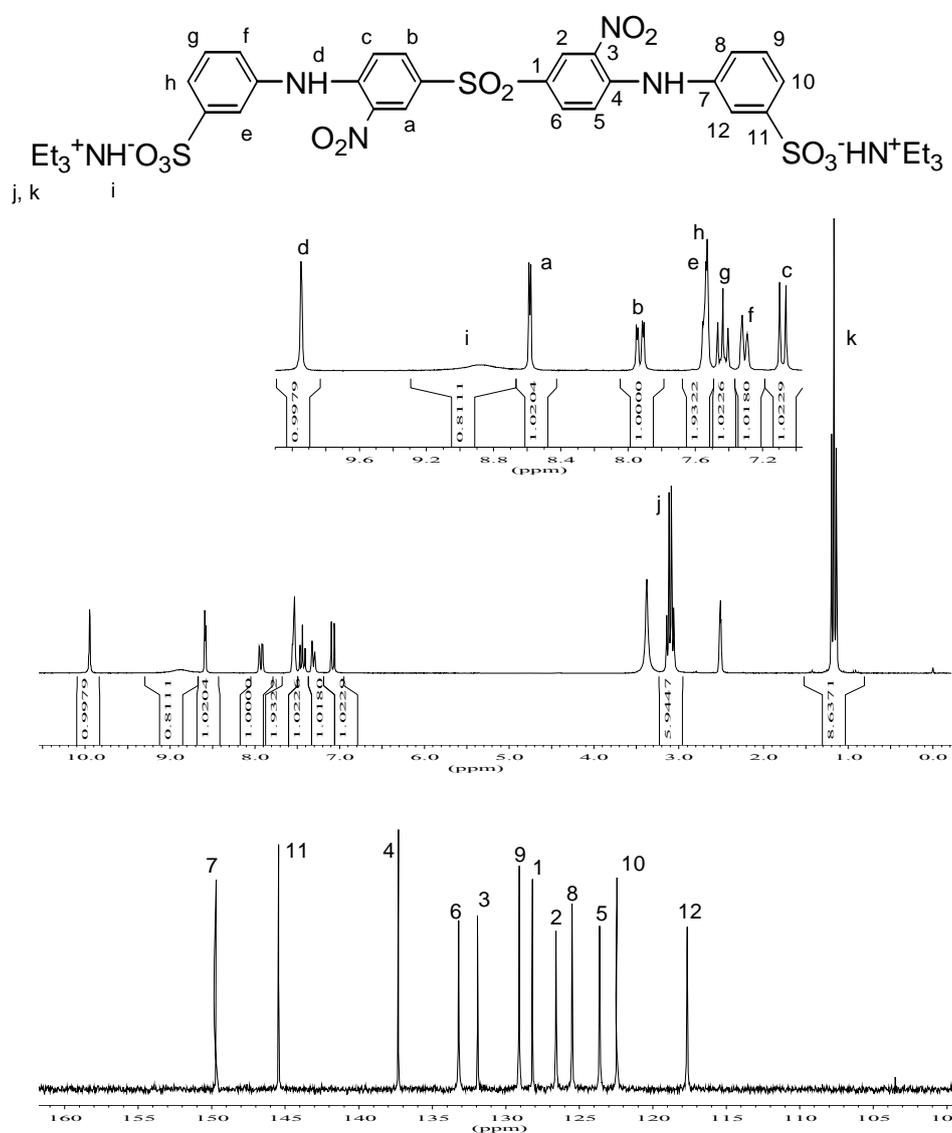


Figure 5 : Spectres RMN ¹H et ¹³C du bis-3-nitro-4-[3-(triéthylammoniumsulfonato)phénylamino]phénylsulfone

II-1-3 Synthèse et caractérisation du bis-3-nitro-4-[4-(triéthylammoniumsulfonato)phénylamino]phénylsulfone [3]

Pour cette synthèse la réaction est la même que celle évoquée dans le paragraphe II-1-2 avec cette fois l'isomère para de l'aniline sulfonée. De la même façon, on obtient le produit attendu sous forme de cristaux jaunes vifs, dont la structure est confirmée par une analyse RMN (voir Figure 6). Le rendement après purification est de 88%.

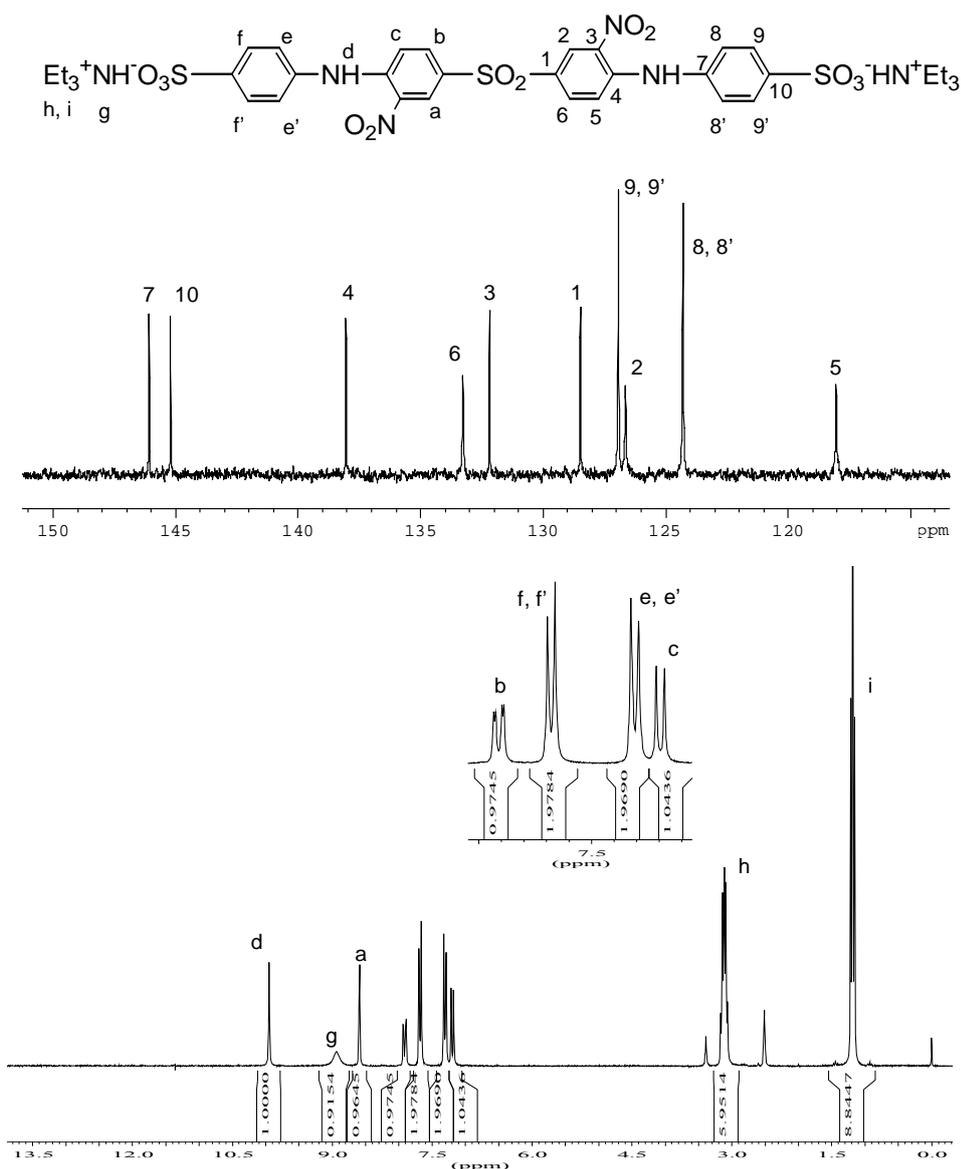


Figure 6 : Spectres RMN ^{13}C et ^1H du bis-3-nitro-4-[4-(triethylammonium sulfonato)phénylamino]phénylsulfone

II-1-4 Synthèse et caractérisation du bis-3-amino-4-[3-(triethylammonium sulfonato)phénylamino]phénylsulfone (mBASPAPS)

La réduction, pour transformer le groupement nitro en une fonction amine, est simplement réalisée en présence d'hydrogène et de palladium sur charbon comme catalyseur. Son rendement est quantitatif (97%), et l'extraction du monomère final du milieu réactionnel est extrêmement facile puisqu'il s'agit uniquement d'éliminer le catalyseur par une simple filtration. Le produit obtenu

se présente sous la forme d'une poudre rouge foncé. La structure du monomère final est confirmée par RMN ^1H et ^{13}C (voir Figure 7). On voit clairement sur le spectre proton la transformation du groupement nitro en fonction amine par le déplacement du pic de résonance vers 8.5 ppm du proton aromatique en ortho du motif nitro vers les hauts champs, consécutifs à l'effet de blindage caractéristique d'une fonction amine. Sa présence est également identifiée par un pic large vers 5.3 ppm.

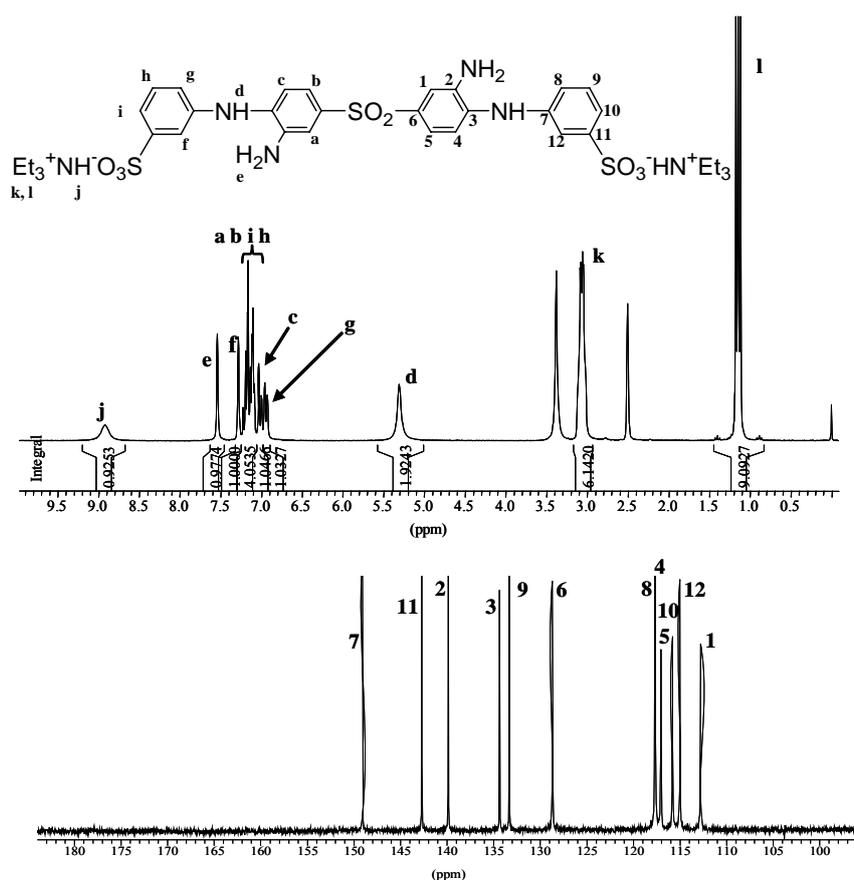


Figure 7 : Spectres RMN ^1H et ^{13}C du monomère mBASPAPS

Le rendement global de préparation de ce monomère, après 3 étapes de synthèse et les purifications intermédiaires s'élève à 73%.

II-1-5 Synthèse et caractérisation du bis-3-amino-4-[4-(triéthylammoniumsulfonato)phénylamino]phénylsulfone (pBASPAPS)

Ce monomère est obtenu de la même façon que le mBASPAPS, c'est-à-dire par réduction catalytique de son analogue nitro, le composé [3]. On obtient le produit attendu sous forme d'une poudre rouge foncé, avec un rendement de 98%. La structure du monomère obtenue est parfaitement identifiée à partir des spectres RMN présentés Figure 8.

Le rendement global de préparation de ce monomère est de 77%.

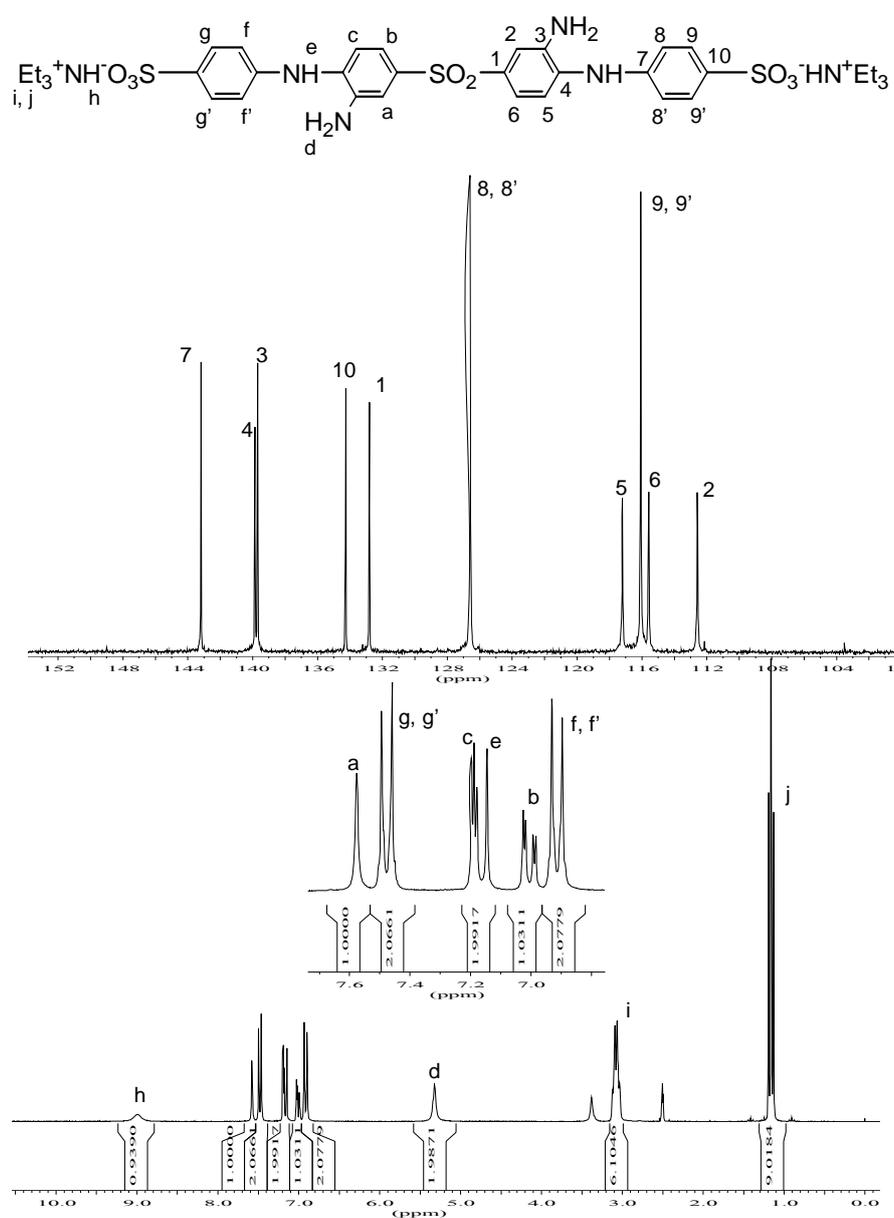


Figure 8 : Spectres RMN ^{13}C et ^1H du monomère pBASPAPS

II-2 Synthèse de la bis-orthodiamine non-sulfonée

En partant de l'idée que la seule différence structurale des unités de répétition de nos polymères devait porter sur la présence ou pas d'une fonction acide sulfonique, il est donc envisagé la synthèse de la bis-orthodiamine correspondante. Cette synthèse, décrite Figure 9, reprend exactement les mêmes étapes que pour les bis-orthodiamines sulfonées. Quelques modifications du procédé de synthèse ont cependant dû être apportées, notamment au niveau des étapes de purification.

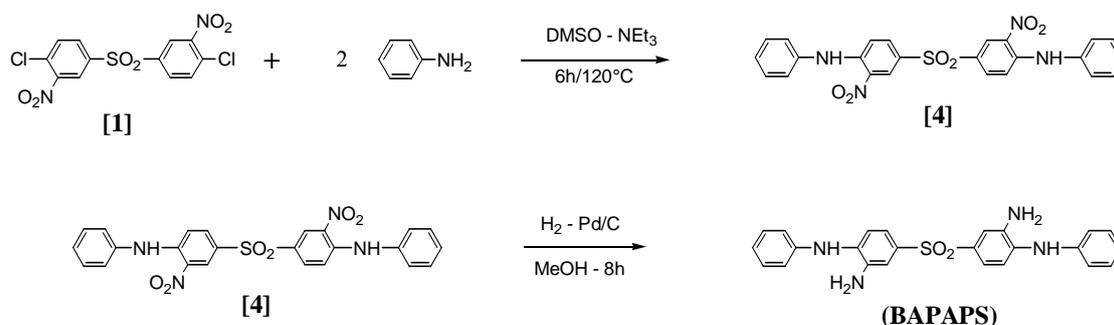


Figure 9 : Schéma de synthèse de la bis-orthodiamine non-sulfonée

II-2-1 Synthèse et caractérisation du bis-3-nitro-4-phénylaminophénylsulfone [4]

Comme pour la préparation des monomères bis-orthodiamines sulfonées, la première étape porte sur la modification du bis 4-chloro-3-nitro-phénylsulfone [1] par réaction avec l'aniline. Les conditions expérimentales sont celles appliquées pour les monomères bis-orthodiamines sulfonées. En revanche, il a été nécessaire de mettre au point un traitement de purification spécifique. Celui-ci consiste en une précipitation du mélange réactionnel dans l'eau pour éliminer le chlorure de triéthylammonium formé, suivi d'un lavage au méthanol de la poudre jaune obtenue pour éliminer le reste d'aniline. On obtient ainsi le produit attendu avec un rendement de 97%. Sa structure et sa pureté sont confirmées par une analyse RMN dont les spectres sont présentés Figure 10.

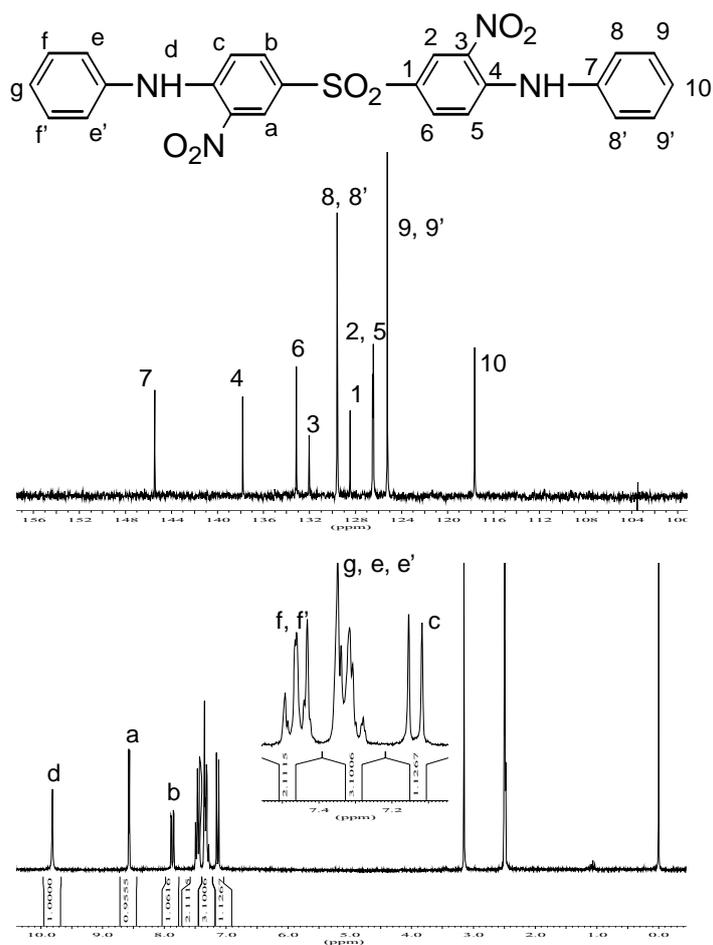


Figure 10 : Spectres RMN ^{13}C et ^1H du bis-3-nitro-4-phénylaminophenylsulfone

II-2-2 Synthèse et caractérisation du bis-3-amino-4-phénylaminophenylsulfone (BAPAPS)

Ce monomère est obtenu par hydrogénation catalytique du composé dinitro [4]. Cette réduction a été effectuée dans le méthanol, reconnu comme étant un bon solvant pour ce type de réaction. Bien que le milieu réactionnel soit initialement hétérogène, la réaction évolue rapidement pour aboutir à une solution homogène. On obtient finalement, après élimination du solvant, le monomère non sulfoné sous forme de poudre rouge avec un rendement de 98%. L'étude détaillée des spectres RMN de la Figure 11 a permis de confirmer la structure du monomère attendu.

Ce protocole de synthèse a permis d'atteindre un rendement global de 85%.

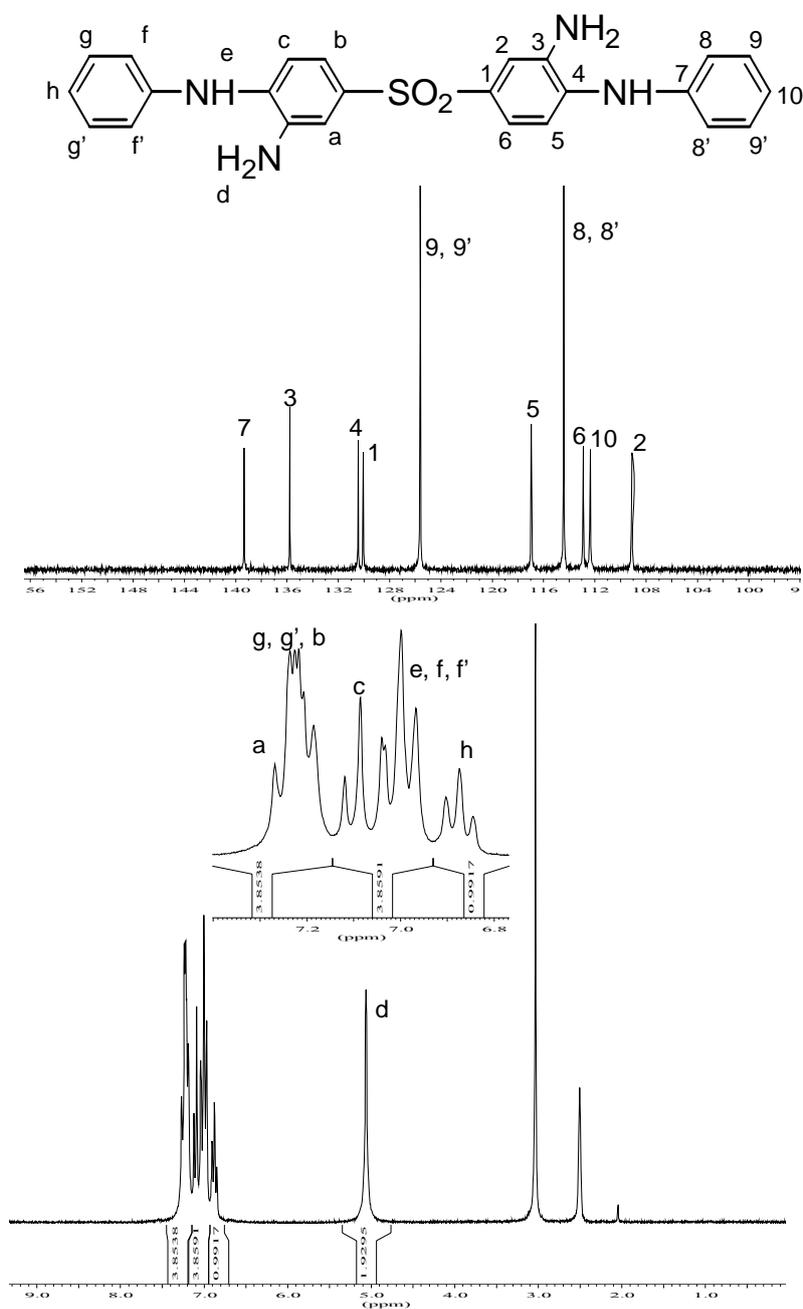


Figure 11 : Spectres RMN ^{13}C et ^1H du monomère BAPAPS

II-3 Synthèse du diacide sulfoné

Pour préparer les PBI sulfonés en faisant intervenir le monomère diacide sulfoné, nous avons choisi d'utiliser l'acide disodium-2,2'-disulfonate-4,4'-oxydibenzoïque (SODBA) représenté Figure 12. Ce choix a été guidé par le souci d'obtenir des PBI sulfonés solubles dans des solvants organiques. En utilisant ce monomère notre objectif était d'accroître, par la présence de l'entité diphenyléther, la flexibilité de la chaîne macromoléculaire afin d'augmenter la solubilité des polymères. La synthèse de ce nouveau monomère illustrée Figure 12 a déjà été publiée par Einsla¹ et al. Elle se fait par sulfonation directe de l'acide 4,4'-oxydibenzoïque (ODBA) avec l'oleum 30%. Cette réaction, qui est une substitution électrophile aromatique, bénéficie de l'effet électronique donneur du pont éther qui oriente l'addition du groupe SO₃H en ortho.

Compte tenu de l'effet électroattracteur de la fonction introduite, cette réaction s'opère de manière très contrôlée, avec un seul et unique site sulfoné par noyau aromatique, en position ortho du pont éther.

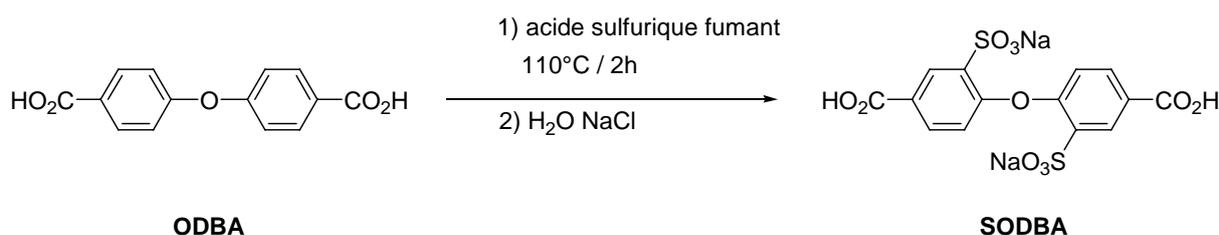


Figure 12 : Synthèse du diacide carboxylique sulfoné

Si le protocole de synthèse utilisé est rigoureusement identique à celui publié par Einsla et al., des améliorations ont été apportées au niveau de la récupération du produit final et de sa purification. En effet, une précipitation directe du milieu réactionnel dans une solution saturée de NaCl conduit très rapidement à une belle poudre blanche, alors que le protocole décrit par Einsla propose d'abord une solubilisation du milieu réactionnel dans l'eau distillée suivie d'un relargage de SODBA par l'ajout progressif de NaCl.

Le produit recueilli est ensuite purifié en procédant à une double recristallisation dans l'eau distillée permettant l'obtention du SODBA avec une grande pureté. Le rendement final de cette synthèse est de 76 % (valeur non indiquée dans les travaux d'Einsla).

L'analyse par RMN des cristaux blancs obtenus est présentée Figure 13. Les spectres obtenus confirment la structure attendue et ne laissent apparaître aucun pic signifiant la présence de composés mono ou tri-sulfonés.

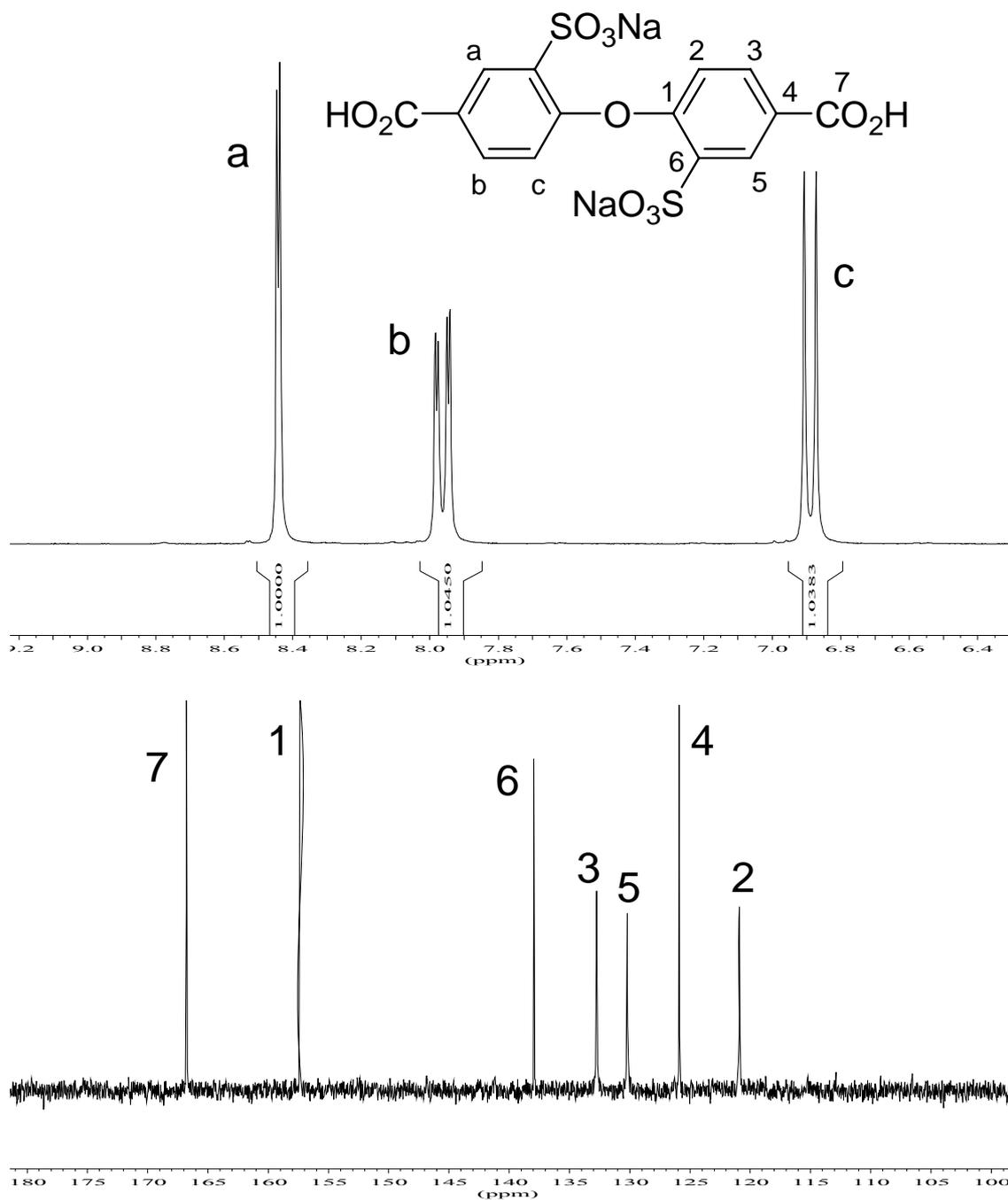


Figure 13 : Spectres RMN ^1H et ^{13}C de SODBA

Pour compléter la caractérisation de ce composé, un dosage par titration acido-basique a été réalisé. Celui-ci nous a permis de confirmer que le produit

obtenu correspond bien à celui représenté Figure 13, avec deux fonctions sulfonées sous forme sulfonate de sodium et deux fonctions carboxyliques sous forme acide.

III Préparation des modèles

La synthèse et la caractérisation de composés modèles peuvent être utiles à différents titres. Elles permettent d'évaluer la réactivité des monomères et ainsi, selon les cas, d'appréhender les conditions de synthèse qui permettront, avec quelques adaptations, la préparation du polymère recherché.

Par ailleurs la caractérisation de ces modèles fournit des informations précieuses qui permettront de mieux identifier la structure des polymères.

Enfin dans notre cas, les modèles bisbenzimidazoles sulfonés seront utilisés pour étudier la stabilité en présence d'eau et en milieu oxydant des PBI sulfonés.

III-1 Synthèse en 2 étapes

Cette voie de synthèse s'inspire des travaux réalisés par Rusanov et ses collaborateurs² sur la préparation de poly(N-phenylimidazoles) à partir de bis-orthodiamines et de chlorures d'acide. On observe dans un premier temps la réaction du chlorure d'acide avec l'amine primaire pour donner un premier composé isolable amino-amide. Dans des conditions adéquates, cet amino-amide peut se cycliser pour former le benzimidazole souhaité.

La mise au point de cette méthode de synthèse a été effectuée initialement sur la bis-orthodiamine non-sulfonée BAPAPS.

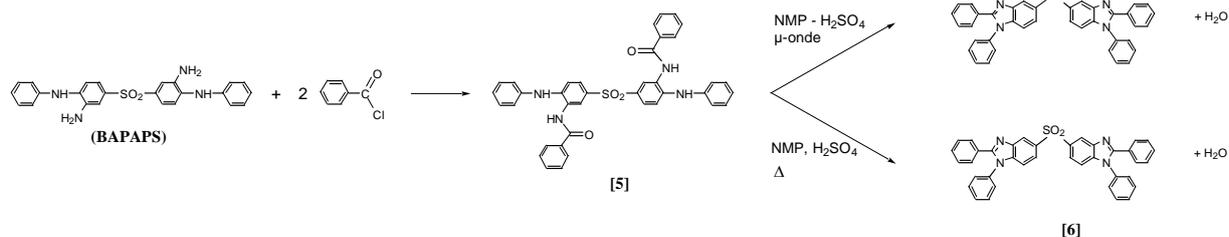


Figure 14 : Synthèse du modèle bis-benzimidazole en 2 étapes

Les 2 méthodes de cyclisation présentées Figure 14 ont été envisagées.

III-1-1 Synthèse du composé amino-amide [5]

Compte tenu de la nature différente des fonctions amines du monomère BAPAPS, à savoir primaire et secondaire, on peut considérer que le chlorure d'acide réagisse de façon sélective avec la plus réactive.

En maintenant le milieu réactionnel à froid (-5°C) pendant l'addition du chlorure d'acide benzoïque, la réaction ne devrait concerner que les amines les plus réactives du monomère BAPAPS, soit les amines primaires, comme représenté sur la Figure 14. La caractérisation par RMN ¹H et ¹³C met en évidence que le produit majoritairement formé est bien l' amino-amide [5] recherché. Cependant, on note l'existence de quelques pics sur le spectre ¹³C de la Figure 15, comme par exemple la présence d'un second pic amide qui s'explique par la réaction du chlorure d'acide sur l'amine secondaire. Malgré la différence de réactivité en faveur de l'amine primaire, en fin de réaction la probabilité que le chlorure d'acide réagisse sur une amine secondaire augmente considérablement compte tenu de la faible concentration en amine primaire.

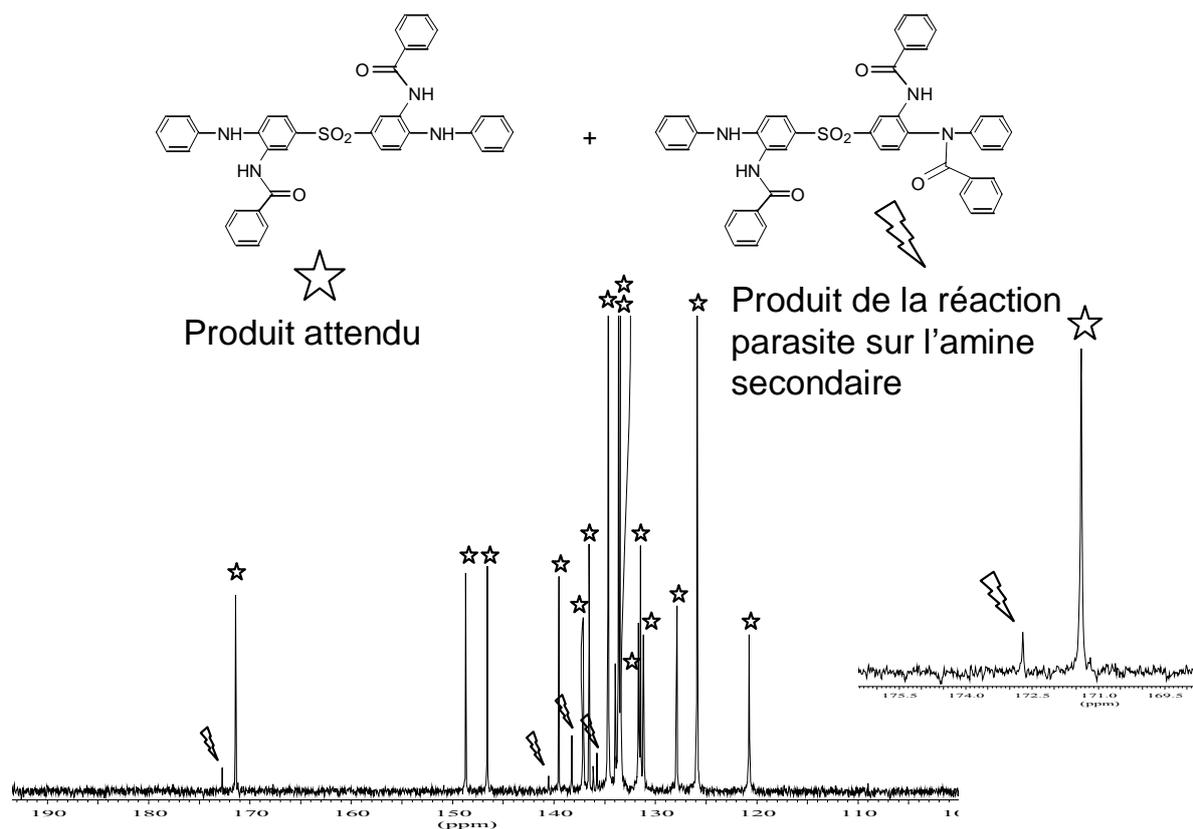


Figure 15 : Mise en évidence par RMN ^{13}C de la réaction du chlorure d'acide sur l'amine secondaire

III-1-2 Synthèse du modèle bis (1, 2-diphényl-5-benzimidazole)sulfone [6]

Une fois séparé du produit secondaire, le composé [5] est cyclisé en benzimidazole par les 2 méthodes présentées Figure 14. Cette cyclisation a été réalisée par un traitement thermique en solution et en présence de H_2SO_4 , ou par un traitement micro-onde de la même solution. L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur, ce que nous avons mis en évidence à partir d'une étude cinétique. L'effet positif des micro-ondes a également été observé en ce qui concerne la vitesse de réaction. En effet, pour des conditions de concentration en réactifs et catalyseur identiques, la cyclisation complète du composé amino-amide [5] en benzimidazole est effective après 15min avec une puissance d'irradiation de 400W alors que 8h à 150°C sont nécessaires par voie thermique. Ce premier composé modèle a pu être isolé et analysé par RMN. Sur le spectre ^{13}C on

observe bien la disparition du pic amide de 171 ppm et l'apparition d'un pic vers 155 ppm (Figure 16) caractéristique du carbone lié aux deux azotes du cycle benzimidazole.

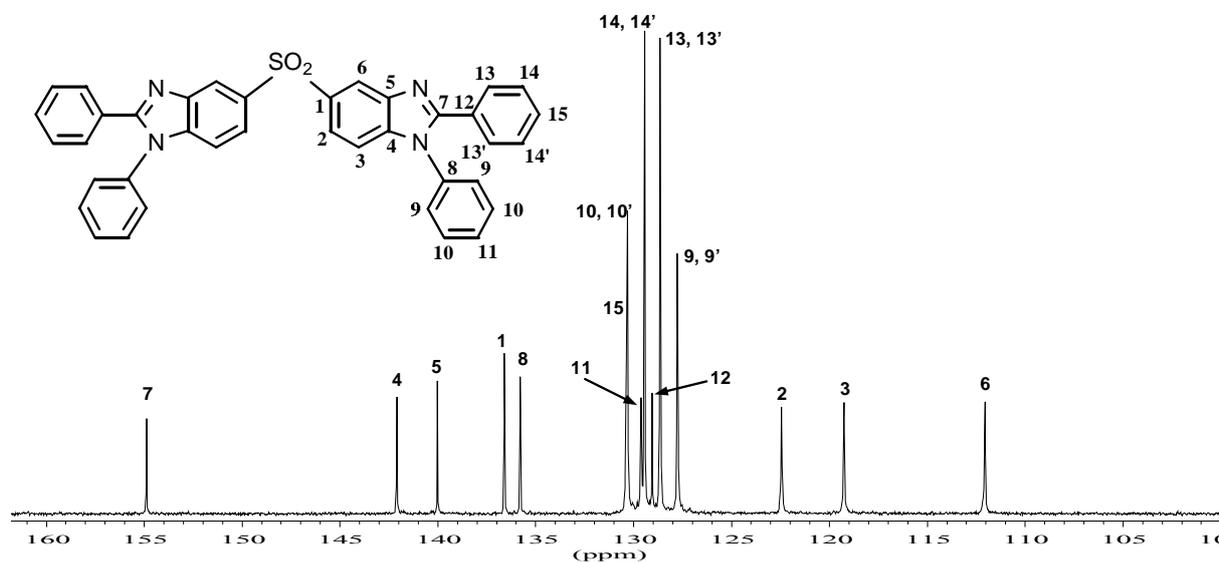


Figure 16 : Spectre RMN ^{13}C du modèle [6]

Bien que cette voie de synthèse ait conduit au modèle souhaité, elle n'a pas été utilisée pour la préparation des polymères car nous ne disposons d'aucune certitude quant à la transformation en benzimidazole du composé issu de la réaction mineure de la première étape. En outre cette réaction mineure conduit à une perturbation de la stoechiométrie qui de toute évidence empêcherait l'obtention de polymères de hautes masses.

III-2 Synthèse en une étape

Cette deuxième voie de synthèse retenue implique l'utilisation d'un milieu acide fort comme milieu de condensation. Ce milieu peut-être l'acide polyphosphorique (PPA), un solvant très visqueux obtenu par mélange de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) et d'acide phosphorique. C'est un solvant déshydratant et favorable aux réactions de cyclisation entraînant la formation d'eau comme sous-produit. Il est également connu pour favoriser les réactions

d'acylations de type Friedel-Crafts. Un autre milieu réactionnel tout aussi efficace a été développé par Eaton³ dans les années 70. Il s'agit d'un mélange de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) et d'acide méthanesulfonique (CH_3SO_3H) appelé réactif d'Eaton et dont les propriétés sont proches de celles de l'acide polyphosphorique mais avec une viscosité bien moindre.

Dans ces milieux acides forts, les cycles benzimidazoles sont formés en une seule et même étape par condensation d'un acide carboxylique sur une orthodiamine aromatique.

III-2-1 Synthèse du modèle bis (1, 2-diphényl-5-benzimidazole)sulfone [6]

Cette synthèse met en jeu le monomère bis-orthodiamine non-sulfoné BAPAPS et un diacide carboxylique monofonctionnel : l'acide benzoïque, comme illustré Figure 17.

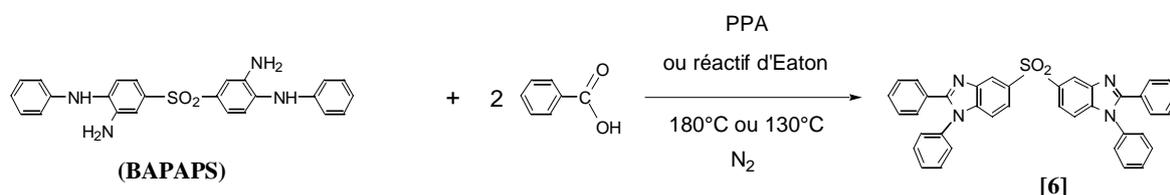


Figure 17 : Synthèse du modèle [6] en milieu acide fort

Des essais à différentes températures ont été menés avec ces deux mélanges acides cyclisant. Contrairement à la synthèse en deux étapes, il n'a pas été possible d'isoler uniquement le composé bis-benzimidazole [6] désiré. Cette observation est apparue d'autant plus surprenante que l'utilisation de tels solvants est courante pour la préparation de polybenzimidazoles.

Pour tenter de comprendre comment les réactifs utilisés réagissent dans ce milieu réactionnel, la caractérisation du produit brut isolé a été effectuée par RMN ^{13}C et 1H . Sur le spectre RMN ^{13}C présenté Figure 18, on remarque clairement la présence d'un pic vers 192 ppm, caractéristique d'une fonction carbonyle. Par ailleurs, sur le spectre proton, on constate vers 5 ppm la présence de pics qui, compte tenu de la nature chimique des molécules, peuvent

correspondre à des protons d'une fonction amine. En sachant que ces deux mélanges acides sont également utilisés pour des réactions de Friedel-Crafts, ces deux observations vont dans le sens d'une réaction parasite de l'acide carboxylique, qui ne réagit pas uniquement avec les diamines en formant le cycle benzimidazole, mais conduit par une réaction d'acylation à la formation d'une liaison cétone sur le groupement aminophényl.

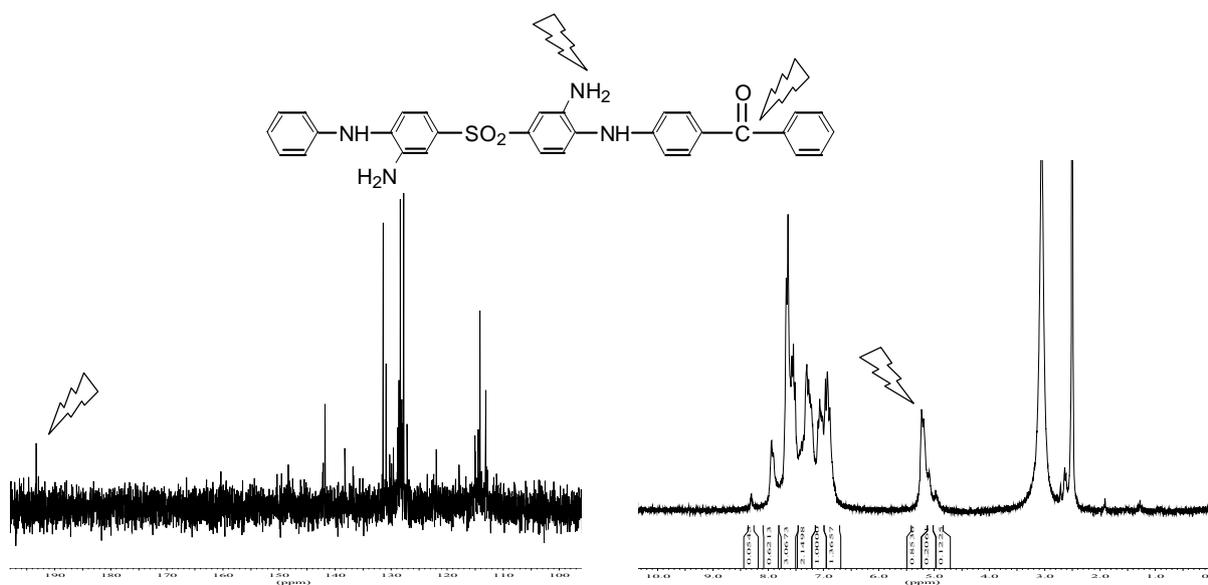


Figure 18 : Spectres RMN ^{13}C et ^1H des produits obtenus en fin de réaction et structure probable d'un composé parasite

Pour confirmer cette hypothèse une réaction test a été effectuée entre l'aniline et l'acide benzoïque. Ces deux composés ont été placés dans les conditions décrites précédemment. Assez rapidement, on a pu détecter dans le milieu réactionnel des nouveaux composés qui correspondent effectivement à l'acylation en ortho et en para de l'aniline (Figure 19).

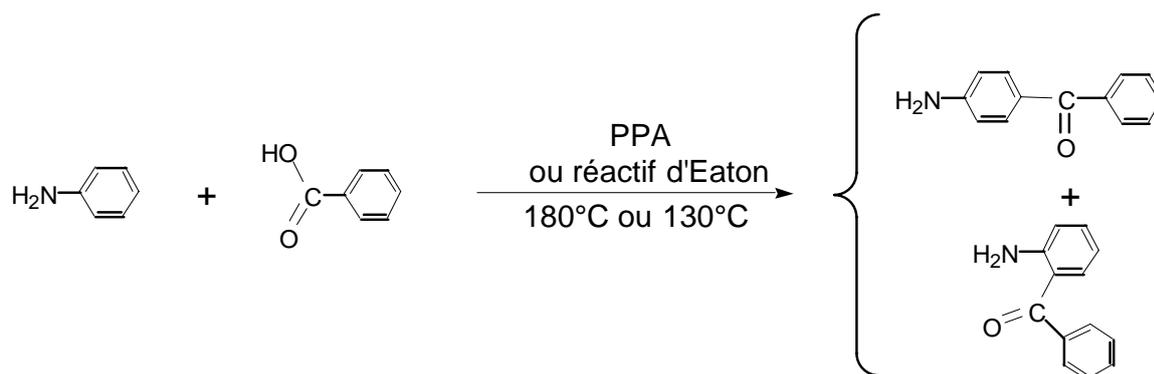


Figure 19 : Réaction modèle en milieu acide entre l'aniline et l'acide benzoïque

III-2-2 Synthèse des modèles bis [2-phenyl-1-(4-sulfophenyl)-5-benzimidazole]sulfone [7] et du bis [2-phenyl-1-(3-sulfophenyl)-5-benzimidazole]sulfone [8]

La condensation des deux bis-orthodiamines sulfonées avec l'acide benzoïque est réalisée dans l'acide polyphosphorique ou le réactif d'Eaton. Les structures attendues des composés modèles bis-benzimidazoles dans ces conditions de synthèse sont celles indiquées Figure 20.

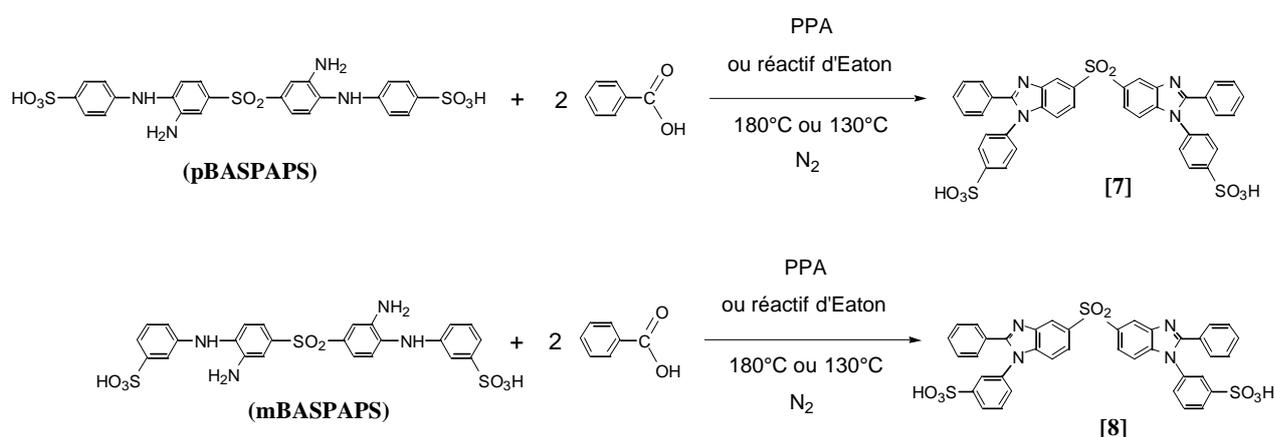


Figure 20 : Schéma de synthèse des composés modèles sulfonés [7] et [8]

Là encore, la synthèse du composé modèle [7] à partir de la bis-orthodiamine pBASPAPS ne s'est pas déroulée correctement. En fin de réaction, on obtient en effet un mélange de composés difficilement séparables contenant notamment des produits laissant apparaître des motifs carbonyles.

En revanche, il a été possible de réaliser la synthèse du composé modèle [8] à partir de la bis-orthodiamine mBASPAPS. On obtient le composé désiré sans aucun produit secondaire. Le spectre RMN ^{13}C présentée Figure 21 atteste de l'identité de notre composé. Aucun pic au-delà de 160 ppm n'apparaît, mais on observe bien celui à 155 ppm caractéristique du carbone lié aux deux azotes du cycle benzimidazole.

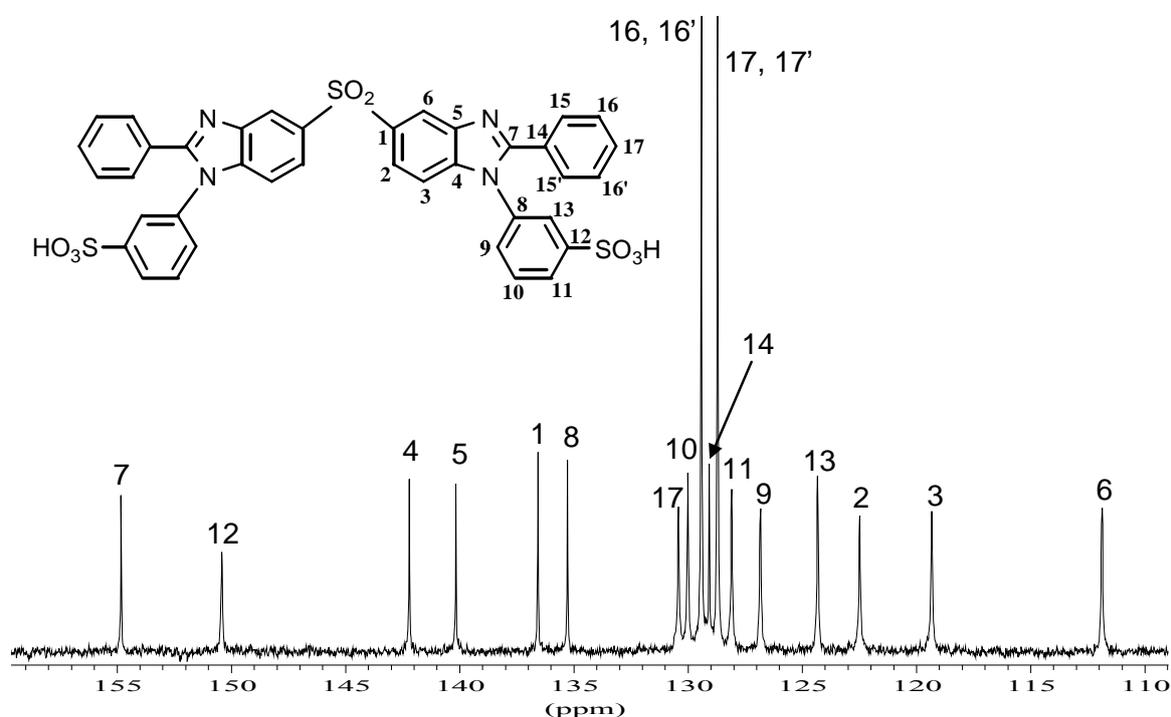


Figure 21 : Spectre RMN ^{13}C du composé modèle [8]

La différence de réactivité de ces deux monomères ; notamment en ce qui concerne la réaction parasite d'acylation, est probablement associée aux effets électroniques des substituants. En effet, on parle de réaction d'acylation favorisée quand le noyau aromatique possède une densité électronique forte, et peu voire pas favorable dans le cas d'une faible densité électronique. Ainsi la présence d'un groupement électro-donneur sur le noyau aromatique tel que NH aura un effet favorable alors qu'un groupement électro-attracteur tel que SO_3H aura un effet contraire. En fait dans le cas présent, la combinaison de ces deux

effets opposés doit probablement conditionner la sensibilité des différents C du cycle aromatique à subir cette réaction d'acylation. Sur la Figure 22, on note que lorsque les deux substituants sont en méta l'un par rapport à l'autre, leurs effets s'annulent complètement. A chaque position, l'augmentation de la densité électronique due au groupement NH est réduite par l'effet electro-attracteur du groupe SO₃H. Sur le composé mBASPAPS, aucune position n'est globalement activée vis-à-vis de l'acylation parasite. Au contraire, lorsque les deux substituants sont en ortho l'un par rapport à l'autre (comme c'est le cas pour pBASPAPS) l'effet de compensation ne joue pas et de fait les positions 2 et 6 ont toujours une densité électronique assez forte, et donc sont potentiellement favorables à cette réaction secondaire.

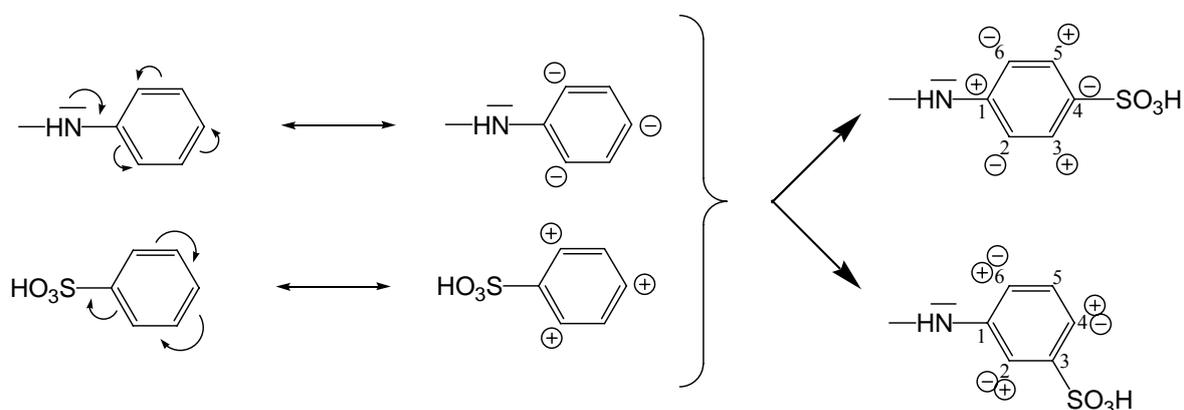


Figure 22 : Effet des substituants et de leur position sur les densités électroniques d'un noyau aromatique

En termes de pureté et de rendement, aucune différence notable n'a pu être observée entre les synthèses réalisées dans l'acide polyphosphorique ou le réactif d'Eaton. Les seules différences sont relevées au niveau des conditions de synthèse, à savoir la température, respectivement 180 et 130°C, et la viscosité plus faible pour le réactif d'Eaton. Pour ces deux raisons, le réactif d'Eaton a été retenu comme solvant de synthèse, pas seulement pour les composés modèles mais aussi pour les polymères.

III-2-3 Synthèse des composés modèles à partir des monomères commerciaux

Etant données les difficultés rencontrées pour la synthèse des composés modèles N-arylbenzimidazole non-sulfonés, il paraissait illusoire d'obtenir des polybenzimidazoles avec des taux de sulfonation variables en copolymérisant les monomères bis-orthodiamines sulfonées en présence du co-monomère bis-orthodiamine non-sulfonée présenté dans le paragraphe II-2. Par voie de conséquence, nous avons envisagé d'utiliser une tétramine aromatique dont la structure ne permet pas son implication dans la réaction secondaire évoquée. Il s'agit du bis-3,4-diaminophenylsulfone (BDAPS), produit commercial dont la structure est présentée Figure 23.

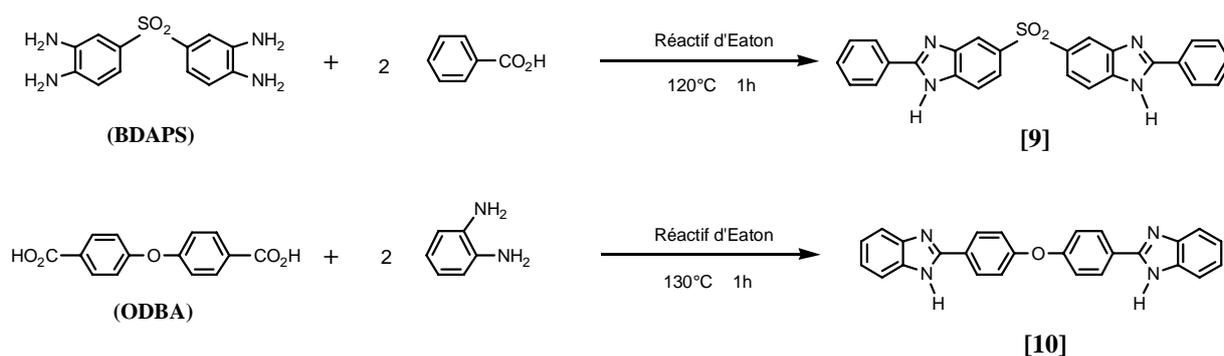


Figure 23 : Schéma de synthèse du 2,2'-diphenyl-5,5'-sulfonyldibenzimidazole [9] et du 4,4'-(2-benzimidazole)diphenyléther [10]

Pour prouver la bonne réactivité de ce monomère, un composé modèle a été synthétisé par réaction avec l'acide benzoïque dans le réactif d'Eaton. De même, nous avons synthétisé une molécule modèle à partir de l'acide 4,4'-oxydibenzoïque (ODBA) retenu et du 1,2-diaminobenzène. Les analyses RMN ^{13}C (Figure 24) et ^1H confirment que le schéma réactionnel suivi conduit bien aux deux molécules modèles attendues.

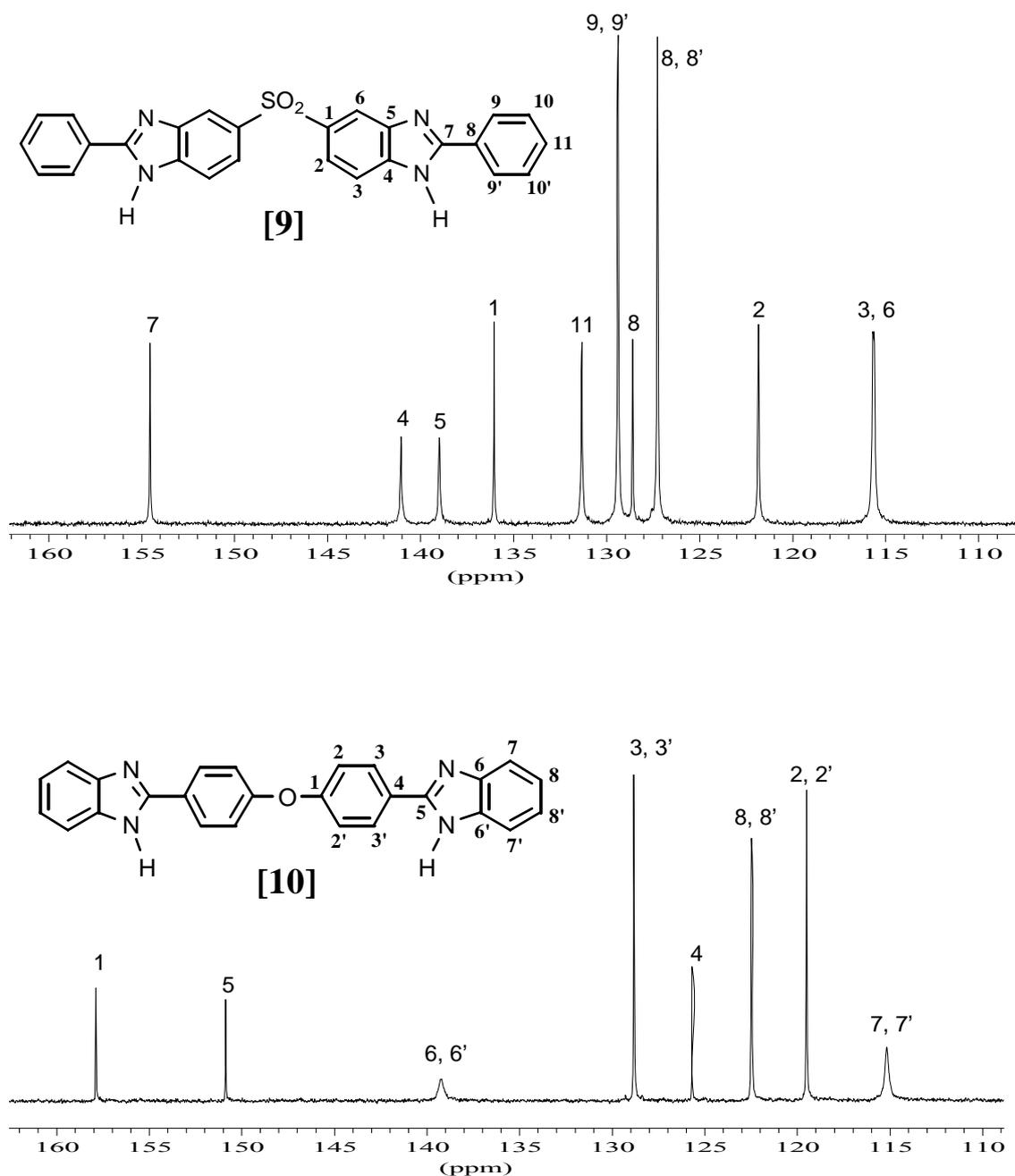


Figure 24 : Structures et spectres RMN ^{13}C des composés modèles [9] et [10]

Il est intéressant de remarquer que sur le spectre du modèle [10], les carbones 6, 6' et 7, 7' présentent les mêmes déplacements chimiques, en donnant des pics très élargis. Ce phénomène, présenté Figure 25, s'explique par la présence d'un équilibre entre deux isomères⁴. Il en est de même pour le modèle [9], pour lequel les pics correspondant aux carbones 4 et 5 sont élargis et les carbones 6 et 3 ont le même déplacement chimique. Quand l'hydrogène de

l'azote du cycle benzimidazole est substitué par un autre groupement, comme c'est le cas par exemple du composé modèle [8], cette isomérisation n'est plus possible.

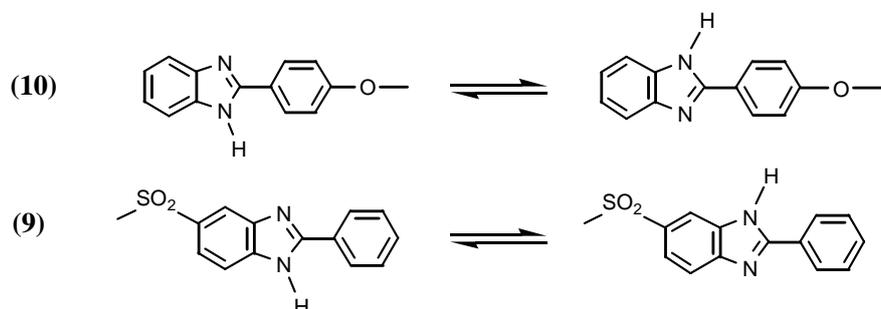


Figure 25 : Détail de l'équilibre entre les 2 isomères des composés modèles [9] et [10]

III-2-4 Synthèse du composé modèle à partir du diacide sulfoné SODBA

Dans les mêmes conditions, on fait réagir le monomère diacide sulfoné SODBA avec l'1,2-diaminobenzène pour synthétiser le modèle [11] 2,2'-disulfo-4,4'-bis(2-benzimidazole)-diphényl'éther correspondant (Figure 26). Après réaction dans le réactif d'Eaton, le milieu réactionnel est précipité dans l'eau. La poudre obtenue est tellement fine qu'elle ne peut être extraite de la phase aqueuse que par centrifugation. Le lavage à l'eau de la poudre recueillie se fait également par centrifugation. Le rendement de 66% obtenu finalement n'est pas le reflet d'une mauvaise réactivité mais plutôt celui d'une récupération difficile du produit après purification.

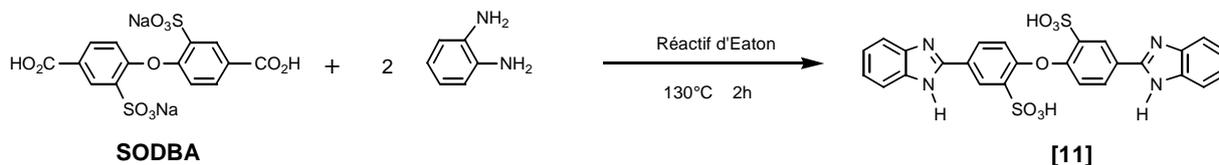


Figure 26 : Synthèse du 2,2'-disulfo-4,4'-bis(2-benzimidazole)-diphényl'éther

Comme ce composé modèle n'est pas soluble dans le DMSO sous sa forme acide, sa caractérisation RMN a été réalisée sous sa forme salifiée, et plus précisément sous la forme sulfonate de triéthylammonium.

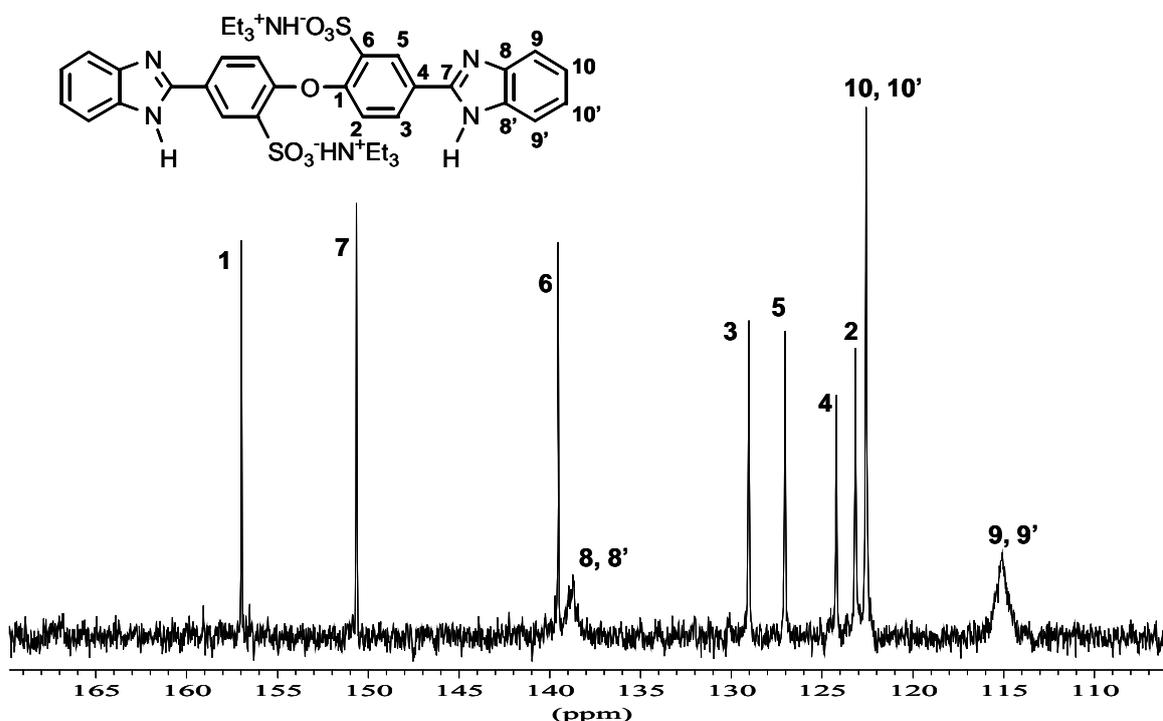


Figure 27 : Spectre RMN ^{13}C du composé modèle [11]

On retrouve sur le spectre ^{13}C présenté Figure 27 un pic à 151ppm caractéristique du cycle benzimidazole. Aucun pic pouvant correspondre à une cétone n'apparaît, preuve que la réaction parasite d'acylation de Friedel-Crafts ne survient pas. On remarque également l'absence de pic caractéristique d'un composé carbonyle, confirmant que la cyclisation en benzimidazole est totale.

Comme sur les modèles [9] et [10], on remarque que les carbones 8 et 8' possèdent exactement le même déplacement chimique, de même que les carbones 9 et 9'. Les pics correspondants ont tous deux une forme élargie. Ce comportement s'explique également par l'équilibre entre les deux isomères représentés sur la Figure 28.

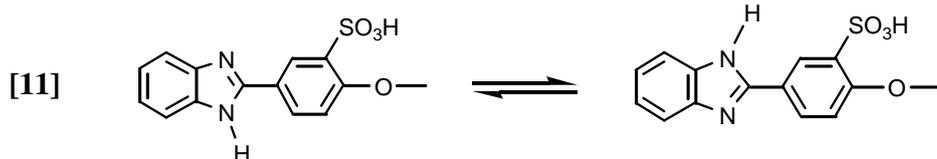


Figure 28 : Détail de l'équilibre entre les 2 isomères du composé modèle [11]

III-3 Conclusion

Cette étude de la synthèse de composés modèles a pu mettre en lumière certains problèmes liés aux conditions de préparation des benzimidazoles, et à la réactivité des monomères préparés. On a ainsi constaté qu'il serait très difficile d'obtenir des PBI de hautes masses à partir de nos bis-orthodiamines via la synthèse d'un précurseur amino-amide et de sa cyclisation sous micro-onde, mais que ce procédé pourrait être utilisé pour la préparation de molécules modèles ou d'oligomères.

Nous avons montré que sur les trois tétramines préparées, seule la tétramine sulfonée mBASPAPS est à même de donner des PBI de hautes masses molaires par une réaction de polymérisation en milieu acide fort. Le co-monomère bis-orthodiamine BDAPS présente lui aussi une très bonne réactivité avec les acides carboxyliques dans le réactif d'Eaton. Par ailleurs, on observe que le diacide carboxylique ODBA est également compatible avec la polymérisation envisagée. C'est donc à partir de ces trois monomères et avec le réactif d'Eaton comme milieu réactionnel qu'une première série de sPBI et des membranes correspondantes ont été réalisées.

Alors que Einsla et al. avaient utilisé le nouveau monomère diacide sulfoné SODBA pour la synthèse de polybenzoxazoles sulfonés, nous avons démontré qu'il est également adapté à la synthèse de polybenzimidazoles sulfonés dans le réactif d'Eaton. Une deuxième série de sPBI a donc été synthétisée à partir du SODBA avec l'ODBA comme co-monomère et la BDAPS comme bis-orthodiamine non-sulfonée.

Enfin, une troisième série de polymères synthétisés à partir des deux monomères sulfonés mBASPAPS et SODBA a été envisagée.

IV Synthèse et caractérisation des copolymères

L'étude des molécules modèles a démontré la faisabilité d'une synthèse de PBI sulfoné par polycondensation de la bis-orthodiamine sulfonée mBASPAPS ou du diacide carboxylique sulfoné SODBA. A partir des données expérimentales obtenues avec les différents modèles, la préparation de polymères présentant des architectures macromoléculaires différentes ainsi que des taux de sulfonation variables a été abordée.

IV-1 Synthèse des copolymères statistiques

Le terme de copolymère statistique est utilisé pour désigner la structure macromoléculaire dans laquelle on a une répartition statistique des différents motifs de répétition. Cette structure s'obtient généralement par la polymérisation simultanée de tous les monomères.

IV-1-1 sPBI à partir de la bis-orthodiamine sulfonée mBASPAPS

Cette série de polymères portera dans la suite de ce manuscrit l'acronyme sPBI. Pour désigner un polymère particulier, cet acronyme sera complété par un chiffre qui correspond à son taux de sulfonation et par une abréviation, le cas échéant, pour identifier sa structure. Par exemple le polymère sPBI50stat correspond au sPBI ayant un taux de sulfonation de 50% et une répartition statistique des motifs de répétition sulfonés dans la chaîne macromoléculaire.

En ajustant le rapport stoechiométrique entre le monomère bis-orthodiamine sulfonée (mBASPAPS) et celui bis-orthodiamine non-sulfonée (BDAPS), il est possible de contrôler le taux de sulfonation ($\tau_{\text{SO}_3\text{H}}$) du sPBI final, et donc sa CEI. Ce taux de sulfonation se calcule en faisant le rapport de la quantité de bis-orthodiamine sulfonée sur la quantité totale de bis-

orthodiamines. Il correspond également à la quantité moyenne de groupements acides sulfoniques par groupement benzimidazole. A partir de ce taux de sulfonation et des masses molaires de chacun des motifs, on peut calculer la CEI du polymère selon la relation suivante :

$$CEI(\text{meq/g}) = \frac{2 \times \tau_{SO_3H}}{\tau_{SO_3H} \times M_{\text{motif sulfoné}} + (100 - \tau_{SO_3H}) \times M_{\text{motif nonsulfoné}}} \times 1000$$

avec τ_{SO_3H} le taux de sulfonation exprimé en %

$M_{\text{motif sulfoné}} = 776.8 \text{ g/mol}$ la masse molaire du motif de répétition sulfoné

$M_{\text{motif non-sulfoné}} = 464.5 \text{ g/mol}$ la masse molaire du motif de répétition non-sulfoné

Tableau 1 : Composition des sPBI statistiques préparés

Acronyme	Structure	%		τ_{SO_3H} théo	CEI théo (meq/g)
		mBASPAPS	BDAPS		
nsPBI	homopolymère	0	100	0	0
sPBI50stat	statistique	50	50	50	1.61
sPBI75stat	statistique	75	25	75	2.15
sPBI90stat	statistique	90	10	90	2.41
sPBI100	homopolymère	100	0	100	2.57

Cinq compositions différentes ont été envisagées pour obtenir des polymères avec un taux de sulfonation variant de 0 à 100% (Tableau 1). Toutes les polymérisations ont été conduites dans le réactif d'Eaton pour les raisons mentionnées précédemment (température de réaction et viscosité plus faibles), mais aussi parce que son élimination est plus aisée en fin de réaction. En effet, alors que le traitement d'un polymère synthétisé dans le PPA fait appel à l'hydrolyse lente du pentoxyde de phosphore et nécessite de longs et fastidieux lavages à la soude et à l'eau, la récupération d'un polymère préparé dans le réactif d'Eaton se fait simplement par précipitation et lavages dans l'eau.

Typiquement, la réaction de copolymérisation se fait comme indiqué Figure 29, à partir d'un mélange des trois monomères, sous atmosphère inerte

(circulation de N_2) pour éviter l'oxydation des bis-orthodiamines. La température de réaction est de $130^\circ C$. Après 4 heures à cette température et en prenant soin de diluer le milieu réactionnel au fur et à mesure de l'augmentation de sa viscosité, la réaction est considérée comme complète. Comme l'ensemble des réactifs est mis en réaction simultanément, on peut considérer que les sPBI obtenus présentent une répartition aléatoire des fonctions sulfoniques le long de la chaîne. On obtient en fin de réaction le polymère attendu avec un rendement compris entre 94 et 98%. Le nsPBI se présente sous la forme de fibres blanches, alors que les autres sPBI sont sous forme d'une poudre grise.

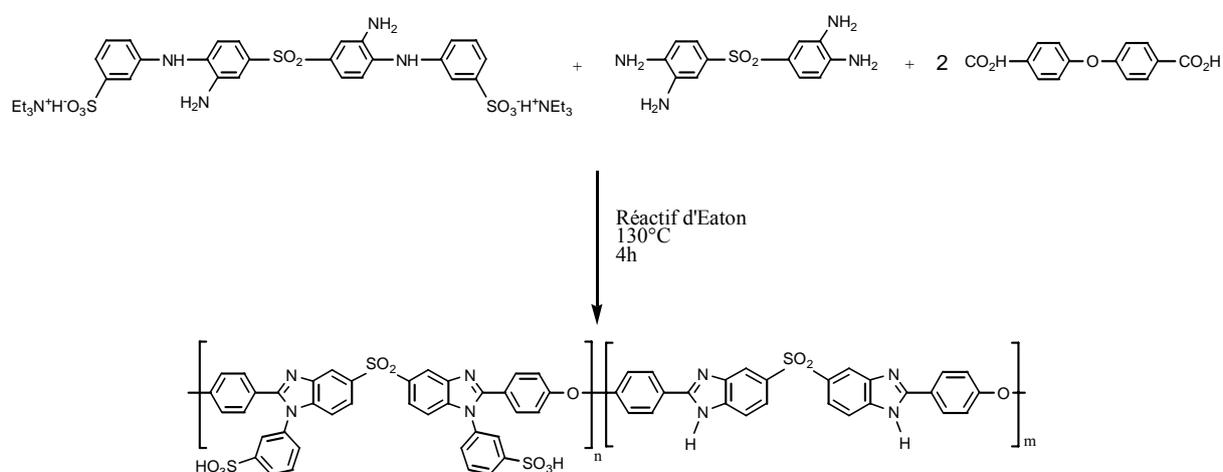


Figure 29 : Synthèse des sPBI statistiques

IV-1-2 @sPBI à partir du diacide sulfoné SODBA

Pour différencier cette série de PBI sulfonés de la précédente, ces polymères sont indentifiés par l'acronyme @sPBI. De la même façon l'acronyme de chacun des polymères de cette série est complété par son taux de sulfonation et sa structure macromoléculaire.

Tableau 2 : Composition des @sPBI statistiques préparés

Acronyme	Structure	% SODBA	% ODBA	$\tau_{\text{SO}_3\text{H}}$ théo	CEI théo (meq/g)
nsPBI	homopolymère	0	100	0	0
@sPBI50stat	statistique	50	50	50	1.84
@sPBI75stat	statistique	75	25	75	2.57
@sPBI90stat	statistique	90	10	90	2.96
@sPBI100	homopolymère	100	0	100	3.20

La synthèse est réalisée en une étape comme indiqué sur la Figure 30. Les trois monomères sont dissous dans le réactif d'Eaton, puis le mélange est maintenu 14 heures à 130°C et dilué au fur et à mesure de l'augmentation de sa viscosité. On obtient en fin de réaction une solution visqueuse jaune très clair. La précipitation du milieu réactionnel dans l'eau conduit à la formation de fibres blanches. Cet aspect des @sPBI obtenus est le même quel que soit le taux de sulfonation.

Pour faciliter le lavage du polymère, la pelote de fibres blanches est broyée et la poudre obtenue est lavée trois fois à l'eau bouillante. On obtient, après purification, des rendements de l'ordre de 95%.

IV-1-3 sPBI * et @sPBI * à partir des deux monomères sulfonés mBASPAPS et SODBA

Dans le but d'obtenir des PBI de taux de sulfonation supérieurs aux précédents, nous avons réalisé cette fois des copolymérisations statistiques impliquant les deux monomères sulfonés. Si on considère que 100% de sulfonation correspond à la totalité des unités de répétition sulfonées avec deux fonctions SO_3H par unité (comme pour les séries précédentes), on a alors dans le cas présent accès à des taux de sulfonation allant de 100 à 200%.

On peut distinguer, dans cette série, deux sous-groupes de polymères. Le premier peut être considéré comme la suite des sPBI du paragraphe IV-1-1 en allant vers des taux de sulfonation croissants. Ce premier sous-groupe, représenté Figure 31, correspond aux polymères synthétisés à partir de la bis-orthodiamine sulfonée mBASPAPS, et des diacides carboxyliques ODBA et SODBA. On note ces polymères sPBI100, sPBI105 ... selon leur taux de sulfonation, et on désigne par sPBI* l'ensemble des sPBIX pour lesquels $X > 100$.

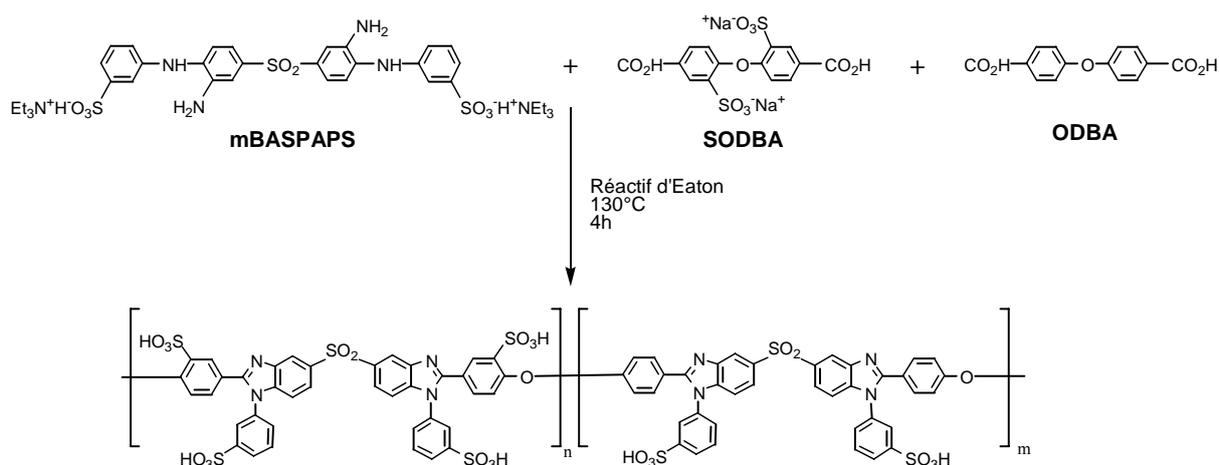


Figure 31 : Synthèse des sPBI *

Le deuxième sous-groupe, représenté Figure 32, correspond aux polymères obtenus en faisant réagir le diacide sulfoné SODBA avec les monomères bis-orthodiamine sulfonée mBASPAPS et non sulfonée BDAPS. On note ces polymères @sPBI100, 105 ... selon leur taux de sulfonation et on désigne par @sPBI* l'ensemble des @sPBIX pour lesquels $X > 100$.

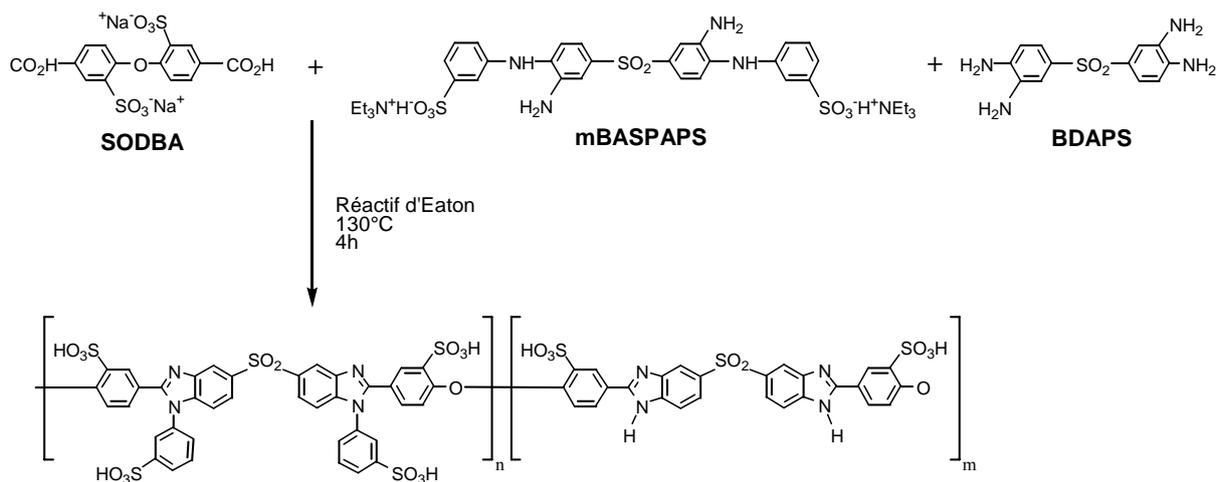


Figure 32 : Synthèse des @sPBI *

Le protocole utilisé pour ces synthèses est le même que celui présenté dans les paragraphes précédents. Après traitement de la réaction, les polymères sont obtenus sous forme d'une poudre grise. Les compositions générales de ces PBI sont résumées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Composition des sPBI synthétisés

Acronyme	% mBASPAPS	% BDAPS	% SODBA	% ODBA	$\tau_{\text{SO}_3\text{H}}$ théo	CEI théo (meq/g)
<i>sPBI100[†]</i>	100	0	0	100	100	2,57
sPBI105	100	0	5	95	105	2,68
sPBI110	100	0	10	90	110	2,77
sPBI115	100	0	15	85	115	2,87
sPBI120	100	0	20	80	120	2,97
sPBI125	100	0	25	75	125	3,06
sPBI133	100	0	33	67	133	3,21
sPBI150	100	0	50	50	150	3,50
sPBI200	100	0	100	0	200	4,27
<i>@sPBI100[†]</i>	0	100	100	0	100	3,2
@sPBI105	5	95	100	0	105	3,28
@sPBI110	10	90	100	0	110	3,35

Acronyme	% mBASPAPS	% BDAPS	% SODBA	% ODBA	$\tau_{\text{SO}_3\text{H}}$ théo	CEI théo (meq/g)
@sPBI115	15	85	100	0	115	3,43
@sPBI120	20	80	100	0	120	3,49
@sPBI125	25	75	100	0	125	3,56
@sPBI133	33	67	100	0	133	3,66
@sPBI150	50	50	100	0	150	3,84

[†] polymères déjà présentés dans les deux paragraphes précédents

IV-2 Synthèse des copolymères séquencés

Au cours de ces dernières années, quelques études ont montré l'intérêt que pouvait avoir une approche copolymères séquencés pour l'amélioration des propriétés de conduction protonique de membranes ionomères⁵. En effet, en jouant sur la taille des séquences hydrophiles / hydrophobes, la morphologie des membranes, et par conséquent leurs propriétés, peuvent être modifiées. Pour parvenir à une telle structure, une polymérisation par polycondensation en deux étapes est réalisée.

S'agissant des copolymères sPBI* et @sPBI* présentés au chapitre précédent, comme ceux-ci ne présentent pas de motif non-sulfoné, la synthèse de copolymères séquencés ne peut pas s'envisager. En revanche, la synthèse des copolymères séquencés a pu être réalisée avec les sPBI et @sPBI.

IV-2-1 sPBI séquencés

Pour mettre en évidence une quelconque influence du caractère séquencé des sPBI sur les propriétés de la membrane, il était alors nécessaire de disposer, pour un taux de sulfonation donné, de sPBI ayant des longueurs de séquences variables. Pour la préparation des ces sPBI, les tailles de 5 et 10 motifs de répétition ont été choisies pour les séquences sulfonées.

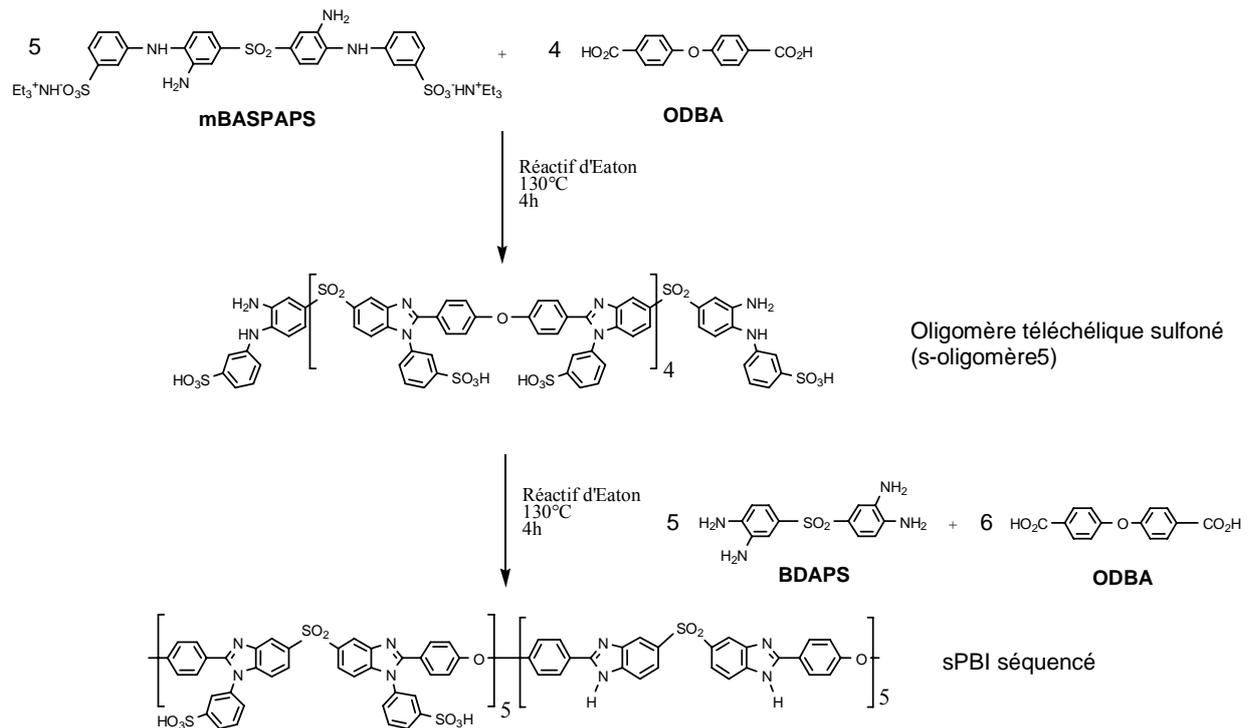


Figure 33 : Synthèse du sPBI 50seq5

La synthèse de ces sPBI séquencés se fait en deux étapes. Dans une première étape, on fait réagir la bis-orthodiamine sulfonée mBASPAPS avec le monomère diacide dans des conditions de stoechiométrie telles que les oligomères PBI sulfonés soient terminés par des fonctions amines. Dans un second temps, l'assemblage de ces oligomères téléchéliques s'opère en les polycondensant avec le co-monomère bis-orthodiamine non-sulfonée et le reste de diacide carboxylique pour donner le sPBI séquencé (Figure 33). La longueur moyenne des séquences sulfonées est contrôlée par la quantité de mBASPAPS mise en excès, qui se calcule avec la formule suivante :

$$N_{\text{motifs sulfonés par séquence}} = \frac{n_{\text{BASPAPS}}}{(n_{\text{BASPAPS}} - n_{\text{ODPA}})}$$

Les quatre sPBI séquencés préparés par cette méthode sont décrits dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Composition et structure des sPBI séquencés

Acronyme	Structure	Nb de motifs sulfonés par séquence	% mBASPAPS	% BDAPS	CEI théo (meq/g)
sPBI50seq5	séquencé	5	50	50	1.61
sPBI50seq10	séquencé	10	50	50	1.61
sPBI75seq5	séquencé	5	75	25	2.15
sPBI75seq10	séquencé	10	75	25	2.15

Etant donné le mode de polymérisation adopté, la longueur de chaque séquence déterminée initialement est une grandeur moyenne.

Pour vérifier que cette synthèse en deux étapes conduit bien à un polymère de type séquencé, les oligomères téléchéliques obtenus lors de la première étape ont été analysés par CES. Les masses molaires déterminées sont ici exprimées en équivalent polystyrène, et sont sans réelle surprise assez éloignées des masses vraies des oligomères. Afin de s'affranchir de ce problème, la molécule modèle [8] formée à partir de la mBASPAPS et de l'acide benzoïque, qui correspond à un atome d'oxygène près au motif de répétition du PBI sulfoné, a été également analysée. Si on part du principe que les erreurs pour le calcul des masses sont du même ordre de grandeur pour les oligomères et le composé modèle [8], alors on peut obtenir une bonne approximation du nombre moyen de motifs dans un oligomère en comparant sa masse équivalent polystyrène avec celle de la molécule modèle.

Tableau 5 : Analyse CES des oligomères sPBI et du modèle sulfoné

Acronyme	N _{moyen théo} de motifs	Mn _{exp} (g/mol)	Mn _{théo} (g/mol)	Mn _{exp} /Mn _{théo}	Mw _{exp} (g/mol)	Ip
s-oligomère5	5	15000	3700	4.0	26800	1.79
s-oligomère10	10	23800	7580	3.1	48200	2.03
modèle [8]	1	2990	760	3.9	3140	1.05

A partir des résultats du Tableau 5, on peut calculer pour chacun des oligomères le nombre moyen d'unités de répétition avec la relation suivante :

$$N_{\text{moyen expérimental de motifs par oligomère}} = M_{n_{\text{oligomère}}} / M_{n_{\text{modèle}}}$$

Pour s-oligomère5, on trouve une valeur $N_{\text{moyen exp}} = 5.0$ ce qui correspond bien à la valeur attendue. Attention cependant à ne pas voir dans ce résultat une corrélation parfaite avec la valeur théorique. En effet, la valeur de 5 prise pour le N_{moyen} théorique de motifs est celle correspondant à la séquence lorsqu'elle est incluse dans le copolymère. En réalité la structure exacte attendue représentée Figure 33 correspond à quatre motifs entiers plus une unité monomère « bis-orthodiamine sulfonée » (mBASPAS).

Pour le second oligomère s-oligomère10, on trouve une valeur du même ordre de grandeur, soit $N_{\text{moyen exp}} = 7.9$ pour $N_{\text{moyen théo}} = 10$. On peut expliquer de deux façons l'écart existant entre les deux valeurs. Premièrement la conversion peut être incomplète, conduisant à des oligomères de tailles inférieures. Deuxièmement, l'hypothèse avancée ci-dessus d'un comportement similaire entre la molécule modèle [8] et les oligomères SPBI peut montrer ses limites quand on a des masses plus élevées. Selon la théorie de Flory sur la distribution des masses molaires en fonction du degré de conversion, l' I_p du polymère croît et tend vers 2 à mesure qu'on va vers une conversion totale (même dans le cas d'une polymérisation non-stoechiométrique). Sachant que l' I_p de s-oligomère10 est estimé à 2.03, la deuxième hypothèse paraît la plus vraisemblable.

Il est important de préciser qu'il s'agit bien d'un nombre moyen de motifs par oligomère, et non d'un nombre exact comme on peut l'avoir dans le cas d'une polymérisation anionique par exemple, ou comme dans le cas de la molécule modèle. On trouve en effet un I_p très proche de 1 pour cette dernière, ce qui est tout à fait normal pour une structure moléculaire. En revanche, celui des oligomères est proche de 2, signe d'un taux de conversion important. Si l'on regarde d'un peu plus près les chromatogrammes de ces oligomères (Figure 34), on constate que ceux-ci ont un profil qui s'apparente plus à celui observé pour des polymères de hautes masses molaires qu'à celui d'un oligomère qui généralement laisse apparaître un ensemble de pics plus ou moins accolés. Cette observation met clairement en évidence la difficulté que l'on rencontre pour

déterminer les masses molaires des polymères aromatiques hétérocycliques, et plus encore lorsque ceux-ci portent des fonctions sulfonées.

A partir de ces résultats, on peut considérer que la méthode de synthèse utilisée permet un contrôle convenable de la longueur des oligomères sulfonés. De fait, on peut raisonnablement penser que les copolymères sPBI préparés en deux étapes distinctes et successives auront un caractère séquencé avec la dimension souhaitée pour les blocs sulfonés.

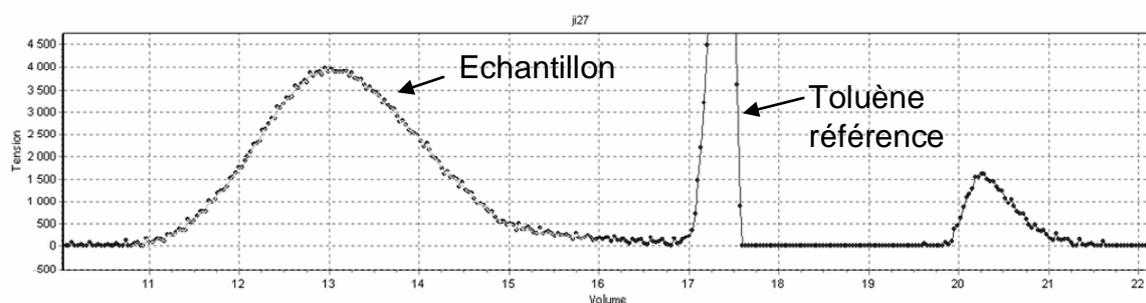


Figure 34 : Chromatogramme de s-oligomère5

IV-2-2 @sPBI séquencés

Le même travail de synthèse a été réalisé sur les @sPBI de taux de sulfonation 50 et 75%.

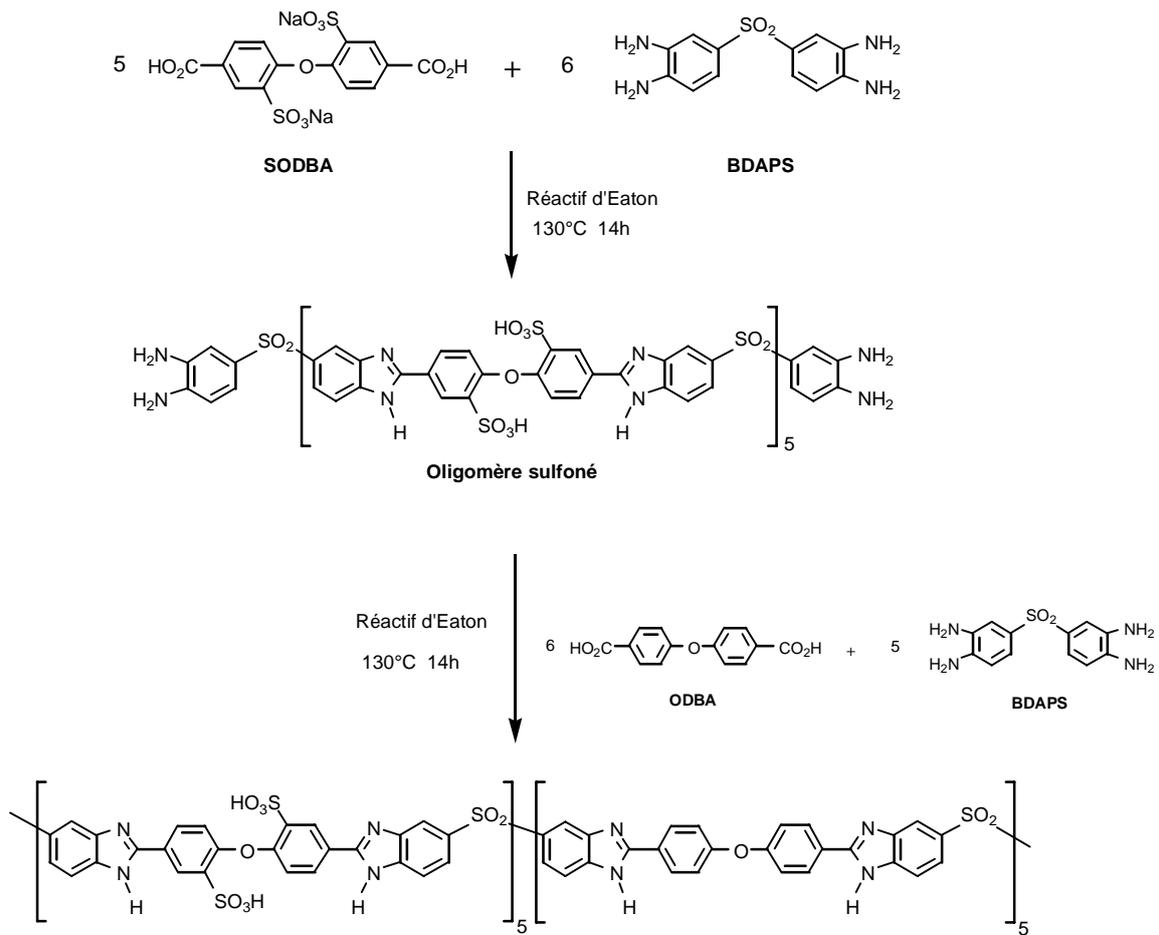


Figure 35 : Synthèse du @sPBI50seq5

Si les oligomères téléchéliques présentés dans le paragraphe précédent ont été synthétisés avec un excès du monomère fonctionnalisé : la bis-orthodiamine mBASPAPS, cette fois c'est le monomère non fonctionnalisé : la bis-orthodiamine BDPAS qui a été utilisée en excès. En effet, les réactions parasites évoquées dans les paragraphes III-2-1 et III-2-2 proviennent des acides carboxyliques, et donc il est judicieux de ne pas utiliser d'excès de diacide sulfoné pour contrôler la longueur des oligomères.

Cet excès de bis-orthodiamine BDAPS permet donc la synthèse d'oligomères sulfonés téléchéliques de longueur moyenne bien définie et possédant des extrémités orthodiamines. Cette longueur moyenne des séquences sulfonées se calcule grâce à la relation suivante :

$$N_{\text{motifs sulfonés par séquence}} = \frac{n_{\text{SODBA}}}{(n_{\text{BDAPS}} - n_{\text{SODBA}})}$$

Ces oligomères, qui sont ensuite mis en réaction avec le diacide non-sulfoné ODBA et le reste de bis-orthodiamine BDAPS, donnent des copolymères séquencés de hautes masses molaires. A titre d'exemple, la synthèse d'un copolymère séquencé possédant en moyenne 5 motifs sulfonés par séquence et un taux de sulfonation de 50% est représentée Figure 35.

Pour chacune des deux compositions concernées par cette synthèse, deux séquences sulfonées différentes sont envisagées contenant, comme pour les copolymères décrits précédemment, en moyenne 5 ou 10 unités de répétition. Ces quatre nouveaux polymères sont décrits dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Composition et structure des @sPBI séquencés

Acronyme	Structure	Nb moyen de motifs sulfonés par séquence	% sODBA	% ODBA	CEI théo (meq/g)
@sPBI50seq5	séquencé	5	50	50	1.84
@sPBI50seq10	séquencé	10	50	50	1.84
@sPBI75seq5	séquencé	5	75	25	2.57
@sPBI75seq10	séquencé	10	75	25	2.57

Là encore, la mesure des masses molaires par CES a été abordée. Cette analyse a été effectuée sur la molécule modèle [11] et les oligomères téléchéliques obtenus.

Tableau 7 : Analyse CES des oligomères @sPBI et du modèle sulfoné

Acronyme	N _{moyen théo} de motifs	Mn _{exp} (g/mol)	Mn _{théo} (g/mol)	Mn _{exp} /Mn _{théo}	Mw _{exp} (g/mol)	Ip
@s-oligomère5	5	7170	3400	2.1	17500	2.44
@s-oligomère10	10	12380	6520	1.9	29350	2.37
modèle [11]	1	1480	562	2.6	1540	1.04

A partir des résultats du Tableau 7, on calcule pour chacun des oligomères :

$$N_{\text{moyen expérimental de motifs par oligomère}} = Mn_{\text{oligomère}} / Mn_{\text{modèle}}$$

Pour @s-oligomère5, on trouve $N_{\text{moyen exp}} = 4.9$ qui est très proche de la valeur de 5 attendue. Pour @s-oligomère10, on trouve une valeur $N_{\text{moyen exp}} = 8.4$ légèrement inférieure à celle attendue. Ces résultats sont similaires à ceux du paragraphe IV-2-1, et attestent également du bon contrôle de la synthèse des @sPBI séquencés.

IV-3 Caractérisations RMN

IV-3-1 sPBI

En utilisant les données RMN obtenues à partir des composés modèles [8], [9] et [10], l'analyse des spectres des sPBI synthétisés a pu être réalisée. Ainsi en RMN ^{13}C , on a pu faire l'attribution complète des pics pour chaque unité de répétition sulfonée et non-sulfonée des polymères, comme représenté Figure 36 et Figure 37.

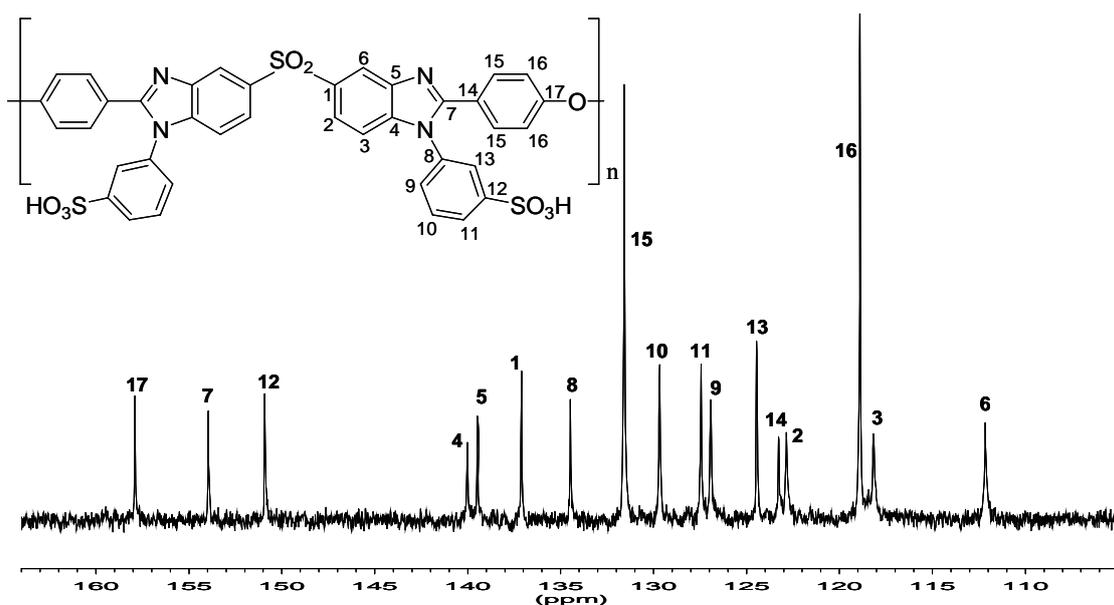


Figure 36 : Spectre RMN ^{13}C de l'homopolymère sPBI 100

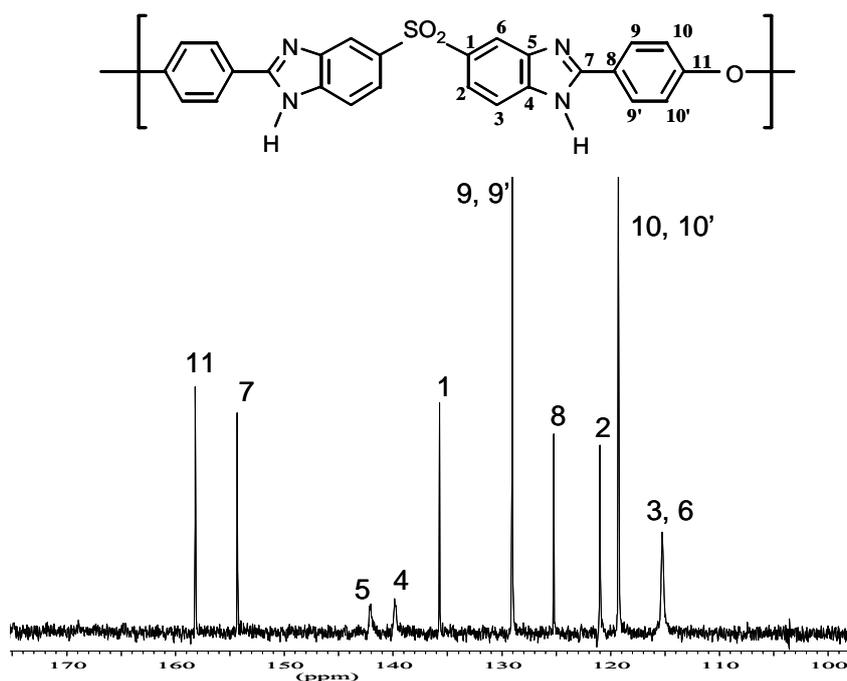


Figure 37 : Spectre RMN ^{13}C de l'homopolymère nsPBI

Plus particulièrement, on note sur ces spectres la présence du pic caractéristique de la structure benzimidazole à 154ppm. Comme sur le spectre du modèle [9], les pics correspondants aux carbones 5 et 4 du nsPBI sont élargis, et les carbones 3 et 6 présentent le même déplacement chimique. La

même isomérisation intervient au niveau du carbone portant le NH du cycle imidazole.

Si les spectres ^{13}C permettent de vérifier qu'il n'y a pas formation de produit secondaire ou de défaut de structure (cyclisation incomplète par exemple), la RMN ^1H permet quant à elle de quantifier la proportion de chaque unité de répétition dans les copolymères. En se basant sur les spectres des homopolymères sPBI100 et nsPBI, on peut constater que trois pics de résonance caractéristiques des unités de répétition de ces polymères apparaissent distinctement dans le spectre des copolymères (Figure 38). En prenant en considération les intégrations relatives des pics notés a, a' et d', on peut donc déterminer le rapport entre les unités sulfonées et non-sulfonées. En effet le pic a correspond à un proton du motif sulfoné et les pics a' et d' correspondent à trois protons du motif non sulfoné. Le pourcentage $\tau_{\text{SO}_3\text{H}}$ de motifs sulfonés dans le copolymère est alors donné par l'équation :

$$\tau_{\text{SO}_3\text{H}} = \frac{(\text{Aire} \cdot a)}{(\text{Aire} \cdot a) + (\text{Aire} \cdot a' d') \div 3} \times 100$$

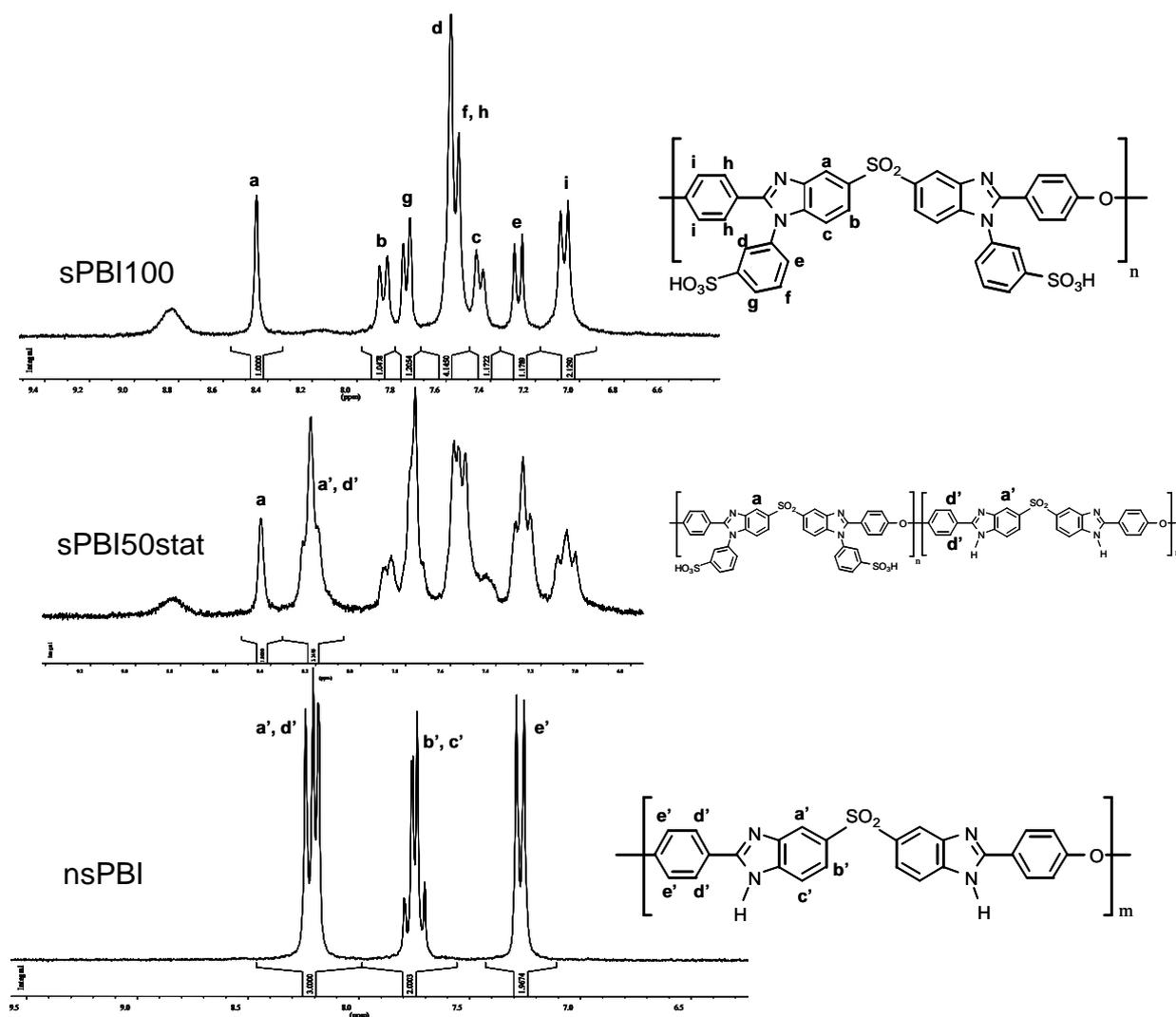


Figure 38 : Détermination par RMN ^1H de la composition du copolymère *sPBI50stat* par comparaison avec les homopolymères *sPBI100* et *nsPBI*

Les résultats obtenus à partir de cette relation sont reportés dans le Tableau 8. On constate que les taux de sulfonation déterminés expérimentalement sont relativement proches de ceux calculés à partir de la proportion de monomère sulfoné choisie pour chaque copolymère. L'incertitude de cette détermination résulte essentiellement de la mauvaise résolution de quelques spectres, sur lesquels on observe un certain chevauchement des pics pris en considération. Ceci étant, on peut considérer que ces résultats témoignent de l'incorporation quasi-totale des monomères mis en jeu.

Tableau 8 : Détermination RMN de la composition des sPBI

Acronyme	Structure	$\tau_{\text{SO}_3\text{H}}$ théo	CEI théo (meq/g)	$\tau_{\text{SO}_3\text{H}}$ * RMN	CEI RMN (meq/g)
nsPBI	homopolymère	0%	0	0	0
sPBI50stat	statistique	50%	1.61	47%	1.54
sPBI50seq5	séquencé	50%	1.61	54%	1.71
sPBI50seq10	séquencé	50%	1.61	50%	1.61
sPBI75stat	statistique	75%	2.15	68%	2.00
sPBI75seq5	séquencé	75%	2.15	75%	2.14
sPBI75seq10	séquencé	75%	2.15	75%	2.14
sPBI90stat	statistique	90%	2.41	87%	2.37
sPBI100	homopolymère	100%	2.57	100%	2.57

* incertitude de la RMN : +/- 1%

IV-3-2 @sPBI

L'attribution complète des pics ^{13}C pour le motif non-sulfoné a déjà été rapportée dans le paragraphe précédent. Pour ceux du motif sulfoné, celle-ci a été réalisée par comparaison avec le modèle [11] (voir Figure 39).

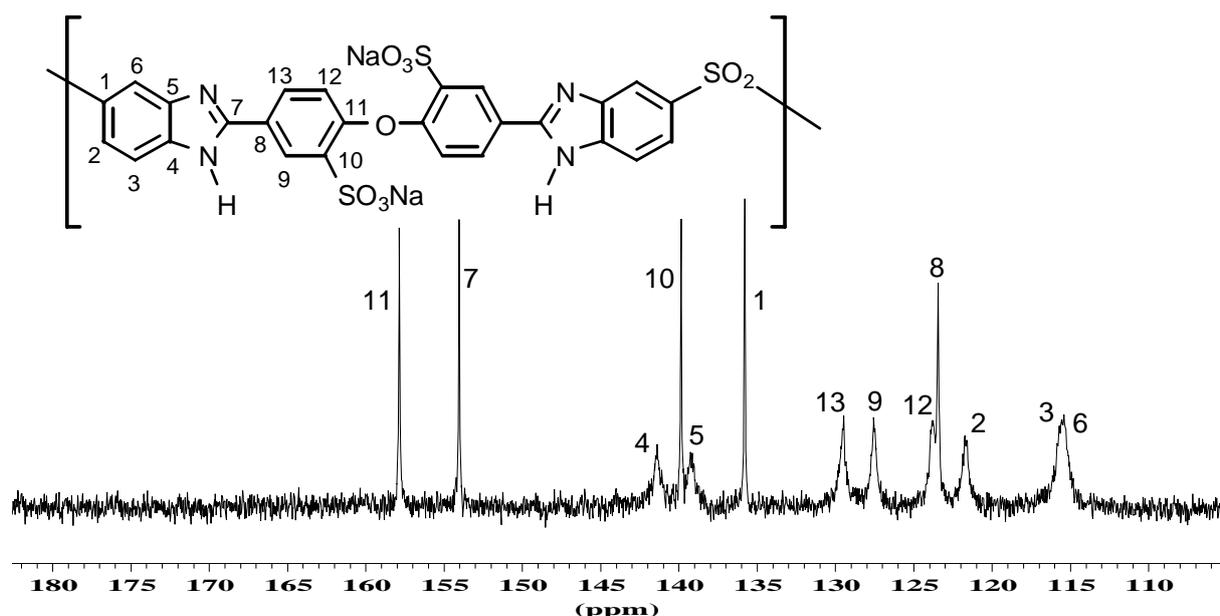


Figure 39 : Spectre RMN ^{13}C de l'homopolymère @sPBI 100

Comme observé pour le motif non-sulfoné et pour les molécules modèles, le signal apparaissant à 154ppm caractéristique du cycle benzimidazole confirme bien sa cyclisation complète. L'effet de l'isomérisation observé sur les molécules modèles est également visible au niveau des signaux caractéristiques des carbones quaternaires 4 et 5. Cette isomérisation se traduit également par un élargissement des pics relatifs à tous les carbones tertiaires.

Comme pour les sPBI du paragraphe précédent, il a été procédé à une vérification par RMN ^1H de la composition des @sPBI (Figure 40). Sur le spectre (b), on retrouve par exemple vers 7.30ppm le pic du proton H_5 du motif non sulfoné et vers 7.15ppm le pic du proton $\text{H}_{5'}$ du motif sulfoné. Le pourcentage $\tau_{\text{SO}_3\text{H}}$ de motifs sulfonés dans les copolymères @sPBI est alors donné par l'équation :

$$\tau_{\text{SO}_3\text{H}} = \frac{(\text{Aire } H_{5'})}{(\text{Aire } H_{5'}) + (\text{Aire } H_5)} \times 100$$

Dans le cas du @sPBI75stat présenté ici, on obtient une valeur de 74.9% extrêmement proche de la valeur théorique de 75% calculée avec la proportion de monomère sulfoné utilisée pour la synthèse.

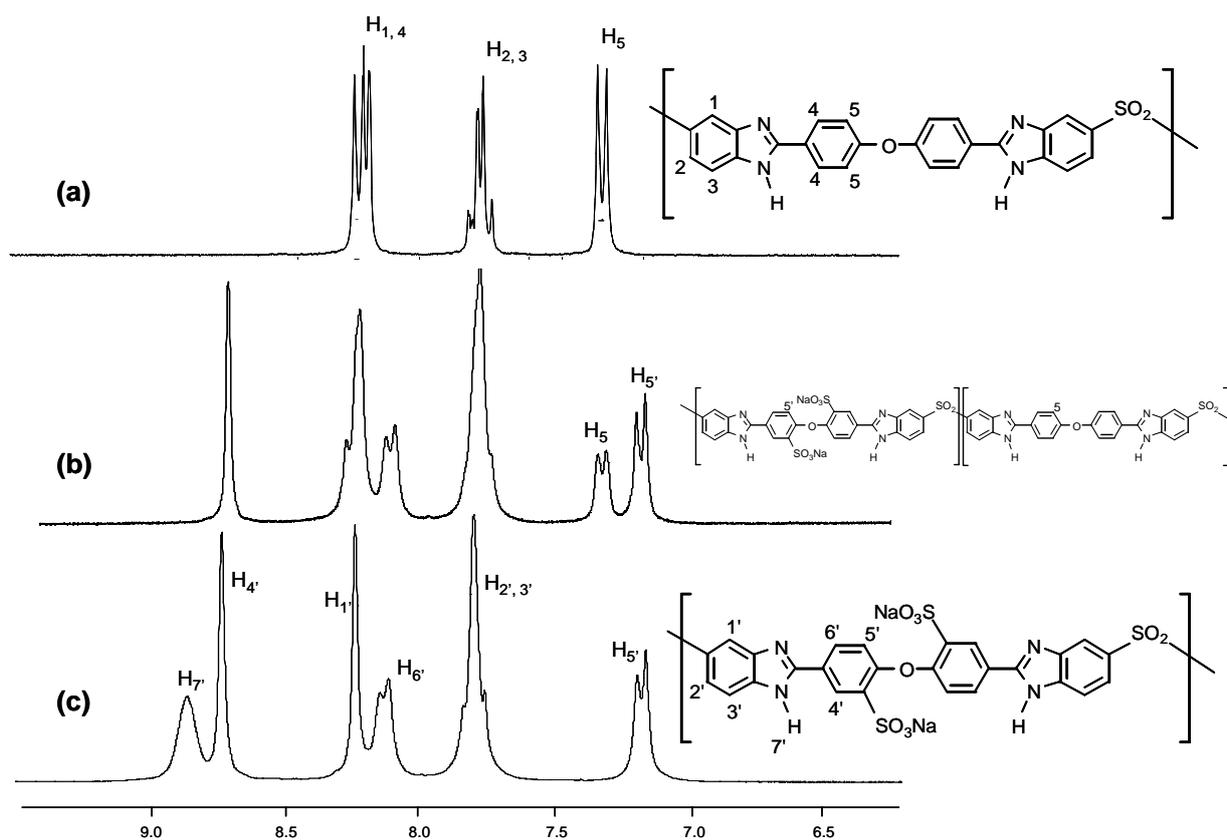


Figure 40 : Spectres RMN ^1H des homopolymères nsPBI (a), @sPBI 100 (c), et du copolymère @sPBI 75stat (b)

Cette méthode a été appliquée pour l'ensemble des @sPBI synthétisés. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 9. Toutes les valeurs sont remarquablement proches des valeurs théoriques, témoignant de l'introduction effective de tous les monomères dans la structure des copolymères. Cette méthode analytique conduit donc, dans le cas des @sPBI, à des valeurs particulièrement pertinentes, et ce essentiellement grâce à la bonne résolution des spectres et à la bonne séparation des pics utilisés.

Tableau 9 : Détermination RMN de la composition des @sPBI

Acronyme	Structure	$\tau_{\text{SO}_3\text{H}}$ théo	CEI théo (meq/g)	$\tau_{\text{SO}_3\text{H}}$ RMN	CEI RMN (meq/g)
nsPBI	homopolymère	0%	0	0%	0
@sPBI50stat	statistique	50%	1.84	50%	1.84
@sPBI50seq5	séquencé	50%	1.84	51%	1.85
@sPBI50seq10	séquencé	50%	1.84	52%	1.89
@sPBI75stat	statistique	75%	2.57	75%	2.57
@sPBI75seq5	séquencé	75%	2.57	74%	2.55
@sPBI75seq10	séquencé	75%	2.57	74%	2.55
@sPBI90stat	statistique	90%	2.96	88%	2.91
@sPBI100	homopolymère	100%	3.20	100%	3.20

* incertitude de la RMN : +/- 1%

IV-3-3 sPBI* et @sPBI*

Dans le cas de ces polymères fortement sulfonés, il n'a pas été possible d'obtenir des spectres RMN suffisamment clairs pour pouvoir être exploités. Cependant il a été prouvé dans les paragraphes précédents que chacun des monomères utilisés possède une bonne réactivité et donne les structures attendues. Il est donc très probable qu'il en soit ainsi pour ces sPBI* et @sPBI*.

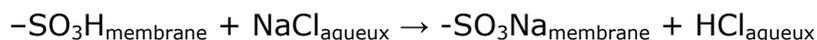
IV-4 Titration acido-basique

Comme nous avons pu le voir dans le paragraphe IV-3, la RMN permet la détermination de la proportion d'unités sulfonées par la mesure d'intensité de pics de résonance. Cependant, elle ne peut pas être utilisée pour déterminer la concentration en SO_3H , compte tenu du caractère labile des protons SO_3H qui donnent des pics de résonance difficilement intégrables.

En revanche, la mesure du taux de sulfonation (ou de la CEI) d'un polymère est accessible par titration, qui est une mesure directe des protons acides présents dans le polymère.

IV-4-1 sPBI

La méthode couramment utilisée pour déterminer la CEI de polymères sulfonés, tels que les sPEEK⁶ par exemple, consiste dans un premier temps à immerger le polymère sous sa forme acide dans une solution molaire de NaCl. Par le principe d'échange illustré ci-dessous, les fonctions SO₃H sont progressivement transformées en sulfonates de sodium et, concomitamment, se forme dans la solution de l'acide chlorhydrique.



Dans un second temps, le polymère est retiré de la solution, et cette dernière est dosée par une solution de soude titrée.

Tous nos essais pour adapter cette méthode aux sPBI synthétisés ont donné des valeurs expérimentales de CEI au maximum égales au tiers de la valeur théorique. Un tel résultat a déjà été observé par Rozière et ses collaborateurs⁷ sur des PBI greffés benzylsulfonate. Cette observation paraît indiquer que les protons acides du sPBI sont plus difficiles à échanger que ceux d'autres types de polymères sulfonés. L'hypothèse d'une interaction entre le cycle benzimidazole à caractère basique et l'acide sulfonique peut expliquer pourquoi ces protons paraissent moins disponibles pour l'échange avec le Na⁺.

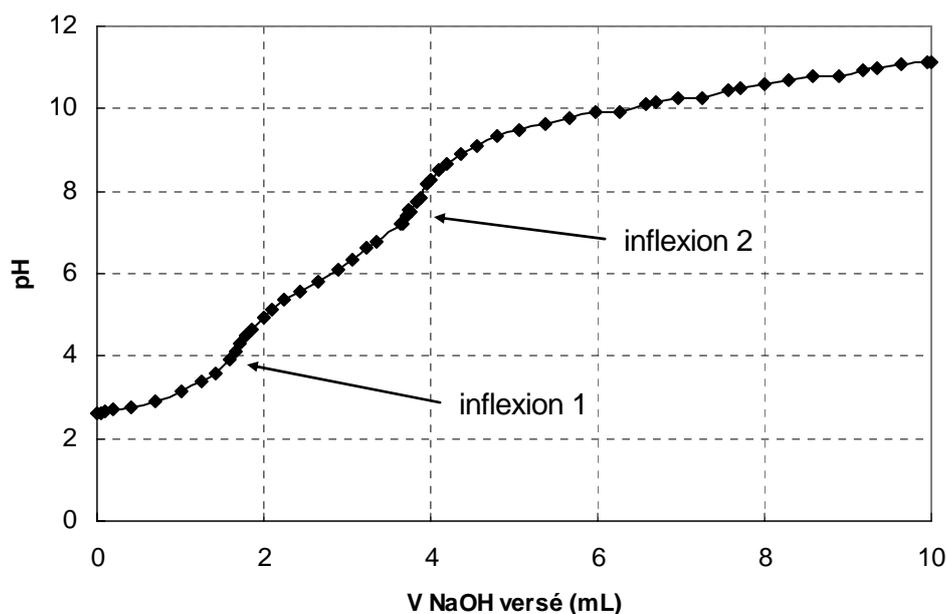


Figure 41 : Courbe de dosage acido-basique de sPBI 100 par une solution de soude

Etant donné que la solution molaire de NaCl ne permettait pas un échange total des H^+ de la membrane, nous avons réalisé le dosage de la solution avec la membrane. On obtient alors une courbe de dosage $pH = f(V_{\text{soude}})$ d'allure complètement différente, possédant deux points d'inflexion comme présenté Figure 41. La première partie de cette courbe, jusqu'à l'inflexion 1, correspond au dosage des ions H^+ qui ont été libérés dans la solution de NaCl par simple échange avec la membrane. La deuxième partie de la courbe, entre l'inflexion 1 et l'inflexion 2, correspond au dosage des protons de la membrane non-échangés initialement avec la solution de NaCl. La CEI du polymère se détermine donc à partir du volume total de soude versé. Comme on peut le constater Tableau 10, les résultats obtenus par ce dosage sont alors en très bon accord avec les CEI théoriques et déterminées par RMN.

Tableau 10 : Détermination titrimétrique de la CEI des sPBI

Acronyme	Structure	$\tau_{\text{SO}_3\text{H}}$ théo	CEI théo (meq/g)	CEI titration (meq/g)*
nsPBI	homopolymère	0%	0	0
sPBI50stat	statistique	50%	1.61	1.48
sPBI50seq5	séquencé	50%	1.61	1.45
sPBI50seq10	séquencé	50%	1.61	1.67
sPBI75stat	statistique	75%	2.15	2.08
sPBI75seq5	séquencé	75%	2.15	2.14
sPBI75seq10	séquencé	75%	2.15	2.26
sPBI90stat	statistique	90%	2.41	2.50
sPBI100	homopolymère	100%	2.57	2.52

* incertitude de la titration : +/- 5%

Par ailleurs, il est intéressant de noter une différence dans l'allure de la courbe de dosage selon le taux de sulfonation du sPBI. Sur la Figure 42, on a reporté les courbes les plus significatives, normalisées de façon à obtenir une superposition des inflexions 2. Il apparaît alors clairement que les inflexions 1 interviennent pour des volumes de soude versés très différents. Dans le cas de sPBI100, celle-ci intervient pour une valeur proche du 1/3 de celle de l'inflexion 2, alors que ce rapport chute à 1/5 dans le cas de sPBI50stat (il en est de même pour tous les sPBI de taux de sulfonation 50%). L'échange des protons de sPBI50stat avec les Na^+ de la solution molaire de NaCl est donc encore plus difficile que pour sPBI100, alors qu'ils sont portés par des motifs rigoureusement identiques.

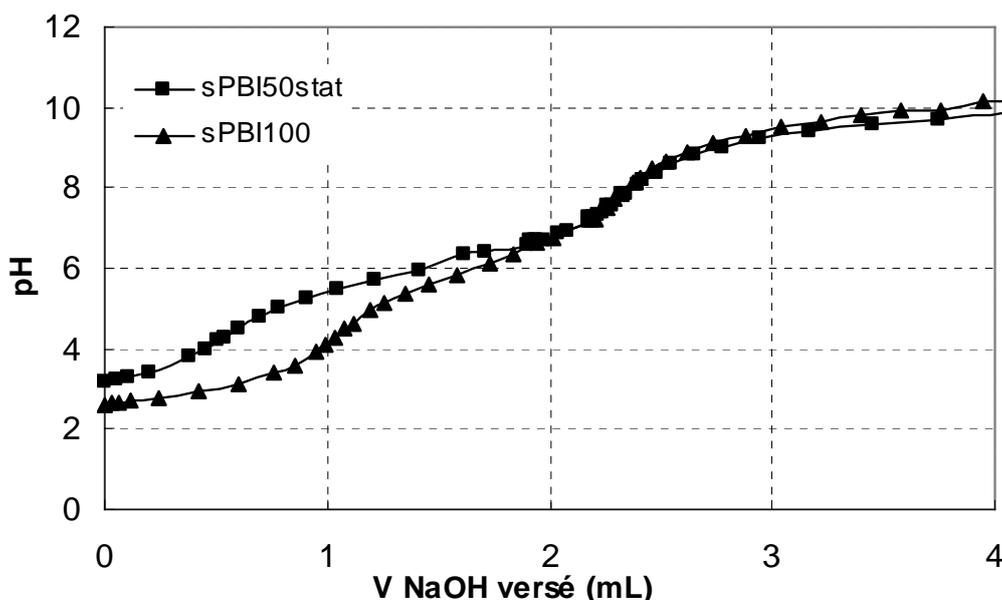


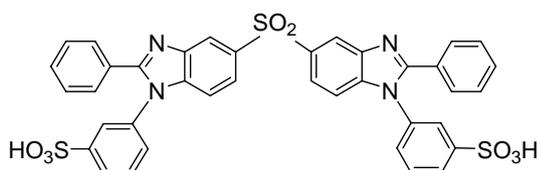
Figure 42 : Comparaison des courbes de dosage de deux sPBI de degrés de sulfonation différents

Ces deux sPBI se distinguent par la présence sur sPBI50stat d'un motif benzimidazole supplémentaire, en quantité égale au motif benzimidazole porteur de la fonction sulfonée, ce qui n'est pas le cas de sPBI100 qui possède uniquement ce dernier type de motif. Comme expliqué au chapitre précédent, la basicité d'un groupe benzimidazole vient de la disponibilité du doublet libre porté par l'azote insaturé du cycle. Cette disponibilité peut être influencée par la présence sur le cycle de groupements électro-attracteurs ou -donneurs. Dans notre cas, nous avons bien une situation où ces deux benzimidazoles diffèrent par la présence d'un H (benzimidazole non substitué) ou d'un groupement sulfophényl (benzimidazole N-sulfophénylé).

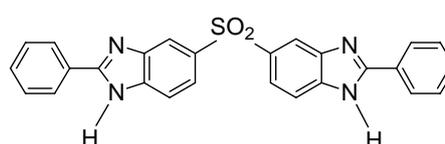
Du fait de l'insolubilité dans l'eau des polymères ainsi que des molécules modèles, la quantification par une méthode simple^{8,9} de la basicité de ces deux benzimidazoles différents n'a pas pu être réalisée. On peut cependant obtenir une bonne estimation de leur pKa à partir du logiciel de simulation SPARC. Ce programme met en jeu des algorithmes basés sur le principe de relation linéaire d'énergie libre (LFER) et sur la théorie des orbitales moléculaires perturbées (PMO) pour prédire les valeurs de pKa de molécules directement à partir de leur structure moléculaire^{10,11}. On a ainsi envisagé de calculer, à l'aide de ce

programme, le pKa des molécules modèles [8] et [9] contenant respectivement l'hétérocycle benzimidazole N-sulfophénylé et le benzimidazole non substitué, dont les structures sont rappelées Figure 43. Pour la molécule modèle [8] on trouve pour le benzimidazole un pKa = 4.54, alors que pour le modèle [9] on trouve un pKa de 5.37. Comme on peut le constater, cette dernière valeur est proche de celle communément admise pour le PBI commercial, également non substitué (pKa ≈ 5). Au contraire, le modèle [8] présente une valeur inférieure qui témoigne d'une basicité plus faible du benzimidazole N-sulfophénylé, ceci en raison du caractère électro-attracteur de son substituant qui diminue la densité électronique du doublet non-liant basique.

Dans le cas du polymère sPBI50stat, sa composition est telle qu'on a un motif benzimidazole non substitué et un motif benzimidazole N-sulfophénylé pour un seul et même SO₃H. Le proton de ce dernier va alors aller interagir préférentiellement avec l'entité la plus basique, c'est à dire quasiment exclusivement avec le benzimidazole non substitué. Au contraire, dans sPBI100 on a uniquement des motifs benzimidazoles N-sulfophénylés dont la basicité est plus faible, et donc on est en présence d'interactions moins fortes que dans le cas de sPBI50stat, et qui laissent s'échanger une proportion plus grande de protons lors de l'immersion dans la solution de NaCl.



benzimidazole N-sulfophénylé [8]



benzimidazole non substitué [9]

Figure 43 : Molécules modèles étudiées avec SPARC

IV-4-2 @sPBI

Fort de l'expérience des premiers dosages réalisés, les dosages des @sPBI sont mis en œuvre en laissant la poudre de polymère dans la solution titrée. Contrairement aux dosages réalisés sur les sPBI du paragraphe précédent, un intervalle de temps plus important (10 minutes) est nécessaire entre chaque

mesure pour permettre une stabilisation du pH. La cinétique d'échange entre les protons du polymère et les Na^+ de la soude et de la solution de NaCl est beaucoup plus lente dans le cas des @sPBI. En effet, à cause du caractère basique plus fort de leurs benzimidazoles, il est probable que les interactions entre ces derniers et les SO_3H soient de plus haute énergie. Les protons impliqués dans ces interactions voient donc leur caractère acide réduit.

Malgré ces précautions concernant l'intervalle de temps entre deux mesures, on obtient des points relativement dispersés au niveau du point d'équivalence, comme représenté sur la Figure 44. En revanche, le fait d'utiliser ce temps très long ne permet pas d'observer la présence éventuelle d'une première inflexion due à la libération des H^+ simplement par échange avec la solution de NaCl, comme on l'a fait au chapitre précédent. On peut simplement supposer que les interactions inter et intra-moléculaires existant dans les @sPBI se rapprochent en intensité de sPBI50stat plutôt que de sPBI100, et que par conséquent si cet échange a lieu il doit être extrêmement faible.

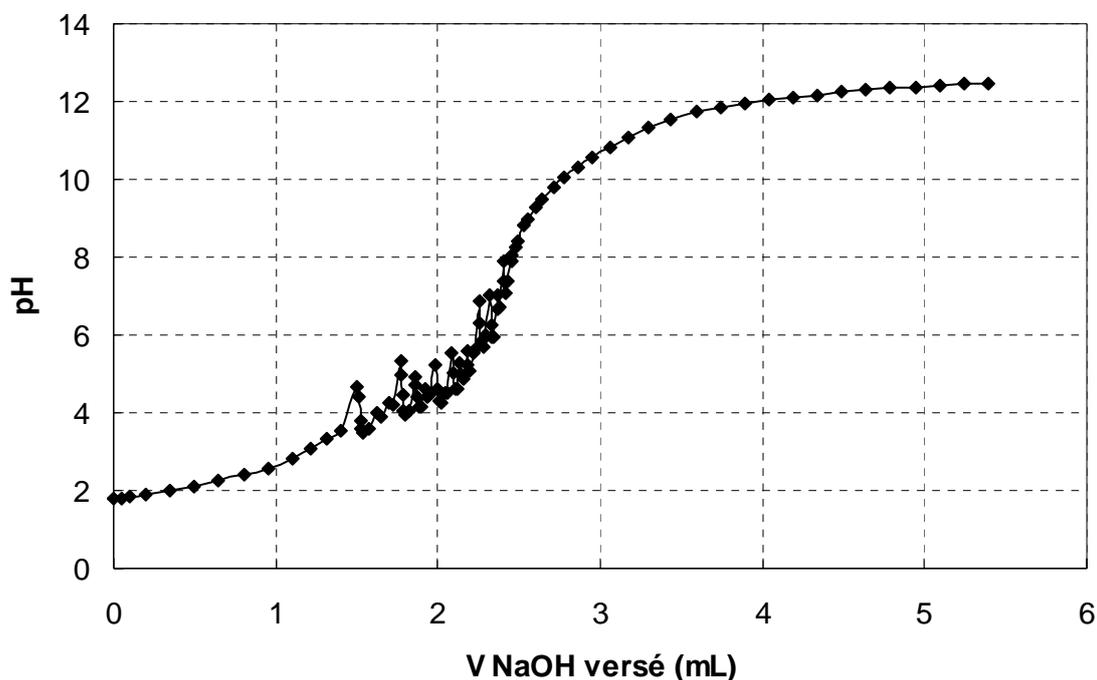


Figure 44 : Allure d'une courbe de dosage de @sPBI 100

Contrairement aux sPBI du chapitre précédent, on n'observe ici aucune différence notable au niveau de l'allure des courbes entre les différents taux de

sulfonation. En effet, cette fois les cycles benzimidazoles sont identiques quels que soient les motifs, et leurs basicités sont, sans aucun doute, très proches. Un seul et même type d'interaction SO_3H -benzimidazole est à prendre en compte dans les @sPBI.

Tableau 11 : Détermination titrimétrique de la CEI des @sPBI

Acronyme	Structure	$\tau_{\text{SO}_3\text{H}}$ théo	CEI théo (meq/g)	CEI titration (meq/g)*
nsPBI	homopolymère	0%	0	0
@sPBI50stat	statistique	50%	1.84	1.80
@sPBI50seq5	séquencé	50%	1.84	2.06
@sPBI50seq10	séquencé	50%	1.84	1.98
@sPBI75stat	statistique	75%	2.57	2.46
@sPBI75seq5	séquencé	75%	2.57	2.62
@sPBI75seq10	séquencé	75%	2.57	2.47
@sPBI90stat	statistique	90%	2.96	2.86
@sPBI100	homopolymère	100%	3.20	3.12

* incertitude de la titration : +/- 5%

Toutes les mesures de la CEI par titration rapportées dans le Tableau 11 sont bien conformes aux valeurs théoriques, ce qui signifie que la composition attendue a effectivement été obtenue, et que tous les sites ioniques des polymères sont accessibles malgré les interactions ioniques de haute énergie dans lesquels ils sont engagés.

IV-4-3 sPBI* et @sPBI*

Par un protocole rigoureusement identique à celui utilisé pour les @sPBI, la composition des sPBI* et @sPBI* est vérifiée par titration acido-basique. Les valeurs obtenues reportées dans le Tableau 12 sont bien du même ordre de grandeur que les valeurs théoriques, mais l'imprécision de la mesure permet difficilement de faire une distinction claire entre les polymères ayant des

compositions proches. On a en effet un écart maximal entre valeurs expérimentales et théoriques de 13%, alors que l'écart entre les CEI théoriques de deux polymères proches en composition peut être inférieur à 3%.

Tableau 12 : Détermination titrimétrique de la CEI des sPBI * et @sPBI *

Acronyme	$\tau_{\text{SO}_3\text{H}}$ théo	CEI théo (meq/g)	CEI exp (meq/g) [†]
sPBI100	100	2,57	2.52
sPBI105	105	2,68	2.73
sPBI110	110	2,77	2.77
sPBI115	115	2,87	2.97
sPBI120	120	2,97	2.90
sPBI125	125	3,06	2.67
sPBI133	133	3.21	3.08
sPBI150	150	3.50	3.39
sPBI200	200	4.27	4.11
@sPBI100	100	3,2	3.12
@sPBI105	105	3,28	3.23
@sPBI110	110	3,35	3.24
@sPBI115	115	3,43	2.98
@sPBI120	120	3,49	3.20
@sPBI125	125	3,56	3.84
@sPBI133	133	3.66	3.49
@sPBI150	150	3.84	3.63

[†] incertitude de la titration : +/- 5%

IV-5 Caractérisation Infra-Rouge

IV-5-1 sPBI

L'étude infra-rouge a été réalisée sur quatre PBI de taux de sulfonation différents dont les spectres sont représentés sur la Figure 45 et la Figure 46. L'attribution des signaux caractéristiques de la structure PBI est essentiellement basée sur les travaux de Musto¹² concernant le PBI commercial et ceux de Bouchet¹³ sur le PBI dopé

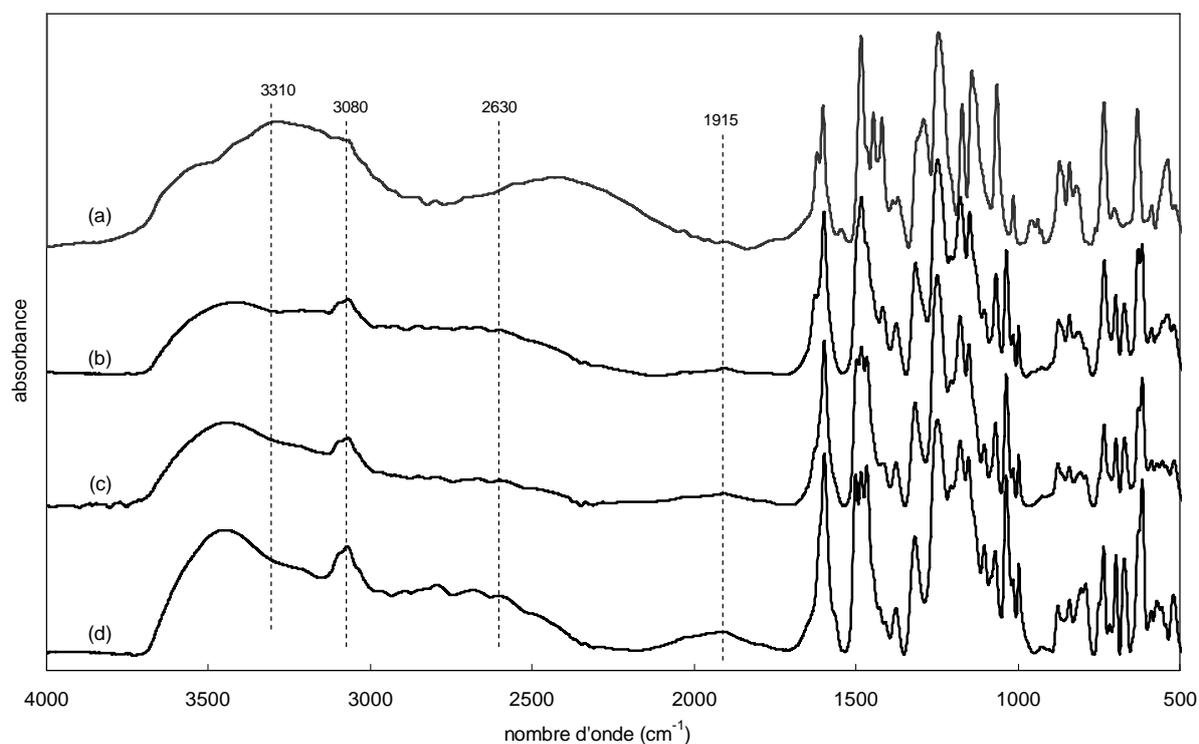


Figure 45 : Spectres FTIR des sPBI pour différents taux de sulfonation : nsPBI (a), sPBI50stat (b), sPBI75stat (c), sPBI100 (d)

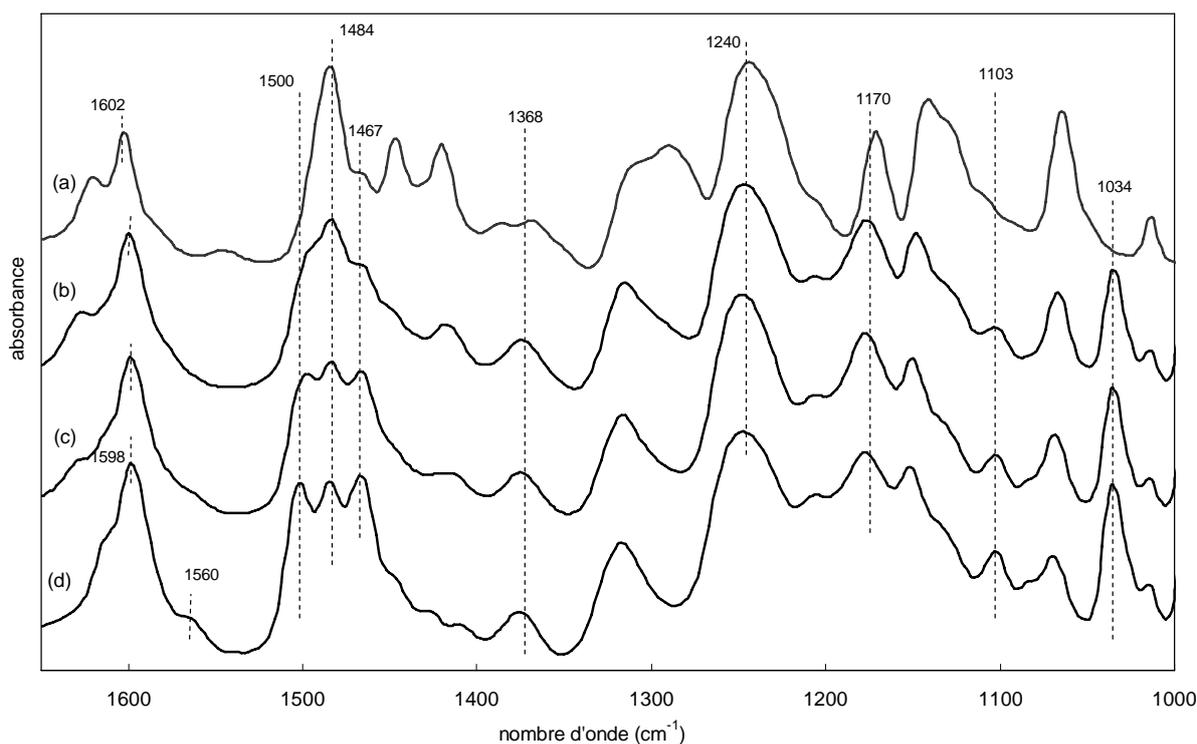


Figure 46 : Agrandissement de la zone 1000-1700 cm^{-1}

L'analyse détaillée de ces spectres est résumée dans le Tableau 13, et fait clairement apparaître l'augmentation de la proportion des motifs sulfonés à mesure que le taux de sulfonation augmente.

Tableau 13 : Analyse des spectres FTIR des sPBI

nombre d'onde (cm^{-1})	attribution	évolution de l'intensité quand le taux de sulfonation augmente
3300	élongation N-H	décroissante
3080	élongation C-H aromatiques	croissante
1915	élongation O-H des SO_3H	croissante
2630	interactions SO_3H -benzimidazole : élongation $\text{N}^+\text{-H}$	croissante
1240	élongation symétrique Ph-O-Ph	constante
1368	élongation antisymétrique SO_2	constante
1170	élongation symétrique SO_2	constante
1484	Ph para-substitué	constante
1103	Ph méta-substitué	croissante

1034	élongation asymétrique $\text{SO}_3\text{H} / \text{SO}_3^-$	croissante
1500	benzimidazole protoné	croissante
1467 et 1560	cycle benzimidazole	croissante

Le large pic d'absorbance qu'on retrouve à 2630 cm^{-1} est une observation directe des interactions SO_3H -benzimidazole mentionnées dans les paragraphes précédents. Ces interactions ont également une influence sur certains signaux du benzimidazole qu'on sait sensibles à la protonation¹⁴ : 1500 , 1467 et 1560 cm^{-1} .

Pour confirmer le lien entre ces observations et l'existence de ces interactions, on compare sur la Figure 47 les spectres de l'homopolymère sulfoné sPBI100 sous la forme acide sulfonique et sulfonate de sodium. Dans ce dernier cas on est alors certain de n'avoir aucun signal perturbé par le partage du proton acide entre le SO_3H et le benzimidazole. Effectivement, on remarque alors sur la forme SO_3Na la disparition des pics à 2630 et 1500 cm^{-1} . De même les pics à 1467 et 1560 cm^{-1} voient leur intensité considérablement diminuée par la rupture de ces interactions ioniques.

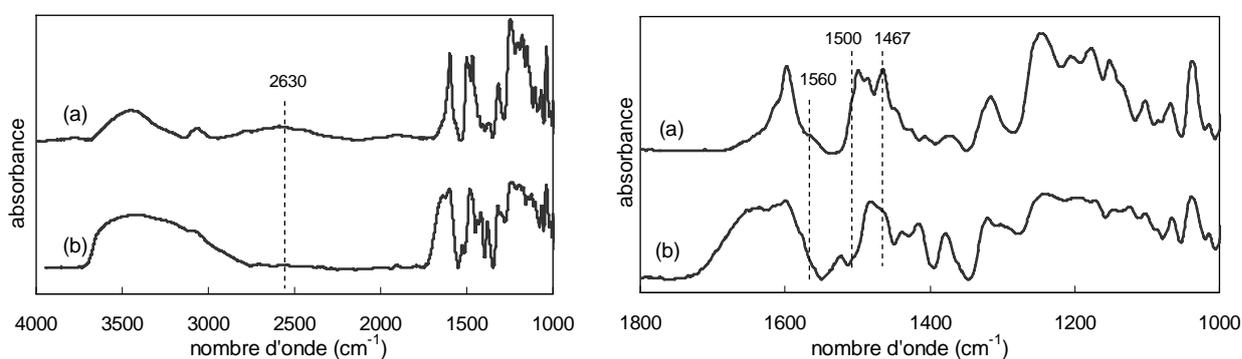


Figure 47 : Comparaison IR des formes SO_3H (a) et SO_3Na (b) de sPBI 100

IV-5-2 @sPBI

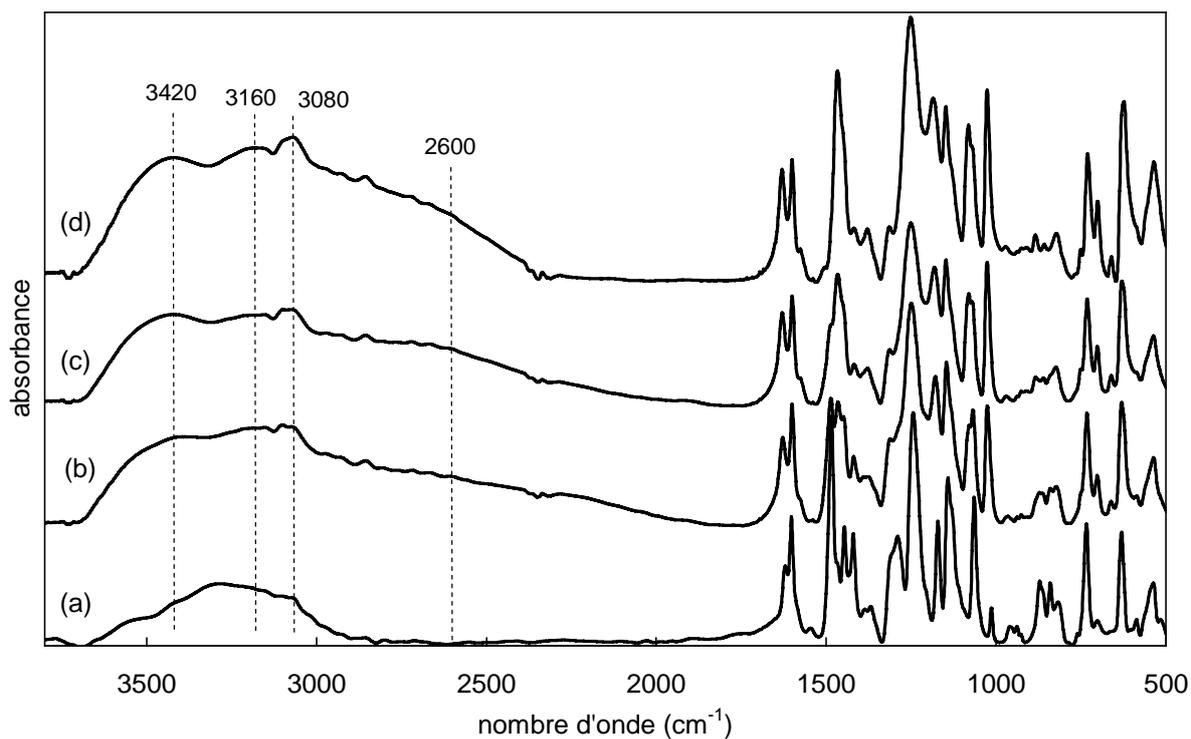


Figure 48 : Spectres FTIR des @sPBIs de différents taux de sulfonation : nsPBI (a), @sPBI50stat (b), @sPBI75stat (c) et @sPBI100 (d)

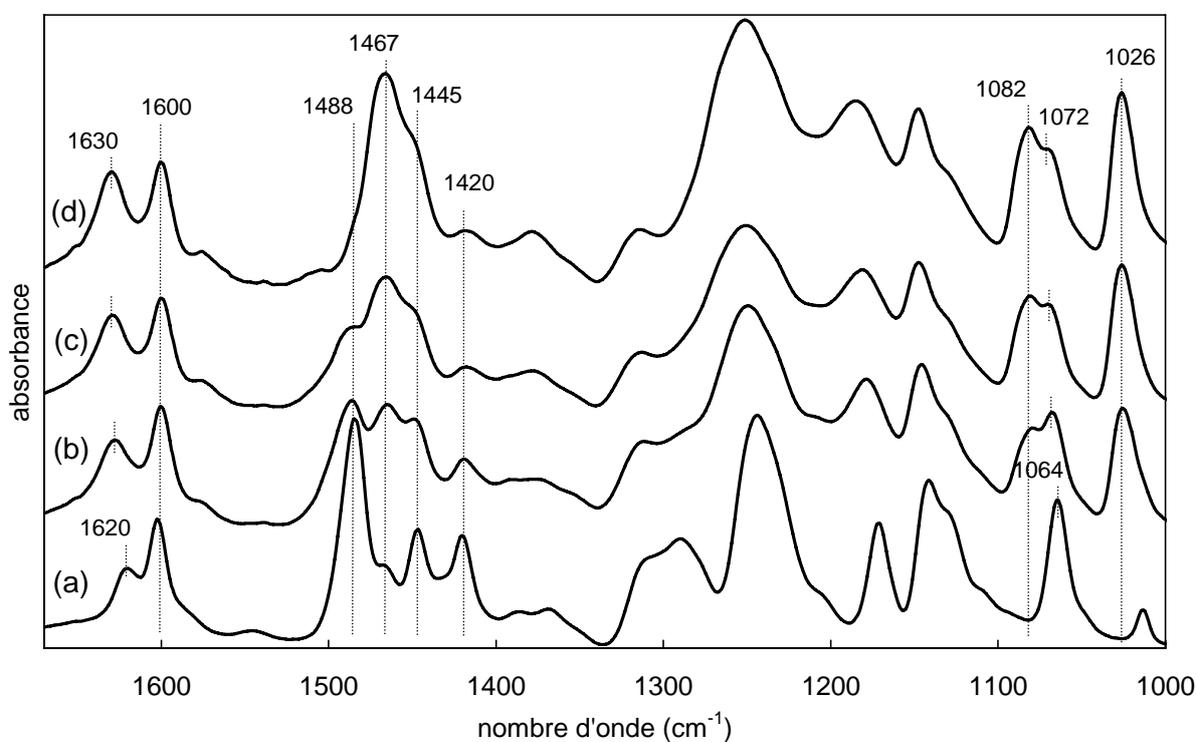


Figure 49 : Agrandissement de la zone 1000-1700 cm^{-1}

Sur les graphiques de la Figure 48 et de la Figure 49, les spectres IR de @sPBI de différents taux de sulfonation sont représentés. On y retrouve une grande partie des signaux caractéristiques des structures benzimidazoles décrits dans le paragraphe précédent et résumés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Analyse des spectres FTIR des @sPBI

nombre d'onde (cm^{-1})	attribution	évolution de l'intensité quand le taux de sulfonation augmente
3420	élongation des N-H libres de toute liaison hydrogène	-
3160	élongation des N-H impliqués dans des liaisons hydrogènes	-
3080	élongation C-H aromatiques	-
2600	interactions SO_3H -benzimidazole : élongation $\text{N}^+\text{-H}$	croissante
1630	élongation $\text{C}=\text{N}$ / $\text{C}=\text{C}$ du benzimidazole	croissante
1600	vibration de conjugaison des cycles benzène et imidazole	constante mais le signal se déplace vers les grands nombres d'onde
1445	vibration dans le plan du benzimidazole 2,6-disubstitué	constante
1488	Ph para-substitué	décroissante
1420	Ph para-substitué	décroissante
1467	Ph 1,2,4-trisubstitué	croissante
1064	élongation asymétrique Ph-O-Ph	constante mais le signal se déplace vers grands nombres d'onde
1082	élongation SO_3H / SO_3^-	croissante
1026	élongation SO_3H / SO_3^-	croissante

Comme sur les spectres des sPBI du paragraphe précédent, on retrouve à 2600 cm^{-1} un signal qu'on attribue aux interactions SO_3H -benzimidazole, qui disparaît quand on enregistre le spectre de la forme basique des @sPBI (non représenté ici). De par ces interactions, les benzimidazoles voient leur densité électronique augmenter avec le taux de sulfonation, ce qui explique les

variations¹³ des signaux enregistrés à 1630 et 1600 cm^{-1} . De même le déplacement vers les grands nombres d'onde du signal à 1064 cm^{-1} est lié aux effets du groupement sulfonate sur la densité électronique de la liaison Ph-O-Ph.

IV-5-3 sPBI * et @sPBI *

Etant données les grandes similitudes qu'il existe entre ces structures et les structures sPBI et @sPBI étudiées dans les paragraphes IV-5-1 et IV-5-2, ces polymères n'ont fait l'objet d'aucune caractérisation infra-rouge.

IV-6 Solubilité des PBI sulfonés

IV-6-1 sPBI

Cette étude a tout d'abord permis de mettre en évidence que le caractère statistique ou séquencé des copolymères n'a pas d'effet spécifique sur leur solubilité. C'est pourquoi, dans le Tableau 15, les copolymères sPBI50stat, sPBI50seq5, sPBI50seq10 sont regroupés sous l'appellation « sPBI50 ». Il en est de même pour sPBI75.

D'une manière générale, les sPBI se sont révélés insolubles dans les solvants moyennement polaires tels que le THF ou le chloroforme, et à plus forte raison dans les solvants apolaires (cyclohexane), comme présenté dans le Tableau 15. En fait, il n'y a guère que dans certains solvants polaires aprotiques que ces polymères sont solubles ou partiellement solubles. Le DMSO est celui possédant le meilleur pouvoir solubilisant parmi les différents solvants testés. Comme on peut le constater dans le Tableau 15, la solubilité est dépendante de la forme chimique de la fonction sulfonée. Sous sa forme protonée, seuls les sPBI hautement sulfonés sont solubles, et ce uniquement dans le DMSO. En revanche, le passage à la forme sel d'ammonium accroît cette solubilité. Ainsi on peut obtenir des solutions de sPBI sous forme sulfonate de triéthylammonium avec des concentrations proches de 4%.

Alors que de nombreux polymères sulfonés deviennent solubles dans l'eau lorsque leur CEI est supérieure à 2 meq/g, ce n'est pas le cas pour ces sPBI sous leur forme acide. Les interactions ioniques SO_3H -benzimidazole entre les chaînes sont probablement à l'origine de cette insolubilité dans l'eau. C'est uniquement dans une solution basique (typiquement NH_3 2M) qu'on retrouve une solubilisation partielle des PBI les plus sulfonés. Un comportement similaire est observé dans un autre solvant polaire protique : le méthanol.

Tableau 15 : Solubilité des PBI selon leur taux de sulfonation

	nsPBI	sPBI50	sPBI75	sPBI90	sPBI100
<i>CEI (meq/g)</i>	<i>0</i>	<i>1.61</i>	<i>2.15</i>	<i>2.47</i>	<i>2.57</i>
H_2O	-	-	-	-	-
$(+\text{NH}_3)$	-	(-)	(-)	(+/-)	(+/-)
MeOH	-	-	-	-	-
$(+\text{NEt}_3)$	-	(-)	(-)	(+/-)	(+/-)
Cyclohexane	-	-	-	-	-
$(+\text{NEt}_3)$	-	(-)	(-)	(-)	(-)
THF	-	-	-	-	-
$(+\text{NEt}_3)$	-	(-)	(-)	(-)	(-)
CHCl_3	-	-	-	-	-
$(+\text{NEt}_3)$	-	(-)	(-)	(-)	(-)
DMAC	++	-	-	-	-
$(+\text{NEt}_3)$	++	(+/-)	(+/-)	(+/-)	(+/-)
DMF	++	-	-	-	-
$(+\text{NEt}_3)$	++	(+/-)	(+/-)	(+/-)	(+/-)
NMP	++	-	-	-	-
$(+\text{NEt}_3)$	++	(++)	(++)	(++)	(++)
DMSO	++	+/-	+	++	++
$(+\text{NEt}_3)$	++	(++)	(++)	(++)	(++)

(-) insolubilité, (+/-) solubilisation partielle avec présence d'agrégats microscopiques, (+) formation de gel jusqu'à dilution importante, (++) bonne solubilité

IV-6-2 @sPBI

Comme pour les sPBI évoqués dans le précédent paragraphe, l'étude de la solubilité des @sPBI présentée Tableau 16 a montré que leur caractère statistique ou séquencé n'a pas d'effet spécifique sur leur solubilité. On regroupe donc sous une même appellation les @sPBI de même taux de sulfonation.

On remarque tout d'abord que la forme acide de tous les @sPBI est insoluble dans tous les solvants testés, contrairement à certains sPBI qui pouvaient se solubiliser sous cette forme dans le DMSO. Cette insolubilité est à mettre au compte des interactions SO_3H -benzimidazole qui sont plus fortes dans le cas des @sPBI car seul le benzimidazole non-substitué, le plus basique, est présent dans leur structure.

Sous leur forme basique, ces interactions n'existent plus et les @sPBI présentent alors la même solubilité que le nsPBI, c'est-à-dire une insolubilité totale dans les solvants apolaires (cyclohexane) ainsi que dans les solvants moyennement polaires (THF, CHCl_3), et une très bonne solubilisation dans les solvants aprotiques polaires (DMF, DMAC, NMP, DMSO). Ces quatre solvants permettent de préparer des solutions contenant jusqu'à 10% en masse de @sPBI (4% pour la série des sPBI).

Il en est de même pour les solvants polaires protiques (méthanol, eau) en présence d'une base. Les @sPBI présentent alors le comportement généralement observé pour les polymères sulfonés usuels sous leur forme acide (PEEK, PSU, PS), à savoir une solubilisation partielle d'autant plus importante que la CEI est élevée.

Tableau 16 : Solubilité des @sPBI selon leur taux de sulfonation

	nsPBI	@sPBI50	@sPBI75	@sPBI90	@sPBI100
<i>CEI (meq/g)</i>	0	1.84	2.57	2.96	3.20
H ₂ O	-	-	-	-	-
(+NH ₃)	-	(-)	(+/-)	(+)	(+)
MeOH	-	-	-	-	-
(+NEt ₃)	-	(-)	(+/-)	(+/-)	(+/-)
Cyclohexane	-	-	-	-	-
(+NEt ₃)	-	(-)	(-)	(-)	(-)
THF	-	-	-	-	-
(+NEt ₃)	-	(-)	(-)	(-)	(-)
CHCl ₃	-	-	-	-	-
(+NEt ₃)	-	(-)	(-)	(-)	(-)
DMAC	++	-	-	-	-
(+NEt ₃)	++	(++)	(++)	(++)	(++)
DMF	++	-	-	-	-
(+NEt ₃)	++	(++)	(++)	(++)	(++)
NMP	++	-	-	-	-
(+NEt ₃)	++	(++)	(++)	(++)	(++)
DMSO	++	-	-	-	-
(+NEt ₃)	++	(++)	(++)	(++)	(++)

IV-6-3 sPBI * et @sPBI *

Tous ces polymères présentent une solubilité moins bonne que celle des PBI des deux paragraphes précédents. Le DMSO est le seul solvant organique testé permettant leur dissolution, et ce uniquement lorsqu'ils sont sous la forme sulfonate de triéthylammonium. On remarque qu'on a pu préparer avec les @sPBI* des solutions de concentrations supérieures aux sPBI*, comme on l'avait

observé avec les @sPBI et sPBI présentés dans les deux paragraphes précédents.

Sous leur forme basique, tous ces polymères sont également solubles dans l'eau.

Enfin, les CEI de sPBI150, @sPBI150 et sPBI200 sont telles que la forme acide de ces polymères est soluble dans l'eau.

IV-7 Caractérisation des masses molaires

Parmi toutes les méthodes de caractérisation existant pour déterminer les masses molaires des polymères, la CES est sans aucun doute la plus utilisée car elle permet en une seule expérience de déterminer le M_n et le M_w , voire le M_z . Si les grandeurs sont généralement fiables pour des polymères conventionnels, ce n'est malheureusement pas le cas pour un grand nombre de polymères aromatiques et hétérocycliques. La structure rigide des chaînes macromoléculaires et les interactions entre chaînes peuvent conduire à la formation d'agrégats, ce qui peut expliquer les valeurs excessives mesurées à partir de courbes d'étalonnage obtenues avec des polymères dont la conformation en solution est très éloignée de celle des polymères aromatiques¹⁵.

Toutes les valeurs que nous avons déterminées peuvent s'utiliser à titre comparatif pour un polymère donné.

IV-7-1 sPBI

Nos mesures ont été réalisées avec une CES dont la phase mobile est le DMF contenant 0.05 mol/L de LiBr. Le seul polymère de cette série complètement soluble dans ce solvant est le nsPBI. On trouve pour ce polymère une masse moyenne en nombre M_n de 117000 g/mol (eq PS) et une masse moyenne en masse M_w de 229000 g/mol, ce qui correspond à un indice de polydispersité I_p de 1.96. N'ayant pas trouvé dans la littérature de données relatives aux masses molaires de PBI déterminées par CES, il était difficile de se rendre compte du sens des valeurs obtenues. Seuls Qing et ses collaborateurs¹⁶

¹⁹ mentionnent les masses molaires moyennes de leurs PBI sulfonés. Les valeurs qu'ils obtiennent sont comparables à celles que nous avons obtenues.

IV-7-2 @sPBI

Comme indiqué dans le paragraphe IV-6-2, tous les @sPBIs sont solubles sous leur forme basique dans la DMF, permettant ainsi leur analyse par CES. Des essais préliminaires de mesure des masses molaires de @sPBI100 avec différents contre-ions ont été réalisés. D'une façon surprenante, les résultats sont identiques quel que soit le contre-ion, alors que selon le calcul théorique @sPBI100 sous forme $\text{SO}_3^- \text{HN}^+ \text{Et}_3$ possède une masse molaire 25% supérieure à sa forme $\text{SO}_3^- \text{N}^+ \text{H}_4$. Vraisemblablement, on peut penser que le sel de lithium, introduit dans la phase mobile pour masquer les interactions ioniques, est en tel excès par rapport aux contre-ions initiaux des sulfonates qu'un échange s'opère. Par conséquent, les macromolécules sont isolées non pas sous leur forme initiale mais sous la forme sulfonate de lithium. C'est finalement sous cette forme qu'on choisit de mesurer les masses molaires des polymères. Ces dernières sont rapportées dans le Tableau 17.

Les masses moyennes en nombre (M_n) mesurées vont de 77000 à 227000 g/mol. Ces grandeurs sont jusqu'à deux fois supérieures aux PBI sulfonés de hautes masses molaires rapportées dans la littérature (110000 g/mol pour Qing et ses collaborateurs¹⁹). La voie de synthèse utilisée pour l'élaboration des @sPBI paraît très performante au regard de ces hautes masses obtenues. Deux raisons principales peuvent être avancées :

- en plus de la liaison flexible éther présente dans les diacides carboxyliques utilisés, l'utilisation de BDAPS comme bis-orthodiamine introduit un degré de flexibilité supplémentaire, la sulfone. Ces deux groupements favorisent la bonne solubilité des macromolécules formées au cours de leur croissance dans le milieu réactionnel.
- le réactif d'Eaton, qui est un solvant de réaction de plus faible viscosité que le PPA utilisé traditionnellement pour la synthèse de PBI, permet

de conserver un milieu réactionnel homogène tout au long de la polymérisation.

Les indices de polydispersité $I_p = M_w/M_n$ sont tous très proches de 2, comme pour toutes les polycondensations lorsque la conversion est totale.

Tableau 17 : Masses molaires des @sPBIs

Acronyme	Mn*	Mn _{recalculé} * [†]	Mw*	Mw/Mn
nsPBI	117000	45000	229000	1.96
@sPBI50stat	77000	29600	177000	2.29
@sPBI50seq5	165000	63500	370000	2.00
@sPBI50seq10	177000	68000	367000	2.07
@sPBI75stat	114000	43800	260000	2.28
@sPBI75seq5	227000	87300	417000	1.83
@sPBI75seq10	111000	42700	230000	2.08
@sPBI90stat	129000	49600	238000	1.85
@sPBI100	153000	58800	307000	2.00

* exprimé en g/mol équivalent polystyrène

[†] corrigé à partir du rapport $M_{n_{exp}}/M_{n_{théo}} = 2.6$ obtenu pour le modèle [8]
(paragraphe IV-2-2)

Dans le Tableau 17, on a fait figurer pour chacun de ces @sPBI un $M_{n_{recalculé}}$ obtenu après l'application d'un facteur correctif. Ce dernier correspond à l'écart constaté au paragraphe IV-2-2 entre le M_n mesuré pour le modèle [8] et sa masse molaire réelle. Ces valeurs de $M_{n_{recalculé}}$ sont comprises entre 30000 et 90000 g/mol, valeurs beaucoup plus conformes à ce qu'on obtient généralement pour des polymères aromatiques.

IV-7-3 sPBI* et @sPBI*

Ces polymères sont insolubles dans la DMF et donc n'ont pas pu faire l'objet d'analyse par CES.

IV-8 Mesures de viscosité inhérente

On a vu au paragraphe IV-7 précédent que nous n'avons pas été en mesure de déterminer les masses molaires de tous nos polymères. Afin de disposer néanmoins d'une information relative aux longueurs des chaînes macromoléculaires, nous avons envisagé de déterminer leur viscosité inhérente. Cette technique est communément utilisée pour étudier comparativement des polymères de même structure.

La viscosité inhérente (η_{inh}) est déterminée à partir d'une solution de polymère de concentration 0.5 g/dL dans un solvant adapté. Le principe est de mesurer le temps d'écoulement de cette solution dans un capillaire. A partir du temps d'écoulement du solvant seul, on applique la relation suivante permettant de déterminer η_{inh} .

$$\eta_{inh} = \frac{1}{c} \ln\left(\frac{t}{t_0}\right)$$

avec c : concentration du polymère en solution (g/dL)

t : temps d'écoulement de la solution de polymère (s)

t_0 : temps d'écoulement du solvant (s)

t/t_0 : viscosité relative (η_{rel})

IV-8-1 sPBI

En général, les mesures de viscosité présentées dans la littérature pour les polymères sulfonés sont réalisées avec le polymère en solution dans un solvant polaire aprotique tel que la NMP²⁰ ou le DMAC²¹. Compte tenu de la solubilité restreinte de nos sPBI, nous avons envisagé initialement de faire ces mesures avec nos sPBI sous forme acide en solution dans le DMSO. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Viscosité inhérente des sPBI (forme acide, 0.5g/dL dans DMSO, 30°C)

	nsPBI	sPBI50stat	sPBI75stat	sPBI100
η_{inh} (g/dL)	2.9	Trop grande	9.0	7.3

La viscosité mesurée pour nsPBI est d'un ordre de grandeur tout à fait acceptable pour ce type de polymère, et tend à confirmer les résultats obtenus par SEC. En revanche, les viscosités obtenues pour les sPBI sont démesurément grandes. Elles rendent compte en fait des interactions inter et intra-chaînes entre les fonctions SO₃H et les cycles benzimidazoles. On peut alors s'étonner de voir cette viscosité croître lorsque la concentration en fonctions SO₃H décroît dans le polymère. Pour comprendre cette évolution, il faut s'intéresser à la composition structurale des chaînes macromoléculaires de ces polymères, et considérer que la décroissance du nombre de SO₃H s'opère par l'introduction d'unités non-sulfonées benzimidazoles. Or, comme nous l'avons évoqué au paragraphe IV-4-1, le caractère basique de la fonction benzimidazole est plus grand que celui de la structure benzimidazole N-sulfophénylé. De fait, on peut considérer que les interactions plus fortes entre les SO₃H et l'entité benzimidazole ont des effets plus marqués sur l'organisation des chaînes en solution.

Pour obtenir des valeurs de viscosité représentatives des masses molaires des sPBI, nous avons donc envisagé d'utiliser un solvant qui annihile ces interactions. Pour ce faire, nous avons utilisé l'acide sulfurique 96%²². Les résultats présentés dans le Tableau 19 sont tout à fait caractéristiques de polymères de hautes masses molaires. Pour comparaison, des valeurs de viscosité mesurées pour d'autres polymères de hautes masses molaires sont aussi présentées. Les sPBI synthétisés ont tous une viscosité du même ordre de grandeur que ces polymères références, voire même légèrement supérieure. Pour autant, cette comparaison ne signifie en aucun cas que nos polymères ont des masses plus élevées. On rappelle en effet que cette technique n'a de valeur comparative que sur des polymères de même structure.

Tableau 19 : Viscosités inhérentes des sPBI (H_2SO_4 , 0.5 g/dL, 30°C)

Acronyme	η_{inh} (dL/g)	référence
nsPBI	1.78	*
sPBI50stat	3.51	*
sPBI50seq5	2.82	*
sPBI50seq10	2.26	*
sPBI75stat	2.62	*
sPBI75seq5	2.29	*
sPBI75seq10	2.28	*
sPBI90stat	2.68	*
sPBI100	2.23	*
sPI	1.4	5
sPSU	1.18	23
PBI	1.99	24

* : ce travail

IV-8-2 @sPBI

Comme pour les sPBI du paragraphe précédent, on réalise ces mesures de viscosité sur des solutions 0.5g/dL de @sPBI dans H_2SO_4 96% à 30°C. Ces valeurs, ainsi que les Mn déterminés dans le paragraphe IV-7-2, sont reportés dans le Tableau 20.

Les valeurs de viscosité inhérente sont tout à fait caractéristiques de polymères de hautes masses molaires, et suivent globalement les valeurs de Mn.

Tableau 20 : Viscosités inhérentes des @sPBI

Acronyme	η_{inh} (dL/g)	Mn
nsPBI	1.78	117000
@sPBI50stat	1.07	77000
@sPBI50seq5	1.84	165000
@sPBI50seq10	1.80	177000
@sPBI75stat	1.27	114000
@sPBI75seq5	2.11	227000
@sPBI75seq10	1.30	111000
@sPBI90stat	1.11	129000
@sPBI100	1.41	153000

IV-8-3 sPBI* et @sPBI*

En raison de la mauvaise solubilité de certains de ces polymères dans l'acide sulfurique, ces mesures de viscosité inhérente ont été réalisées à 30°C sur des solutions de polymère à 0.5g/dL dans l'acide méthanesulfonique (Tableau 21 et Tableau 22).

Tous les polymères préparés ont des viscosités inhérentes supérieures à 0.5 dL/g qui témoignent de leurs hautes masses molaires.

On note cependant une certaine tendance des sPBI* à voir leur viscosité inhérente diminuer à mesure que le taux de sulfonation du polymère augmente. C'est particulièrement vrai pour sPBI200 dont la viscosité mesurée est quasiment la moitié de celle du sPBI150. Sachant que nous avons réussi à préparer des polymères de hautes masses avec l'un et l'autre des deux monomères constituants de sPBI200, leur pureté n'est pas à mettre en cause pour expliquer ces masses molaires plus faibles. Il est vraisemblable qu'à cause des répulsions importantes entre les groupements SO₃H, la solubilité dans le réactif d'Eaton des sPBI* les plus sulfonés soit moins bonne, et que par conséquent ces derniers précipitent dans le milieu réactionnel à partir d'une certaine masse molaire

critique. Cette hypothèse est confirmée par l'étude de la solubilité de sPBI* dans l'acide sulfurique. Pour des taux de sulfonation supérieurs à 125%, les sPBI* deviennent en effet insoluble dans ce solvant.

Cet effet du taux de sulfonation sur la viscosité inhérente des @sPBI* est moins important que sur les sPBI*. Ce phénomène s'explique par le fait que ces polymères présentent une meilleure solubilité, comme indiqué dans le paragraphe IV-6-3.

Tableau 21 : Viscosités inhérentes des sPBI *

Acronyme	sPBI100	sPBI105	sPBI110	sPBI115	sPBI120	sPBI125	sPBI133	sPBI150	sPBI200
η_{inh} (dL/g)	2.23	1.62	1.54	1.29	1.29	1.19	1.15	1.08	0.54

Tableau 22 : Viscosités inhérentes des @sPBI *

Acronyme	@sPBI100	@sPBI105	@sPBI110	@sPBI115	@sPBI120	@sPBI125	@sPBI133	@sPBI150
η_{inh} (dL/g)	1.41	1.06	1.40	1.43	1.47	0.86	1.12	0.98

V Conclusion

Pour réaliser la synthèse de nouveaux polybenzimidazoles sulfonés, nous avons choisi de procéder par polycondensation de monomères fonctionnalisés.

Dans un premier temps, la synthèse de trois monomères bis-orthodiamines et d'un monomère diacide carboxylique sulfoné a été réalisée.

Dans un second temps, la synthèse de composés modèles à partir de ces monomères a montré que seuls la bis-orthodiamine sulfonée mBASPAPS et le

diacide sulfoné SODBA présentait la réactivité nécessaire à la synthèse de polymères de hautes masses molaires.

Nous avons donc réalisé la synthèse de trois séries distinctes de PBI sulfonés :

- les sPBI synthétisés à partir de mBASPAPS
- les @sPBI à partir de SODBA
- les sPBI* et @sPBI* à partir de mBASPAPS et SODBA

Pour certains d'entre eux, il a été possible de réaliser différentes architectures macromoléculaires, avec une répartition des motifs de répétition sulfonés statistique ou sous forme de séquences de longueur déterminée.

La structure de tous ces polymères a été parfaitement caractérisée par RMN, IR et titration acido-basique. Leur étude par viscosimétrie et/ou CES a montré qu'ils possèdent de hautes masses molaires. Enfin, leur solubilité a été étudiée et s'est montrée suffisante pour pouvoir envisager la préparation de membranes conductrices ioniques à partir de solutions de ces PBI sulfonés.

Références bibliographiques

- [1] - B. R. Einsla, W. L. Harrison, C. Tchatchoua and J. E. McGrath, Disulfonated polybenzoxazoles for proton exchange membrane fuel cell applications. *Polym. Prepr.* **2004**, 44, 645-646.
- [2] - V. V. Korshak, A. L. Rusanov, D. S. Tugushi and G. M. Cherkasova, Two-stage synthesis of poly(N-phenylbenzimidazoles). *Macromolecules* **1972**, 5, 807-812.
- [3] - P. E. Eaton, G. R. Carlson and J. T. Lee, Phosphorous pentoxide-methanesulfonic acid. A convenient alternative to polyphosphoric acid. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 4071-4073.
- [4] - D. W. Tomlin, A. V. Fratini, M. Hunsaker and W. W. Adams, The role of hydrogen bonding in rigid-rod polymers: the crystal structure of a polybenzobisimidazole model compound. *Polymer* **2000**, 41, 9003-9010.
- [5] - C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel and M. Pineri, Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes. *Polymer* **2001**, 42, 359-373.
- [6] - M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. E. Hampsey and Y. Lu, Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* **2004**, 234, 75-81.
- [7] - J. Rozière, D. J. Jones, M. Marrony, X. Glipa and B. Mula, On the doping of sulfonated poly(benzimidazole) with strong bases. *Solid State Ionics* **2001**, 145, 61-68.
- [8] - R. Ruiz, C. Rafols, M. Roses and E. Bosch, A potentially simpler approach to measure aqueous pKa of insoluble basic drugs containing amino groups. *J. Pharm. Sci.* **2003**, 92, 1473-1481.
- [9] - A. Avdeef, K. J. Box, J. E. A. Comer, M. Gilges, M. Hadley, C. Hibbert, W. Patterson and K. Y. Tam, PH-metric lop P 11. pKa determination of water-insoluble drugs in organic solvent-water mixtures. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **1999**, 20, 631-641.
- [10] - S. Hilal, S. W. Karickhoff and L. A. Carreira, A rigorous test for SPARC's chemical reactivity models: estimation of more than 4300 ionisation pKa's. *Quant. Struc. Act. Rel.* **1995**, 14, 348-355.
- [11] - S. Hilal, Y. El-Shabrawy, L. A. Carreira, S. W. Karickhoff, S. S. Toubar and M. Rizk, Estimation of the ionization pKa of pharmaceutical substances using the computer program SPARC. *Talanta* **1996**, 43, 607-619.
- [12] - P. Musto, F. E. Karasz and W. J. MacKnight, Fourier transform infra-red spectroscopy on the thermo-oxidative degradation of polybenzimidazole and of a polybenzimidazole / polyetherimide blend. *Polymer* **1993**, 34, 2934-2945.
- [13] - R. Bouchet and E. Siebert, Proton conduction in acid doped polybenzimidazole. *Solid State Ionics* **1999**, 118, 287-299.
- [14] - P. Staiti, F. Lufrano, A. S. Arico, E. Passalacqua and V. Antonucci, Sulfonated polybenzimidazole membranes - preparation and physico-chemical characterization. *J. Membr. Sci.* **2001**, 188, 71-78.
- [15] - J. R. Holland, R. W. Richard, A. N. Burgess and A. Nevin, Size exclusion chromatographic investigation of the conversion of a precursor polymer to poly(p-phenylene). *Polymer* **1994**, 35, 4133-4139.

- [16] - S. Qing, W. Huang and D. Yan, Synthesis and characterization of thermally stable sulfonated polybenzimidazoles obtained from 3,3'-Disulfonyl-4,4'-dicarboxydiphenylsulfone. *J. Polym. Sci. (A) : Polym. Chem.* **2005**, 43, 4363-4372.
- [17] - S. Qing, W. Huang and D. Yan, Synthesis and characterization of thermally stable sulfonated fluorine containing polybenzimidazoles. *Acta Chimica Sinica* **2005**, 63, 667-670.
- [18] - S. Qing, W. Huang and D. Yan, Synthesis and characterization of thermally stable sulfonated polybenzimidazoles. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 1589-1595.
- [19] - S. Qing, W. Huang and D. Yan, Synthesis and properties of soluble sulfonated polybenzimidazoles. *React. Funct. Polym.* **2006**, 66, 219-227.
- [20] - F. Wang, M. Hickner, Q. Ji, W. Harrison, J. Mecham, T. A. Zawodzinski and J. E. McGrath, Synthesis of highly sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers via direct polymerisation. *Macromol. Symp.* **2001**, 175, 387-395.
- [21] - Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko and S. K. X. Li, Low-swelling proton-conducting copoly(aryl ether nitrile)s containing naphthalene structure with sulfonic acid groups meta to the ether linkage. *Polymer* **2006**, 47, 808-816.
- [22] - J. A. Asensio, S. Borros and P. Gomez-Romero, Proton-conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonated benzimidazoles. *J. Polym. Sci. (A) : Polym. Chem.* **2002**, 40, 3703-3710.
- [23] - A. Taeger, C. Vogel, D. Lehman, W. Lenk, K. Schlenstedt and J. Meier-Haack, Sulfonated multiblock copoly(ether sulfone)s as membrane materials for fuel cell applications. *Macromol. Symp.* **2004**, 210, 175-184.
- [24] - P. M. Hergenrother, J. G. Smith and J. W. Connell, Synthesis and properties of poly(arylene ether benzimidazole)s. *Polymer* **1993**, 34, 856-865.

PROPRIÉTÉS DES MEMBRANES PBI SULFONÉS

I Introduction.....	158
II Préparation des membranes.....	158
<i>II-1 Membranes sPBI.....</i>	<i>158</i>
II-1-1 Membranes copolymères.....	158
II-1-2 Membranes sPBI mélanges.....	160
<i>II-2 Membranes @sPBI.....</i>	<i>162</i>
II-2-1 Membranes copolymères.....	162
II-2-2 Membranes mélanges.....	162
<i>II-3 Membranes sPBI* et @sPBI*.....</i>	<i>163</i>
II-3-1 Membranes copolymères.....	163
II-3-2 Membranes hautement sulfonées obtenues à partir de mélanges.....	164
III Propriétés des membranes.....	166
<i>III-1 Stabilité thermique.....</i>	<i>166</i>
III-1-1 sPBI.....	167
III-1-2 @sPBI.....	170
III-1-3 PBI hautement sulfonés.....	172
<i>III-2 Mesure de la température de transition vitreuse (Tv).....</i>	<i>173</i>
<i>III-3 Stabilité en milieu aqueux oxydant.....</i>	<i>174</i>
III-3-1 sPBI.....	175
III-3-2 @sPBI.....	177
III-3-3 PBI hautement sulfonés.....	178
<i>III-4 Gonflement dans l'eau.....</i>	<i>179</i>
III-4-1 sPBI.....	181
III-4-2 @sPBI.....	186
III-4-3 PBI hautement sulfonés.....	190
III-4-3-1 sPBI* et @sPBI*.....	190
III-4-3-2 Membranes mélanges hautement sulfonées.....	191
III-4-4 Conclusion.....	194
<i>III-5 Conductivité ionique.....</i>	<i>194</i>
III-5-1 sPBI.....	198
III-5-2 @sPBI.....	201
III-5-3 PBI hautement sulfonés.....	203
III-5-3-1 sPBI* et @sPBI*.....	203
III-5-3-2 Membranes mélanges hautement sulfonées.....	205
III-5-4 Conclusion.....	207
IV Test en pile.....	208
IV-1 Performance.....	208
IV-2 Durabilité.....	210
IV-3 Conclusion.....	211
V Conclusion.....	212
Références bibliographiques.....	213

I Introduction

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 2, un protocole de synthèse impliquant un solvant acide a permis la préparation de PBI sulfonés présentant une grande variété de structures et de taux de sulfonation. A partir de ces polymères, nous avons donc tenté de préparer des membranes denses, dans le but d'obtenir des informations permettant d'appréhender leur utilisation en tant qu'électrolyte polymère pour pile à combustible. A ce titre, les propriétés de stabilité thermique, de résistance à l'oxydation, de gonflement à l'eau et de conductivité ionique ont fait l'objet d'études détaillées.

II Préparation des membranes

II-1 Membranes sPBI

II-1-1 Membranes copolymères

Les membranes ont été préparées selon le procédé dit de coulée-évaporation d'une solution du polymère, comme représenté Figure 1. La poudre de polymère est mise en solution à chaud dans la NMP en additionnant quelques gouttes de triéthylamine. Après quelques heures sous forte agitation, on récupère une solution visqueuse qu'on filtre pour éliminer les éventuels microgels résiduels. La solution de polymère est alors étalée sur une plaque de verre de manière homogène, à l'aide d'un filmographe. Celle-ci est ensuite placée sur une plaque chauffante dont on contrôle la montée en température, sous flux d'azote. Elle est maintenue 14 heures à 60°C, puis la température est graduellement montée jusqu'à 200°C.

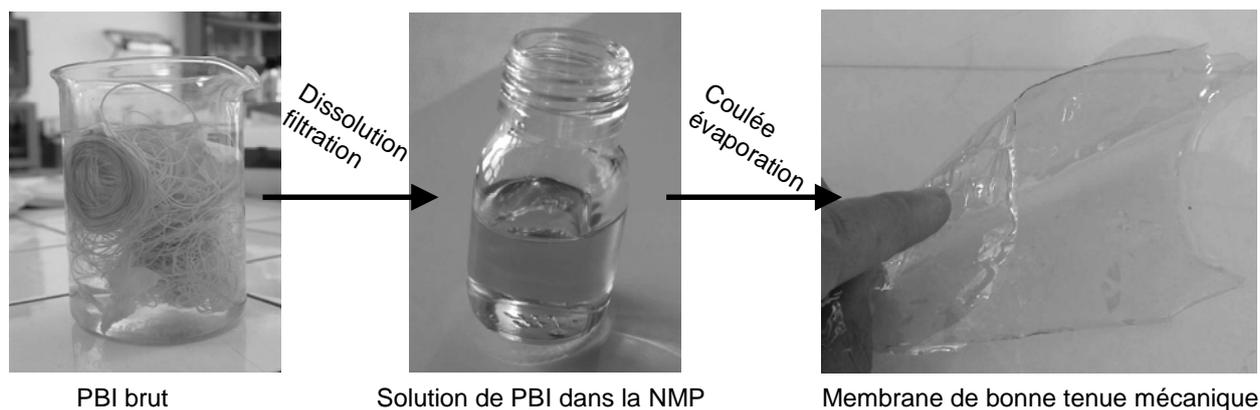


Figure 1 : Procédé général d'élaboration des membranes

Après ce traitement thermique, on obtient ainsi une membrane sous la forme sulfonate de triéthylammonium. Celle-ci est décollée de la plaque de verre par immersion dans l'eau, puis repassée sous sa forme acide en la maintenant pendant 24 heures dans une solution HCl 0.5M. La plupart des protocoles d'acidification des membranes préconisés dans la littérature font intervenir des solutions d'acide phosphorique¹ ou d'acide sulfurique²⁻⁴. Bien que les membranes soient rincées de nombreuses fois à l'eau distillée, il est possible que de l'acide résiduel reste dans la membrane, entraînant une surestimation des conductivités⁵. Ce problème de rinçage des membranes est d'autant plus important dans le cas des PBI que leur affinité pour ces acides est forte. C'est pourquoi il nous a semblé plus judicieux de retenir l'acide chlorhydrique comme milieu acidifiant. En effet, les traces éventuelles de HCl restées dans la membrane après les rinçages peuvent être éliminées lors du séchage final sous vide (16h, 120°C).

De façon surprenante, on a pu observer que les membranes obtenues sont relativement cassantes lorsqu'elles sont complètement sèches, mais retrouvent leur flexibilité à l'état hydraté. Leur épaisseur est comprise entre 25 et 75 μm .

L'acidification complète des membranes est contrôlée de deux manières complémentaires. La première est basée sur une comparaison des spectres RMN ^1H de la membrane avant et après traitement (Figure 2). On suit ainsi la disparition des pics de résonance à 1.1 et 3.4 ppm correspondant au motif triéthylammonium. La seconde vérification est la titration acido-basique de la membrane acidifiée en utilisant le protocole décrit précédemment. Par ces deux approches, nous avons pu vérifier que l'échange s'opérait correctement et

redonnait une membrane avec un taux de fonctions acides équivalent à celui du polymère avant sa mise en forme.

Dans la suite du chapitre, on utilisera pour désigner les membranes l'acronyme du polymère dont elles sont issues.

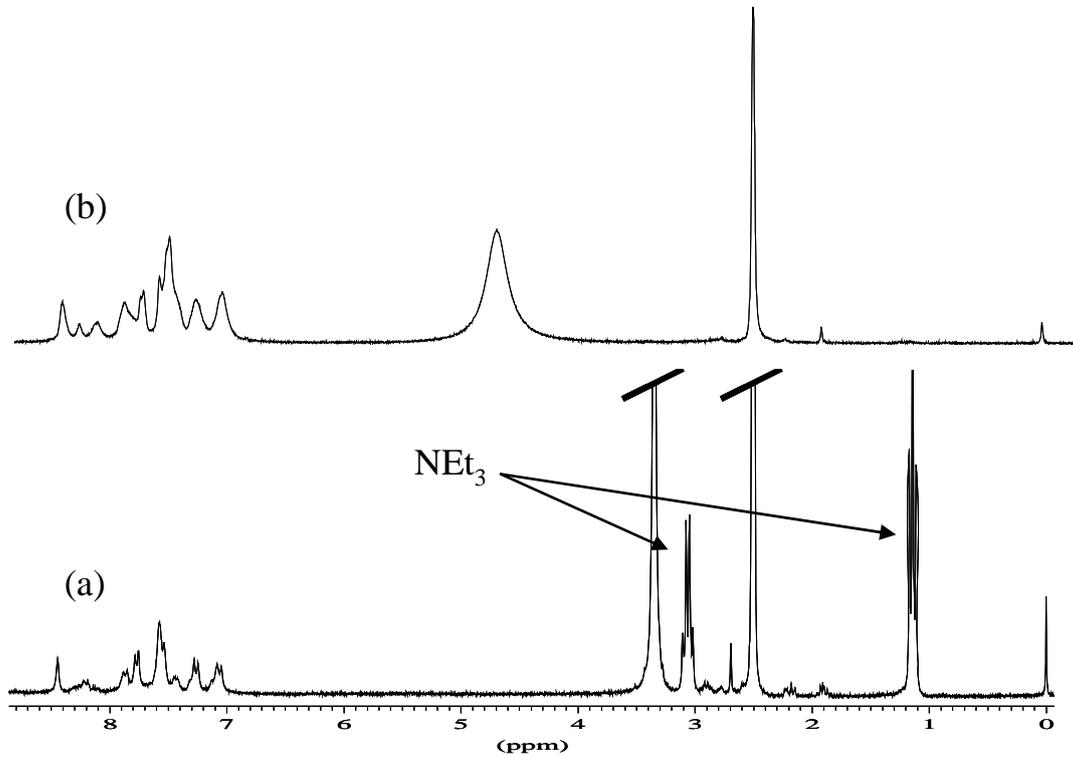


Figure 2 : Spectres RMN ^1H de la membrane sPBI75stat avant (a) et après (b) acidification

II-1-2 Membranes sPBI mélanges

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, des copolymères ayant des taux de sulfonation de 50 et 75% ont été synthétisés. Ces copolymères ont été préparés avec une répartition des motifs sulfonés statistique ou séquencée (séquences contenant en moyenne 5 ou 10 motifs sulfonés). Un autre type de membrane a été également préparé, par le mélange des deux homopolymères nsPBI et sPBI100 avec des proportions telles qu'on retrouve la composition globale des copolymères. Le taux de sulfonation du mélange obtenu est donné par la relation :

$$\tau_{SO_3H} = \frac{w_{sPBI100} \times m_{sPBI100} / M_{\text{motif sulfo}}}{w_{sPBI100} \times m_{sPBI100} / M_{\text{motif sulfo}} + w_{nsPBI} \times m_{nsPBI} / M_{\text{motif nonsulfo}}} \times 100$$

Avec $w_{sPBI100}$: concentration massique de la solution de sPBI100 (%)

$m_{sPBI100}$: masse de solution de sPBI100 dans le mélange (g)

$M_{\text{motif sulfo}}$: masse molaire du motif de répétition sulfoné (g/mol)

La solution de sPBI100 utilisée pour la préparation de ces membranes composées du mélange des polymères est une solution basique afin d'avoir le polymère sous sa forme sulfonate de triéthylammonium. En effet, les interactions de type acide-base entre sPBI100 acide et nsPBI sont telles que le mélange des deux solutions se traduit immédiatement par la précipitation d'un complexe sPBI100-nsPBI complètement insoluble. En revanche, en ajoutant la solution de nsPBI à la solution de sPBI100 sous forme sulfonate de triéthylammonium, on obtient une solution parfaitement claire et homogène, comme on peut l'observer sur la Figure 3. En associant du PBI et du PEEK sulfoné⁶, Kerres et ses collaborateurs ont également observé, lorsque le polymère sulfoné est sous sa forme acide, cette précipitation d'un « complexe polysels » insoluble.

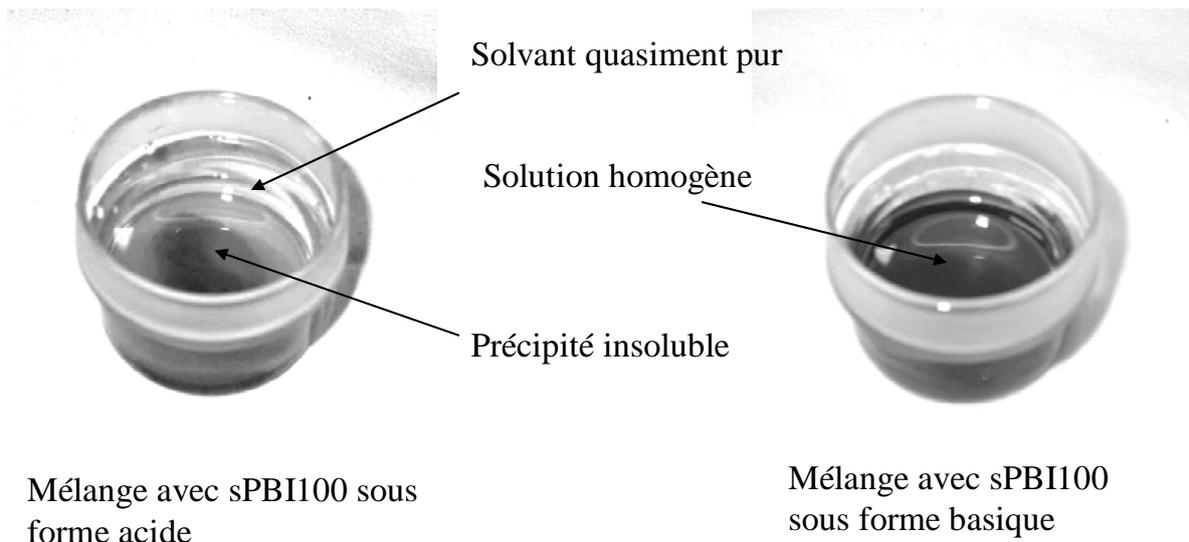


Figure 3 : Aspect visuel des mélanges selon la forme des groupements sulfonés

On mélange donc la solution NMP de sPBI100 sous forme triéthylammonium avec la solution NMP de nsPBI dans des proportions calculées à partir de l'équation mentionnée ci-dessus. Les mélanges sont laissés sous agitation une nuit puis les membranes sont mises en forme en utilisant le protocole défini pour les copolymères.

Trois nouvelles membranes homogènes ont été ainsi préparées : sPBI50mel, sPBI75mel et sPBI90mel avec des taux de sulfonation respectifs de 50, 75 et 90%. Ces membranes sont quelque peu cassantes à l'état sec, mais elles retrouvent toute leur flexibilité quand elles sont hydratées.

II-2 Membranes @sPBI

II-2-1 Membranes copolymères

Le protocole général utilisé pour la mise en œuvre des membranes copolymères @sPBI est le même que celui décrit au paragraphe précédent. Trois modifications ont néanmoins été apportées :

- le solvant utilisé pour la préparation des solutions de polymère est le DMSO.
- les membranes sont décollées de la plaque de verre par immersion dans une solution d'HCl, afin d'empêcher la solubilisation partielle des @sPBI basiques dans l'eau.
- la reprotonation des membranes @sPBI nécessite une solution plus concentrée en HCl (2M au lieu de 0.5M pour les sPBI).

Les membranes @sPBI sont légèrement moins cassantes à l'état sec que les sPBI.

II-2-2 Membranes mélanges

Des membranes mélanges ont également été préparées à partir des solutions des homopolymères nsPBI et @sPBI100. Par le même calcul que celui présenté au paragraphe II-1-2, on fixe les proportions de chacune de ces solutions de manière à obtenir des membranes de 50, 75 et 90% de sulfonation. On les appelle respectivement @sPBI50mel, @sPBI75mel et @sPBI90mel.

II-3 Membranes sPBI * et @sPBI *

II-3-1 Membranes copolymères

On a choisi pour le séchage de ces membranes un traitement thermique différent des cas précédents, à savoir 48h à 50°C sous azote. En effet, les tensions internes de ces polymères sont telles que leurs membranes craquent lorsqu'elles sont séchées à plus forte température. Ces fortes tensions internes sont essentiellement dues au taux de sulfonation important de ces polymères : ce sont les PBI les plus sulfonés qui sont le plus sujet au craquellement.

Il a ainsi été impossible de faire une membrane de bonne dimension pour les polymères de taux de sulfonation supérieur à 125% (sPBI133, sPBI150, sPBI200, @sPBI133 et @sPBI150), et ce quel que soit le cycle thermique choisi pour l'évaporation du solvant. Sur la Figure 4 on voit par exemple l'aspect de la membrane sPBI133 après séchage.

Il est important de noter que ces phénomènes sont bien liés aux tensions internes des membranes et non aux polymères qui seraient de faibles masses molaires. Deux observations vont dans ce sens :

- la viscosité inhérente de tous ces polymères est caractéristique de polymères de hautes masses.
- chaque petit morceau de la membrane craquelée possède de très bonnes propriétés mécaniques.

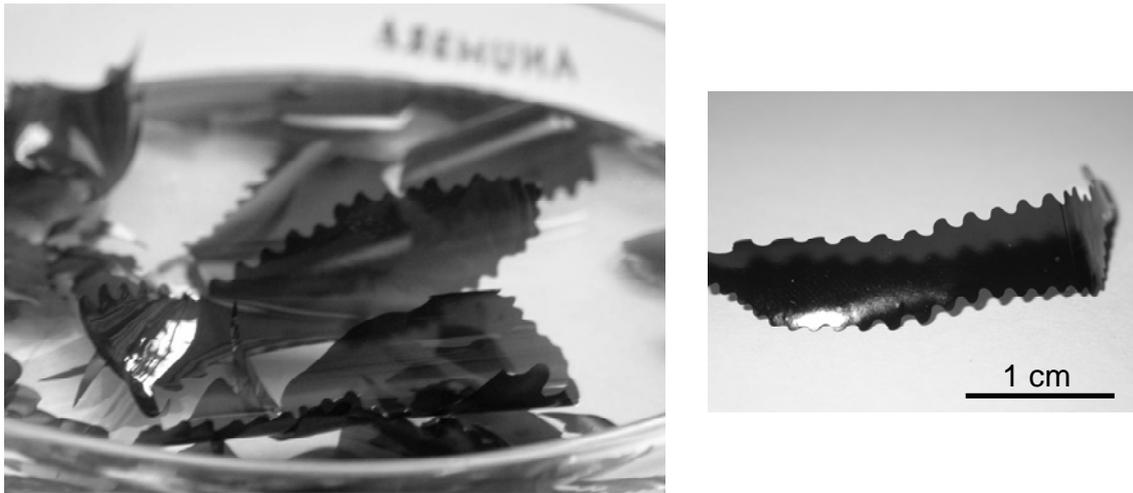


Figure 4 : Détails de la membrane craquelée sPBI 133

II-3-2 Membranes hautement sulfonées obtenues à partir de mélanges

L'objectif de cette dernière série de membranes mélanges a été de préparer des membranes de fort taux de sulfonation présentant malgré tout une bonne tenue mécanique. Pour ce faire on réalise des membranes mélanges par mélange des polymères sPBI200 et nsPBI.

En effet, les travaux de Kerres⁶⁻⁹ ont montré que les mélanges de polymères acide et basique présentaient des « réticulations ioniques » clairement identifiables par spectroscopie^{10,11} (infra-rouge et RMN ¹⁵N). Ces interactions spécifiques entre les sites acides du premier polymère et les sites basiques du second confèrent à la membrane des bonnes propriétés mécaniques qui lui permettent de supporter des taux de sulfonation supérieurs sans pour autant être fragile ou soluble dans l'eau comme c'est le cas pour beaucoup de polymères sulfonés classiques.

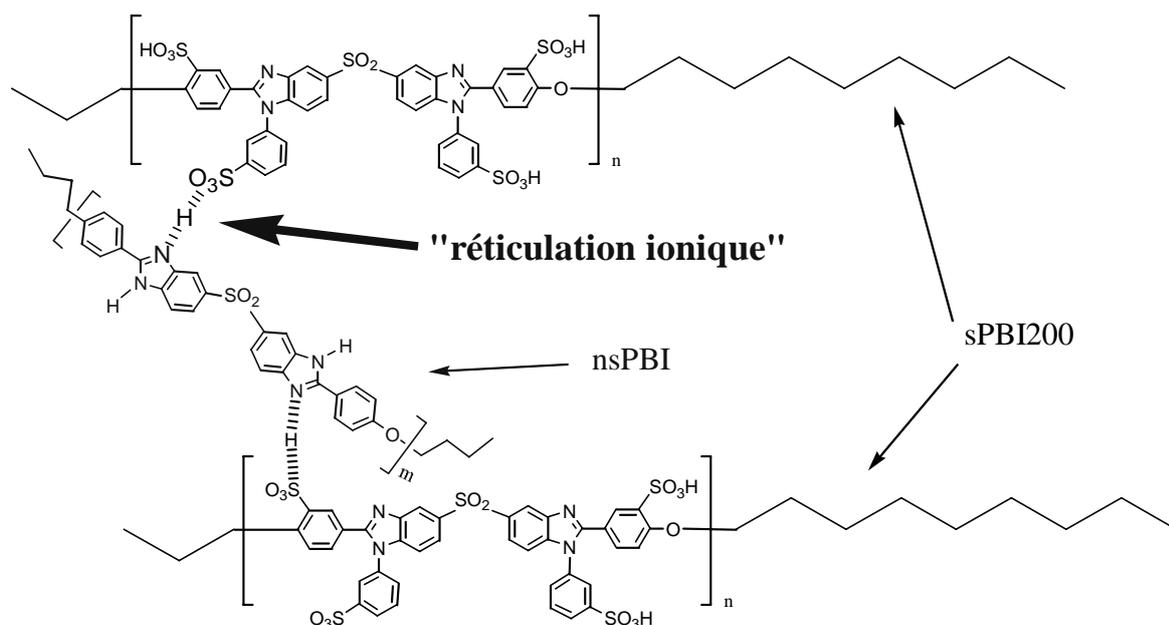


Figure 5 : Structure des membranes mélanges hautement sulfonées

Ces membranes représentées sur la Figure 5 sont préparées à partir d'une solution DMSO de sPBI200 sous forme sulfonate de triéthylammonium et d'une solution DMSO de nsPBI. Pour fixer le taux de sulfonation (τ_{SO_3H} , en %) des membranes, la relation suivante a été utilisée :

$$\tau_{SO_3H} = \frac{n_{SO_3H}}{n_{benzimidazole}} \times 100 = \frac{4 \times \frac{m_{sPBI200} \times w_{sPBI200}}{M_{sPBI200}}}{2 \times \frac{m_{sPBI200} \times w_{sPBI200}}{M_{sPBI200}} + 2 \times \frac{m_{nsPBI} \times w_{nsPBI}}{M_{nsPBI}}} \times 100$$

Avec $m_{sPBI200}$: masse de solution de sPBI200 dans le mélange (g)

$w_{sPBI200}$: concentration massique de la solution de sPBI200 (%)

$M_{sPBI200}$: masse molaire du motif de répétition de sPBI200 (g/mol)

Ainsi, à partir de quantités variables des deux solutions de polymères, on peut préparer un grand nombre de membranes mélanges possédant des forts taux de sulfonation. Pour obtenir des membranes denses, nous avons utilisé pour évaporer le solvant les mêmes conditions thermiques que celles exposées au paragraphe précédent.

Afin d'éviter la solubilisation partielle d'une partie de la membrane lors de son décollage de la plaque de verre, celle-ci est immergée dans une solution

d'acide chlorhydrique 2M afin de revenir très rapidement à la forme acide des SO_3H et ainsi provoquer en même temps une réticulation ionique qui rend la membrane insoluble dans l'eau.

Là encore, les membranes obtenues sont extrêmement fragiles à l'état sec mais retrouvent leur flexibilité sitôt hydratées.

Comme il avait été observé par Kerres⁶, cette méthode donne accès à des membranes présentant des taux de sulfonation élevés. Si avec les copolymères des taux de sulfonation de 125% peuvent être atteints, on peut cette fois aller jusqu'à 160%. Toutes les membranes ainsi obtenues sont répertoriées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Membranes mélanges hautement sulfonées

Acronyme	Taux de sulfonation (%)	CEI (meq/g)
sPBI100mel	100	2.83
sPBI110mel	110	3.04
sPBI125mel	125	3.27
sPBI140mel	140	3.52
sPBI150mel	150	3.66
sPBI160mel	160	3.80

III Propriétés des membranes

III-1 Stabilité thermique

Les PBI font partie de la famille des polymères aromatiques hétérocycliques particulièrement connus pour leur grande stabilité thermique. L'étude par ATG des PBI sulfonés préparés a été abordée pour apprécier comment la bonne tenue en température des PBI peut être affectée par la présence des SO_3H .

III-1-1 sPBI

Dans un premier temps, les sPBI ont fait l'objet d'une analyse ATG dynamique. Plus précisément, les échantillons ont été soumis à une montée en température de 10°C/min sous une atmosphère inerte (He) jusqu'à la température de 700°C. Trois exemples de thermogrammes sont présentés Figure 6.

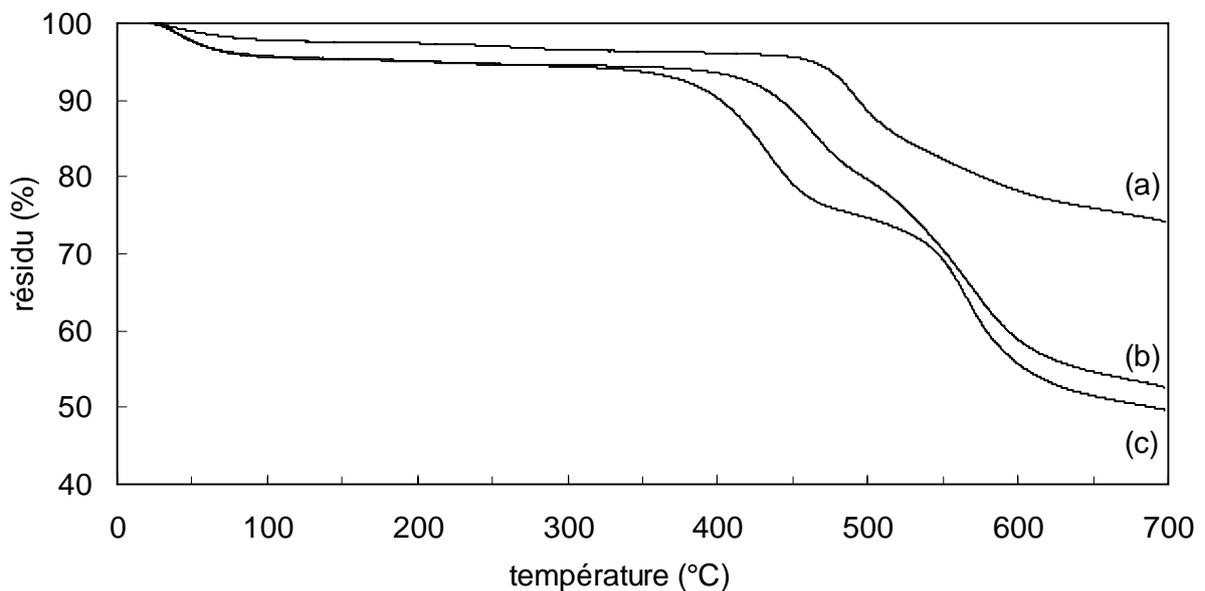


Figure 6 : ATG dynamique de nsPBI (a), sPBI50stat (b) et sPBI 100 (c)

On retrouve sur ces thermogrammes trois parties distinctes, chacune associée à un phénomène thermique spécifique. La première concerne le domaine de température entre 30 et 120°C, qui correspond à l'élimination de l'eau sorbée par les membranes. On retrouve un phénomène conforme aux données de la littérature qui font état de molécules d'eau très fortement adsorbées sur les PBI¹², et d'un comportement hygroscopique très marqué des polymères sulfonés.

La deuxième partie, entre 350 et 470°C, correspond cette fois à une perte de masse consécutive à une dégradation du polymère. Celle-ci résulte de la réaction de désulfonation thermique du sPBI, et donne lieu à un dégagement de SO₂ et H₂O¹³. A condition que la désulfonation ne soit pas concomitante à la

dégradation des chaînes macromoléculaires, on peut calculer une valeur approchée de la CEI du polymère à partir de cette perte de masse (Tableau 2). A l'exception des sPBI50 pour lesquels on trouve une CEI un peu surestimée à cause du chevauchement entre la fin de la désulfonation et le début de la dégradation du squelette, toutes ces mesures expérimentales sont cohérentes avec les valeurs théoriques.

Tableau 2 : Analyse thermique des PBI sous ATG dynamique

Acronyme	T _{5%} (°C) [†]	CEI (meq/g)	
		théorique	mesurée par ATG
nsPBI	482	0	-
sPBI50stat	441	1.61	1.88
sPBI50seq5	437	1.61	1.85
sPBI50seq10	433	1.61	1.82
sPBI50mel	441	1.61	1.93
sPBI75stat	408	2.15	2.16
sPBI75seq5	412	2.15	2.20
sPBI75seq10	415	2.15	2.22
sPBI75mel	416	2.15	2.23
sPBI90sta	417	2.41	2.37
sPBI90mel	413	2.41	2.40
sPBI100	399	2.57	2.54

[†] température pour laquelle on a 5% de perte de masse en polymère sec

Enfin, la dernière perte de masse observée survient à partir de 460°C quel que soit le PBI étudié et correspond à la dégradation du squelette PBI.

Alors que sur d'autres ionomères tels que le polystyrène sulfoné la température de désulfonation a été observée comme indépendante du taux de sulfonation¹⁴, il n'en est pas de même pour ces PBI sulfonés. En effet sur la Figure 6 qui reprend les thermogrammes de sPBI100 et sPBI50stat, on remarque une différence de 50°C entre les températures de début de désulfonation. En sachant que les fonctions SO₃H sont fixées sur la chaîne macromoléculaire de

façon identique pour les deux polymères, cette différence ne peut s'expliquer qu'en prenant en considération la structuration des chaînes macromoléculaires qui dépend, notamment dans le cas présent, des interactions acides-bases (SO_3H -benzimidazole). La désulfonation qui intervient à plus haute température pour le sPBI50stat est probablement dûe au fait que ses interactions SO_3H -benzimidazole sont de plus haute énergie, comme mentionné dans le paragraphe IV-6-1 du chapitre 2. Ces interactions plus fortes entraînent une dissociation plus grande entre le proton acide et le groupement sulfoné. Sa structure moléculaire se rapproche alors de celle d'un sulfonate dont la stabilité thermique supérieure aux SO_3H a été montrée sur de nombreux polymères^{13,15}.

Il est évident qu'une étude ATG en mode dynamique ne permet pas d'apprécier réellement la stabilité thermique d'un polymère, elle donne tout au plus des indications sur les domaines de dégradation. Pour mieux définir le profil de stabilité thermique d'un polymère, des analyses en mode isotherme sont nécessaires. Dans notre cas, des ATG en mode isotherme sous air (atmosphère oxydante) à 200°C ont été réalisées. Le thermogramme de sPBI100 est donné en exemple Figure 7. Aucune perte de masse significative n'est observée au bout de 50 heures dans ces conditions, signe d'une bonne stabilité thermique.

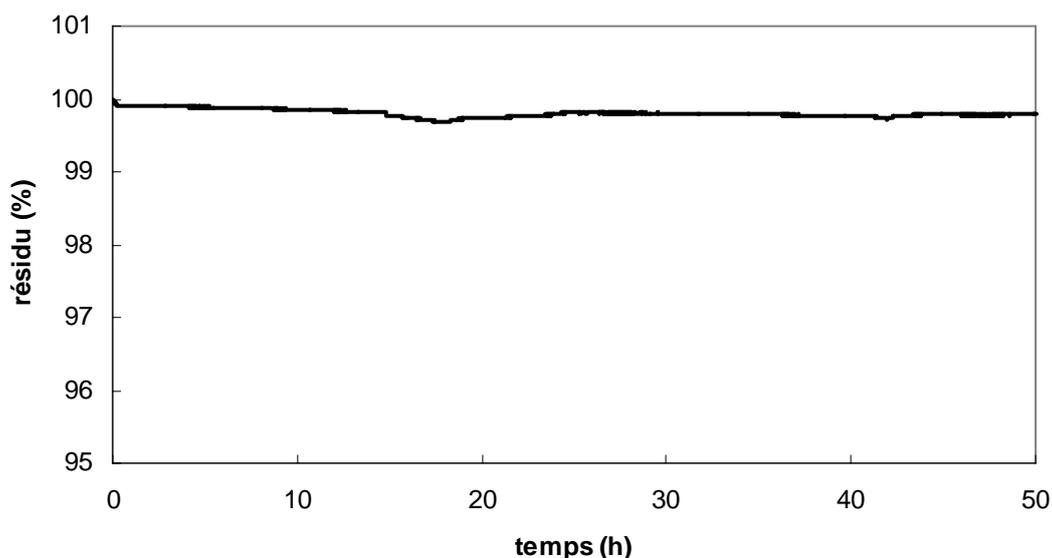


Figure 7 : Thermogramme du sPBI 100 à 200°C sous air

III-1-2 @sPBI

A la différence des expériences décrites dans le paragraphe précédent, nous nous sommes cette fois affranchi de la teneur initiale des membranes en eau par un prétraitement de déshydratation à 200°C. On observe alors très bien sur la Figure 8 la corrélation qui existe entre la première perte de masse (liée à la désulfonation) et la CEI des membranes.

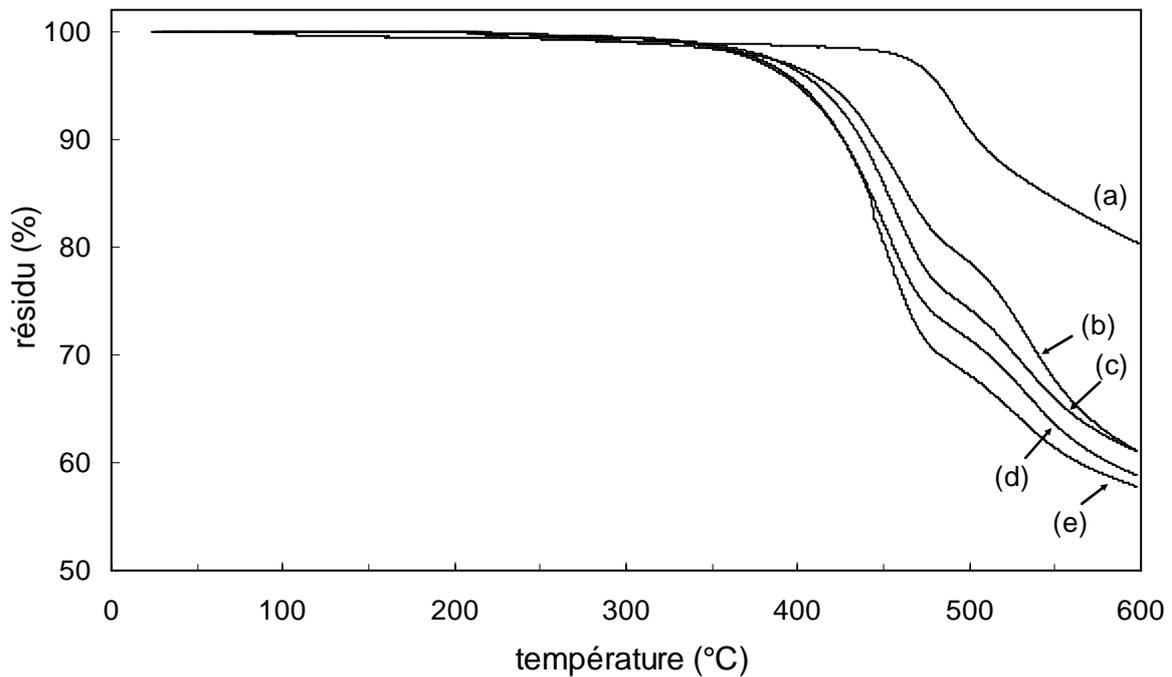


Figure 8 : ATG dynamiques de nsPBI (a), @sPBI50stat (b), @sPBI75stat (c), @sPBI90stat (d), et @sPBI100 (e)

Les valeurs de CEI calculées à partir de la première perte de masse observée en ATG sont supérieures de l'ordre de 10 à 20% aux valeurs théoriques et à celles mesurées par RMN et titration. Cette surestimation est due au recouvrement assez important entre la fin de la désulfonation et le début de la dégradation du squelette PBI.

A première vue, si on regarde la température pour laquelle on a une perte de masse de 5% du polymère ($T_{5\%}$) qui est souvent évoquée dans la littérature¹⁶ comme indicateur de stabilité thermique, on a apparemment un léger effet de la CEI sur la température de désulfonation. Comme on peut le constater Tableau 3,

on a en moyenne une valeur de 420°C pour T_{5%} avec les @sPBI50 et de 400°C pour @sPBI100. Or la valeur de 5 % de dégradation du polymère ne correspond pas à la même quantité de SO₃H éliminée selon que la CEI du polymère est élevée ou non. Si on compare maintenant la température de demi-désulfonation, c'est-à-dire la température pour laquelle on a dégradé 50% de la quantité théorique de SO₃H du polymère, cet effet disparaît complètement et cette température caractéristique devient indépendante du taux de sulfonation (435°C), corroborant les conclusions de Nasef et al.¹⁴ à ce sujet.

Tableau 3 : Analyse thermique des @sPBIs sous ATG dynamique

Acronyme	T _{5%} (°C) ^a	T _{1/2} (°C) ^b	CEI (meq/g)	
			théorique	par ATG
nsPBI	482		0	-
@sPBI50stat	418	434	1.84	2.42
@sPBI50seq5	424	436	1.84	2.15
@sPBI50seq10	421	434	1.84	2.22
@sPBI50mel	416	433	1.84	2.21
@sPBI75stat	407	436	2.57	3.01
@sPBI75seq5	411	436	2.57	3.02
@sPBI75seq10	412	435	2.57	3.01
@sPBI75mel	415	432	2.57	2.95
@sPBI90stat	399	433	2.96	3.40
@sPBI90mel	404	435	2.96	3.34
@sPBI100	401	436	3.20	3.46

^a température pour laquelle on a 5% de perte de masse en polymère sec

^b température pour laquelle on a éliminé la moitié des SO₃H du polymère

Des analyses effectuées en mode isotherme à 200°C sous air ont également été réalisées sur ces @sPBI, et confirment leur bonne stabilité thermique.

III-1-3 PBI hautement sulfonés

On regroupe sous cette appellation « PBI hautement sulfonés » toutes les membranes dont le taux de sulfonation est supérieur à 100%, c'est-à-dire les sPBI*, @sPBI* et les membranes mélanges hautement sulfonées.

Leur stabilité thermique a été évaluée par ATG dynamique après un prétraitement de déshydratation des membranes.

Tableau 4 : Analyse thermique des PBI hautement sulfonés par ATG

Acronyme	T _{5%} (°C)	CEI (meq/g)	
		théorique	par ATG
<i>sPBI100</i>	399	2.57	2.54
sPBI105	380	2,68	2.56
sPBI110	397	2,77	2.61
sPBI115	389	2,87	2.64
sPBI120	382	2,97	2.77
sPBI125	390	3,06	2.92
<i>@sPBI100</i>	401	3.20	3.46
@sPBI105	368	3,28	3.36
@sPBI110	388	3,35	3.42
@sPBI115	377	3,43	3.30
@sPBI120	374	3,49	4.08
@sPBI125	371	3,56	3.41
sPBI100mel	390	2.83	-
sPBI110mel	369	3.04	-
sPBI125mel	374	3.27	-
sPBI140mel	359	3.52	-
sPBI150mel	359	3.66	-
sPBI160mel	356	3.80	-

On retrouve pour toutes ces membranes une bonne stabilité thermique.

La détermination par ATG de la CEI des sPBI* et @sPBI* a été réalisée, et les valeurs obtenues sont cohérentes avec les valeurs théoriques. Cependant,

ces membranes ont des compositions trop proches pour que cette mesure, qui reste assez peu précise, puisse donner des informations permettant de mettre en évidence un comportement thermique spécifique.

En ce qui concerne les membranes mélanges hautement sulfonées, celles-ci ne présentent pas de désulfonation clairement séparée de la dégradation du squelette macromoléculaire, ce qui empêche toute détermination de leur CEI par ATG.

III-2 Mesure de la température de transition vitreuse (T_v)

Dans le cadre de nos travaux sur la caractérisation des propriétés thermiques de nos membranes polymères, nous avons tenté de déterminer la T_v de certains d'entre eux par analyse thermomécanique (ATM). Un exemple de courbe ATM est représenté Figure 9.

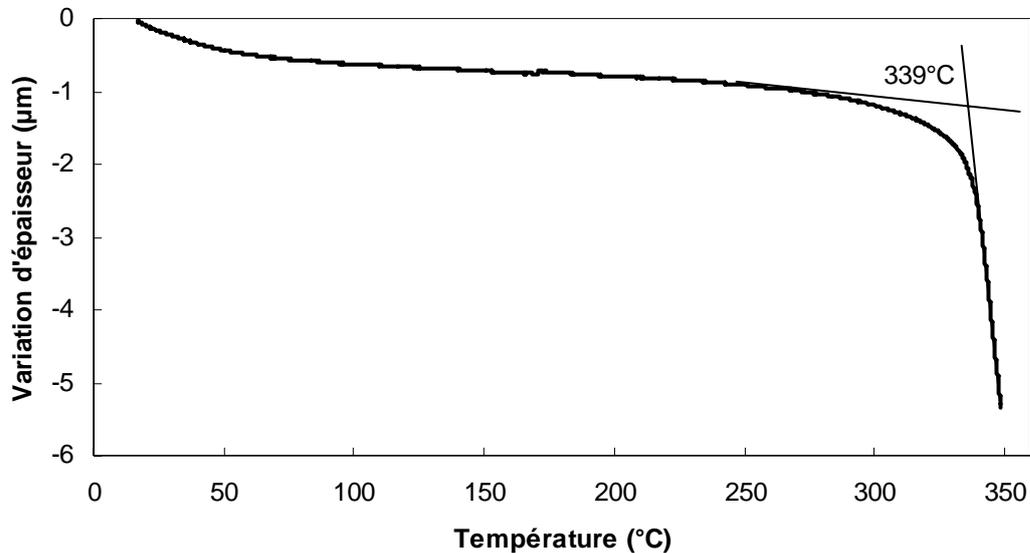


Figure 9 : Courbe ATM de sPBI 100 Na et détermination de sa T_v

Alors qu'on observe pour la forme basique de ces membranes une transition vitreuse aux alentours de 335°C (Tableau 5), leur forme protonée n'est sujette à aucun phénomène de relaxation mécanique sur la gamme de température accessible. Ce phénomène peut s'expliquer par une rigidification de

la structure suite aux interactions ioniques SO_3H -benzimidazole, repoussant cette relaxation mécanique à des températures supérieures à la stabilité thermique du matériau.

Tableau 5 : T_v des polymères sous leur forme sulfonate de sodium

Acronyme	nsPBI	sPBI50stat	sPBI75stat	sPBI90stat	sPBI100	@sPBI50stat	@sPBI75stat	@sPBI90stat	@sPBI100
T_v (°C)	336	329	328	334	339	340	341	347	337

Par ailleurs, il est très surprenant de constater que les T_v mesurées par cette méthode sont toutes très proches quelle que soit la structure du polymère ou son taux de sulfonation. A partir de ces résultats, considérer que la T_v est indépendante du taux de sulfonation serait une conclusion hasardeuse. En revanche, ils mettent en évidence la difficulté de mesurer la T_v de ce type de polymères.

III-3 Stabilité en milieu aqueux oxydant

Un des points clé pour les polymères utilisés comme membrane de pile à combustible est leur résistance à l'oxydation en milieu aqueux. En effet, Büchi¹⁷ et al. ont montré que la consommation incomplète de O_2 à la cathode pouvait conduire, consécutivement à son passage à travers la membrane, à la formation côté anode d'espèces radicalaires telles que $\text{HO}_2\cdot$ ou $\text{HO}\cdot$ ¹⁸ capables de réagir avec les chaînes macromoléculaires et de conduire à plus ou moins long terme à la fragilisation de la membrane.

Pour évaluer la stabilité chimique en milieu oxydant des membranes, le réactif de Fenton est couramment utilisé. Ce réactif est en fait une solution aqueuse d'eau oxygénée (30%) contenant 30ppm de FeSO_4 . Sous l'effet de la température, l'eau oxygénée va se décomposer en radicaux $\text{OH}\cdot$, réaction catalysée par le sulfate de fer. En plaçant un échantillon d'une membrane de

polymère dans ce mélange à une température donnée, on peut apprécier qualitativement la résistance de la membrane en la sollicitant mécaniquement selon le test qui consiste à la plier comme illustré Figure 10. La membrane est considérée comme fragilisée lorsqu'elle casse sous cette contrainte.



Figure 10 : Test qualitatif de la stabilité mécanique de la membrane

Il est important de rappeler le caractère purement qualitatif et comparatif de ce test. En aucun cas il ne s'agit d'une simulation ex-situ reproduisant fidèlement les conditions expérimentales d'une pile en fonctionnement. La question de temps est elle-même qualitative étant donnée la décomposition rapide de H_2O_2 en présence de $FeSO_4$.

III-3-1 sPBI

Les résultats expérimentaux obtenus sur les membranes sPBI sont présentés dans le Tableau 6, et à titre indicatif des résultats tirés de la littérature concernant d'autres polymères sulfonés placés dans les mêmes conditions sont également présentés.

Tableau 6 : Stabilité des membranes sPBI dans le réactif de Fenton

Acronyme	CEI (meq/g)	Dégradation (h)	Référence
nsPBI	0	> 360	*
sPBI50stat	1.61	134	*
sPBI50seq5	1.61	188	*
sPBI50seq10	1.61	160	*

Acronyme	CEI (meq/g)	Dégradation (h)	Référence
sPBI50mel	1.61	168	*
sPBI75stat	2.15	91	*
sPBI75seq5	2.15	72	*
sPBI75seq10	2.15	56	*
sPBI75mel	2.15	75	*
sPBI90stat	2.41	47	*
sPBI90mel	2.41	56	*
sPBI100	2.57	51	*
<i>Polyimide sulfoné</i>	1.52	23	¹⁹
<i>Poly(arylene ether)sulfoné</i>	1.74	4	²⁰
<i>sPEEK</i>	1.6	6	*

* ce travail

La première observation qu'on peut faire est la bonne stabilité de toutes les membranes sPBI comparée aux autres polymères sulfonés. Cependant on constate que cette stabilité diminue sensiblement avec le taux de sulfonation des polymères. On passe ainsi d'une stabilité supérieure à 360 heures pour le nsPBI à 50 heures pour sPBI100. Cet effet de la sulfonation sur la stabilité dans le réactif de Fenton est couramment observé sur les membranes ionomères²¹, mais ce phénomène reste rarement expliqué.

Une première explication qui peut être raisonnablement avancée concerne l'augmentation du gonflement à l'eau des membranes avec le taux de sulfonation. Une membrane plus sulfonée sera donc en contact intime avec une quantité plus grande de solution oxydante.

Enfin, une deuxième hypothèse fait appel à l'effet activateur du proton acide des SO₃H sur la décomposition de H₂O₂ en espèces radicalaires. Il a en effet été montré²² que cette décomposition atteignait une vitesse maximale pour un pH proche de 3. Ce proton activerait donc la formation de radicaux à l'intérieur même de la membrane, favorisant une dégradation rapide.

L'analyse de ces résultats ne serait pas complète si on ne prenait pas en considération la grande différence de stabilité des sPBI50 par rapport aux sPBI75 et sPBI100. Si l'effet du taux de sulfonation est un facteur prépondérant, on peut

néanmoins considérer que d'autres facteurs contribuent à cette plus grande stabilité, comme la force des interactions SO_3H -benzimidazole, supérieure dans le cas de sPBI50. Du fait de ces interactions, le caractère acide des SO_3H de sPBI50 est moins marqué, ce qui selon l'hypothèse avancée ci-dessus diminue son effet catalytique sur la décomposition de H_2O_2 en espèces radicalaires.

Enfin, si l'effet du taux de sulfonation sur la stabilité des sPBI est évident, celui associé à l'architecture des polymères l'est beaucoup moins. En effet si on observe une meilleure stabilité pour les sPBI50 séquencés, la situation est inverse dans le cas des sPBI75. Par contre on note une évolution de la stabilité en fonction de la longueur des séquences sulfonées pour les deux copolymères.

III-3-2 @sPBI

Des échantillons de membranes @sPBI ont également été mis dans une solution de réactif de Fenton. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7.

La résistance à l'oxydation des membranes @sPBI est remarquable. Non seulement elle est très supérieure à celle des polymères « concurrents », mais également des sPBI évoqués dans le chapitre précédent. Le temps nécessaire à la dégradation des membranes @sPBI est quasiment deux fois supérieur à celui des sPBI. Cette bonne stabilité dans le réactif de Fenton résulte très probablement des interactions de forte énergie entre les SO_3H et les benzimidazoles déjà mentionnées dans le cas des sPBI50 du paragraphe précédent. On retrouve ainsi pour @sPBI100 une stabilité similaire à celle des sPBI50 qui possèdent des pontages ioniques de force comparable à celle des @sPBI.

Comme pour la série des sPBI, on observe que la durée de vie des membranes est d'autant plus faible que le taux de sulfonation augmente.

Tableau 7 : Stabilité des membranes @sPBI dans le réactif de Fenton

Acronyme	CEI (meq/g)	Dégradation (h)
nsPBI	0	> 360
@sPBI50stat	1.84	> 360
@sPBI50seq5	1.84	> 360
@sPBI50seq10	1.84	> 360
@sPBI50mel	1.84	> 360
@sPBI75stat	2.57	140
@sPBI75seq5	2.57	160
@sPBI75seq10	2.57	160
@sPBI75mel	2.57	140
@sPBI90stat	2.96	110
@sPBI90mel	2.96	110
@sPBI100	3.20	110

III-3-3 PBI hautement sulfonés

Les résultats des tests de dégradation effectués sur ces membranes sont résumés dans le Tableau 8.

L'étude de ces résultats montre que, dès lors que les membranes présentent un taux de sulfonation supérieur à 100%, elles sont sujettes à une dégradation bien plus rapide que leurs homologues sPBI100, @sPBI100 et sPBI100mel. Si dans les cas des membranes 100% sulfonées, tous les SO₃H sont engagés dans des interactions avec les benzimidazoles, au-delà on a un excès de SO₃H par rapport aux motifs benzimidazoles. Une certaine fraction de ces SO₃H (5/105 pour sPBI105 par exemple) se trouve donc libre de toute interaction ionique. On peut alors considérer que ceux-ci contribuent par la disponibilité des protons, à catalyser la réaction de décomposition de H₂O₂ en radicaux, et donc à rendre la dégradation des membranes plus rapide.

Il n'est donc pas surprenant d'observer que cette dégradation est d'autant plus rapide que la proportion de SO₃H « libres » est grande. Cependant en raison de leur plus grande fragilité, cette tendance est moins évidente pour les membranes sPBI*.

Tableau 8 : Stabilité des membranes hautement sulfonées dans le réactif de Fenton

Acronyme	CEI (meq/g)	Dégradation (h)	Acronyme	CEI (meq/g)	Dégradation (h)
<i>sPBI100</i>	2,57	51	sPBI100mel	2.83	80
sPBI105	2,68	1	sPBI110mel	3.04	8
sPBI110	2,77	6	sPBI125mel	3.27	9
sPBI115	2,87	3	sPBI140mel	3.52	3
sPBI120	2,97	1	sPBI150mel	3.66	3
sPBI125	3,06	2	sPBI160mel	3.80	2
<i>@sPBI100</i>	3.20	110			
@sPBI105	3,28	14			
@sPBI110	3,35	12			
@sPBI115	3,43	8			
@sPBI120	3,49	4			
@sPBI125	3,56	2			

On remarque sur la série des membranes mélanges hautement sulfonées une deuxième décroissance de la stabilité, entre 125 et 140% de sulfonation. Ce phénomène est probablement lié à un changement de la microstructure de la membrane. Globalement, on peut considérer que la stabilité de ces membranes mélanges est supérieure à celle des copolymères sPBI* et @sPBI*.

III-4 Gonflement dans l'eau

Pour expliquer le déplacement d'un proton dans un milieu conducteur protonique, deux mécanismes ont été proposés :

- Le transport par saut direct (translocation). Ce mécanisme est possible pour les protons liés au réseau à condition qu'ils soient placés dans un ensemble de liaisons hydrogène formant un chemin de conduction dans lequel il existe des défauts (lacunes ou interstices). C'est notamment le cas des conducteurs dits « intrinsèques » où la conduction est par exemple assurée par des motifs benzimidazoles pendants²³⁻²⁵.
- Le transport véhiculaire. Le proton est pris en charge par une molécule basique mobile (par exemple NH₃ ou H₂O) qui diffuse et libère le proton sur le site réactionnel (l'électrode).

Dans les membranes ionomères gonflées dans l'eau, le proton est solvato par une ou plusieurs molécules d'eau et il est généralement admis que son déplacement relève du mécanisme véhiculaire. Dans ces conditions, la teneur en eau de la membrane, ou encore son gonflement, influe sur la conduction protonique. Elle intervient au niveau de la vitesse d'échange du proton entre les sites accepteurs, et de sa diffusion à plus longue distance en influant sur la taille des agrégats ioniques et sur leur percolation. Cette capacité des membranes à gonfler au contact de l'eau est un paramètre fondamental pour leur utilisation comme membranes pour PEMFC. Trop faible, elle induit une conduction protonique insuffisante, trop forte elle soumet la membrane à des tensions mécaniques trop importantes lors des cycles gonflement/dégonflement qui surviennent pendant le fonctionnement de la pile.

Toutes les mesures de gonflement sont réalisées avec les membranes sous leur forme acide.

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

$$G = \frac{m_{H_2O\text{absorbée}}}{m_s} \times 100 = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100$$

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

m_h la masse de la membrane à l'état hydraté

La mesure de gonflement n'ayant fait l'objet d'aucun test normé pour les membranes de pile à combustible, nous avons défini et utilisé le protocole suivant pour toutes les membranes :

- la masse m_s est déterminée après 14 heures sous vide à 120°C.
- la masse m_h est déterminée après immersion de la membrane dans l'eau à une température donnée, en prenant soin d'éliminer l'eau liquide présente à sa surface au moyen d'un papier absorbant.

Connaissant la CEI du polymère, on peut calculer le nombre moyen λ de molécules d'eau par fonction acide sulfonique à partir de l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{10 \times G}{M_{H_2O} \times CEI}$$

avec $M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$ et CEI en meq/g

III-4-1 sPBI

Dans un premier temps, une étude cinétique du gonflement de sPBI100 est réalisée à 30°C dans le but de définir le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre de la membrane hydratée. Ces données sont représentées sur la Figure 11. Cette courbe met en évidence une reprise en eau de la membrane très rapide, conduisant à un gonflement de près de 20% en moins de 30 secondes d'immersion. Par la suite, ce gonflement continue d'augmenter de façon limitée pour tendre vers une valeur asymptotique après 16 heures.

Les mesures de gonflement des membranes sPBI ont donc été réalisées après une immersion de 16 heures.

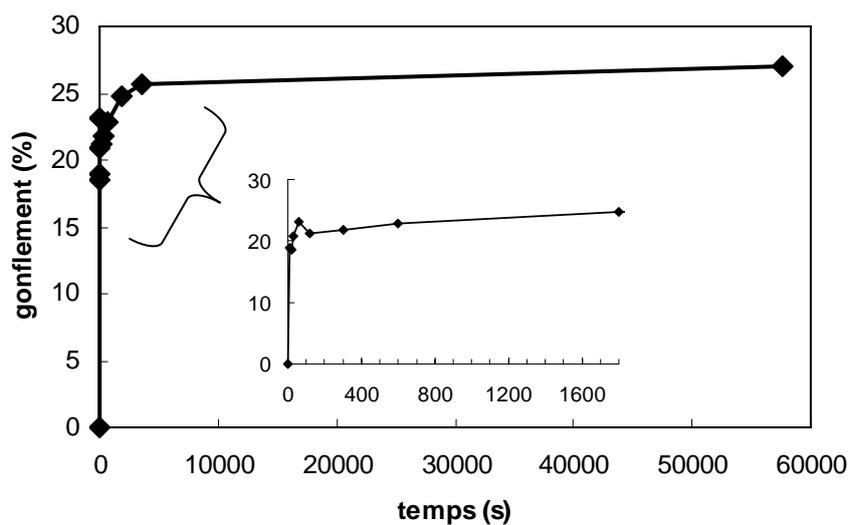


Figure 11 : Cinétique de gonflement dans l'eau de sPBI 100 à 30°C

Toutes nos membranes ont fait l'objet d'une étude de gonflement à l'équilibre à 30 et 90°C. Les résultats sont reportés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Etude du gonflement des membranes sPBI dans l'eau

Acronyme	CEI (meq/g)	Gonflement à 30°C		Gonflement à 90°C	
		%	λ (H ₂ O/SO ₃ H)	%	λ (H ₂ O/SO ₃ H)
nsPBI	0	7	-	8	-
sPBI50stat	1.61	13	4.5	18	6
sPBI50seq5	1.61	14	5	17	5.5
sPBI50seq10	1.61	17	6	17	6
sPBI50mel	1.61	16	5.5	17	6
sPBI75stat	2.15	19	5	19	5
sPBI75seq5	2.15	18	4.5	22	5.5
sPBI75seq10	2.15	22	5.5	23	6
sPBI75mel	2.15	20	5.5	22	5.5
sPBI90stat	2.41	27	6	27	6
sPBI90mel	2.41	24	5.5	24	5.5
sPBI100	2.57	27	6	28	6

incertitude sur les taux de gonflement : +/- 1(%)

Comme observé précédemment par ATG, à 30°C l'affinité du nsPBI pour l'eau n'est pas négligeable. Bien que sa structure ne soit pas sulfonée, le nsPBI reprend 7% d'eau, ce qui correspond à peu près à une molécule d'eau par cycle benzimidazole. Cette hydrophilie des PBI a déjà été observée par Tomlin et al.¹² qui ont mesuré des quantités d'eau non négligeables dans le PBI qu'ils étudiaient.

S'agissant des PBI sulfonés, ces mesures mettent en évidence l'effet de l'introduction de SO₃H sur le caractère hydrophile de ces polymères (Figure 12). On retrouve respectivement un gonflement de 7% pour nsPBI, 15% pour les sPBI50, 20% pour sPBI75, 25.5% pour les sPBI90 et 27% pour sPBI100.

Cependant, si on exprime cette reprise en eau des membranes en termes de nombre de molécules d'eau par fonction acide sulfonique (λ), on constate que toutes les membranes ont un λ compris entre 4.5 et 6, ce qui semble signifier que cet effet n'est pas réellement influencé par le taux de sulfonation. On peut souligner également que ces valeurs sont relativement faibles par rapport à celle généralement donnée pour le Nafion ($\lambda = 12$) et pour d'autres types de polymères sulfonés (polyimides sulfonés²⁶ : $\lambda = 12$).

Alors que la plupart des propriétés étudiées jusqu'à présent sont tributaires des différentes interactions qui existent au sein des sPBI50 et sPBI100, il n'en est pas de même pour le gonflement dans l'eau à 30°C. A cette température, chaque fonction SO₃H est solvatée par cinq molécules d'eau, et ce indépendamment de la composition des sPBI. Par ailleurs, le caractère statistique, séquencé ou mélange des sPBI n'exerce aucune influence sur les propriétés de gonflement.

On retrouve le même comportement à 90°C.

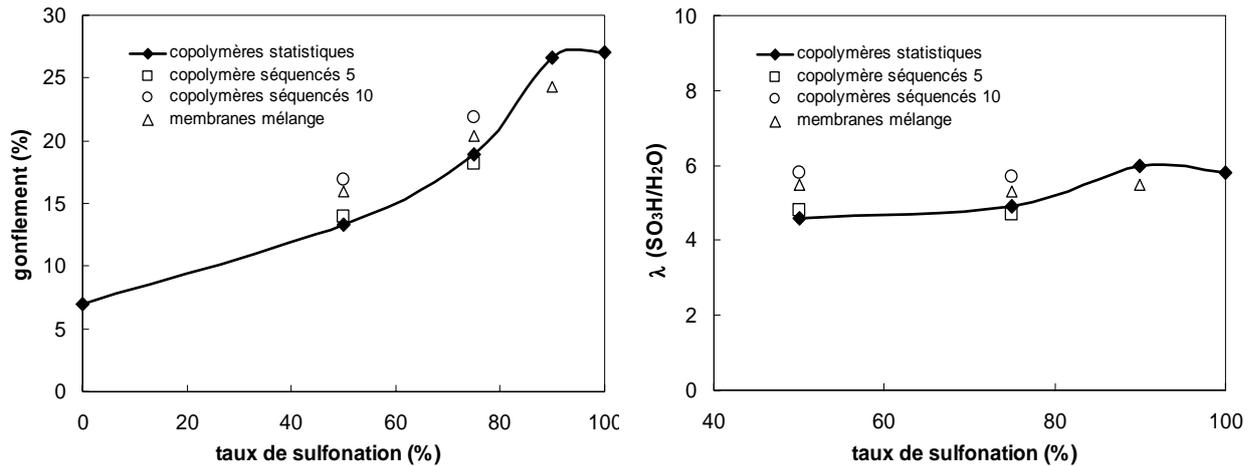


Figure 12 : Gonflement des membranes sPBI à 30°C en fonction du taux de sulfonation

En comparant les sPBI de cette étude avec les PBI post-sulfonés des travaux de Glipa¹ et Kawahara²⁷, et avec les sPBI de Qing^{15,28-30} synthétisés à partir de monomères fonctionnalisés, on peut identifier (à 30°C) deux comportements :

- les PBI post-sulfonés présentent des gonflements importants avec des λ de l'ordre de 10 à 12 H₂O/SO₃H
- les sPBI préparés à partir de monomères sulfonés ont des gonflements modérés, de 5 à 7 H₂O/SO₃H

On peut donc considérer que le gonflement des membranes PBI sulfonés semble plutôt dépendant de leur mode de fonctionnalisation.

Sur la Figure 13, on a représenté les valeurs moyennes des gonflements enregistrés pour chacun des taux de sulfonation, et ce pour les deux températures choisies. On observe des gonflements légèrement plus importants à 90°C. Cette différence est toutefois peu significative compte tenu des incertitudes de mesure.

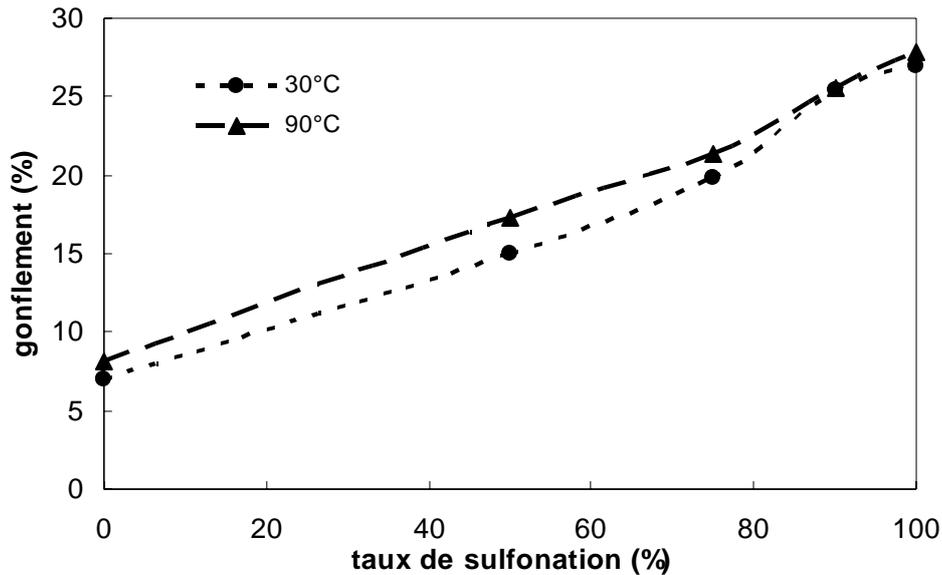
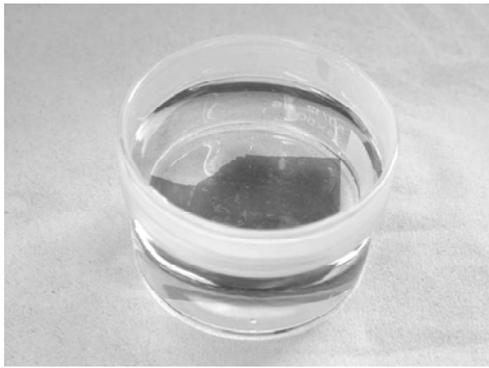


Figure 13 : Comparaison des gonflements moyens des sPBI à 30 et 90°C

Le gonflement dans l'eau liquide de sPBI50stat et sPBI100 a également été étudié au-delà de 100°C, dans un réacteur sous pression. Comme on peut le voir sur le graphique de la Figure 14, la membrane sPBI100 voit son gonflement augmenter très légèrement jusqu'à 90°C, puis croître de façon exponentielle au point d'observer un début de solubilisation vers 140°C.

En revanche, la membrane sPBI50stat présente un taux de gonflement stable, même à 180°C.

Cette différence de comportement trouve peut-être son origine dans les énergies d'interactions SO_3H -benzimidazole de ces deux polymères. Ces réticulations ioniques inter et intra-chaînes, qui garantissent la bonne cohésion mécanique des membranes, sont plus faibles dans le cas de sPBI100. Comme on l'a vu précédemment pour le sPBI100, les interactions ioniques possibles s'opèrent entre les unités qui sont toutes sulfonées alors que pour le sPBI50 la moitié des unités benzimidazoles n'est pas substituée et donne lieu à des liaisons ioniques de plus forte énergie.



Membrane homogène et transparente



Membrane expansée opaque

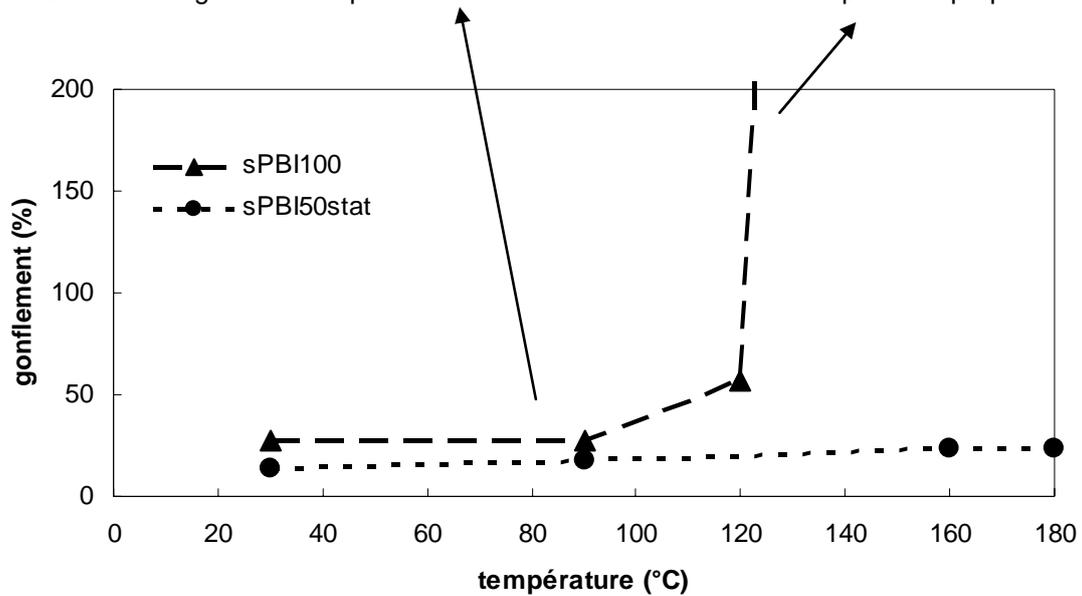


Figure 14 : Etude à haute température du gonflement de sPBI50stat et sPBI 100 et aspect visuel des membranes

III-4-2 @sPBI

Comme évoqué précédemment, les mesures ont été réalisées à 30°C et 90°C, après une immersion de 16 heures. Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le Tableau 10 suivant :

Tableau 10 : Etude du gonflement des membranes @sPBI dans l'eau

Acronyme	CEI (meq/g)	Gonflement à 30°C		Gonflement à 90°C	
		%	λ (H ₂ O/SO ₃ H)	%	λ (H ₂ O/SO ₃ H)
nsPBI	0	7		8	
@sPBI50stat	1.84	27	8.5	22	6.5
@sPBI50seq5	1.84	29	8.5	23	7
@sPBI50seq10	1.84	27	8	23	7
@sPBI50mel	1.84	25	7.5	22	6.5
@sPBI75stat	2.57	31	6.5	26	5.5
@sPBI75seq5	2.57	32	7	32	7
@sPBI75seq10	2.57	33	7	32	7
@sPBI75mel	2.57	33	7	32	7
@sPBI90stat	2.96	37	7	33	6.5
@sPBI90mel	2.96	36	7	32	6
@sPBI100	3.20	46	8	36	6.5

Sur les graphiques de la Figure 15, on a représenté ces gonflements en fonction des taux de sulfonation des @sPBIs. Comme sur la série des sPBI discutée au paragraphe précédent, on observe une augmentation significative du gonflement avec le taux de sulfonation, mais une valeur de λ constante. Quelle que soit la CEI des @sPBI, on retrouve entre 7 et 8 H₂O/SO₃H. Cette valeur est légèrement supérieure à celle mesurée pour les sPBI.

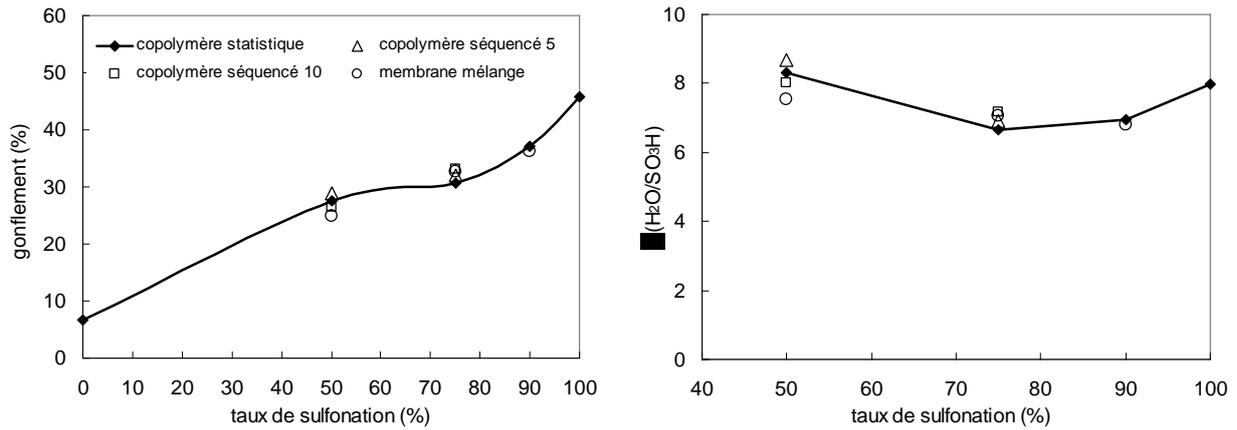


Figure 15 : Gonflement des membranes à 30°C en fonction du taux de sulfonation

Contrairement à ce qu'on a observé pour les sPBI du paragraphe précédent et plus généralement pour les ionomères, le gonflement à 90°C représenté Figure 16 est très légèrement inférieur à celui à 30°C. Ce comportement atypique a été observé par Quing et al.^{15,28-30} sur des PBI sulfonés synthétisés également à partir de diacides sulfonés. Toutefois aucune explication n'est donnée pour comprendre ce phénomène.

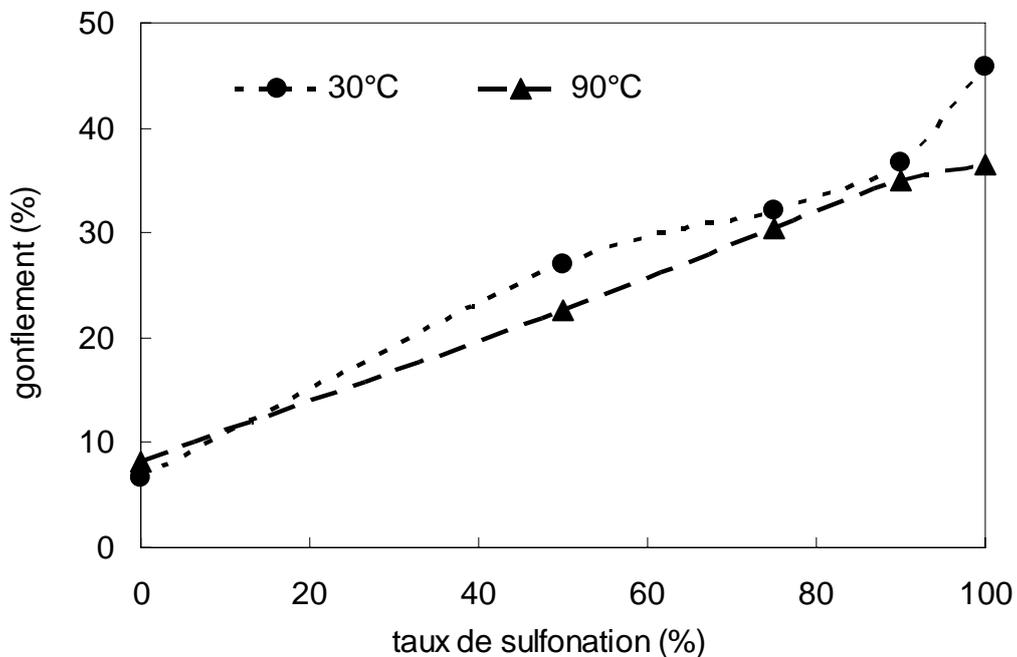


Figure 16 : Comparaison des gonflements moyens des @sPBI à 30 et 90°C

Le gonflement dans l'eau liquide de @sPBI100 a également été étudié à haute température, comme représenté Figure 17. La membrane présente des gonflements remarquablement stables en température. Jusqu'à 140°C les gonflements mesurés sont même inférieurs à celui obtenu à 30°C. Au-delà de 140°C, les interactions ioniques sont suffisamment affaiblies pour retrouver une augmentation modeste du gonflement avec la température, qui n'altère cependant pas l'intégrité physique de la membrane et ses bonnes propriétés mécaniques. Il faut atteindre 180°C pour obtenir une valeur de $\lambda=13.5$ comparable à celle du Nafion à température ambiante ($\lambda=12$).

A haute température, les @sPBI se comportent comme les sPBI50 car ces deux matériaux ont des interactions SO_3H -benzimidazole d'intensité que nous considérons comme proche.

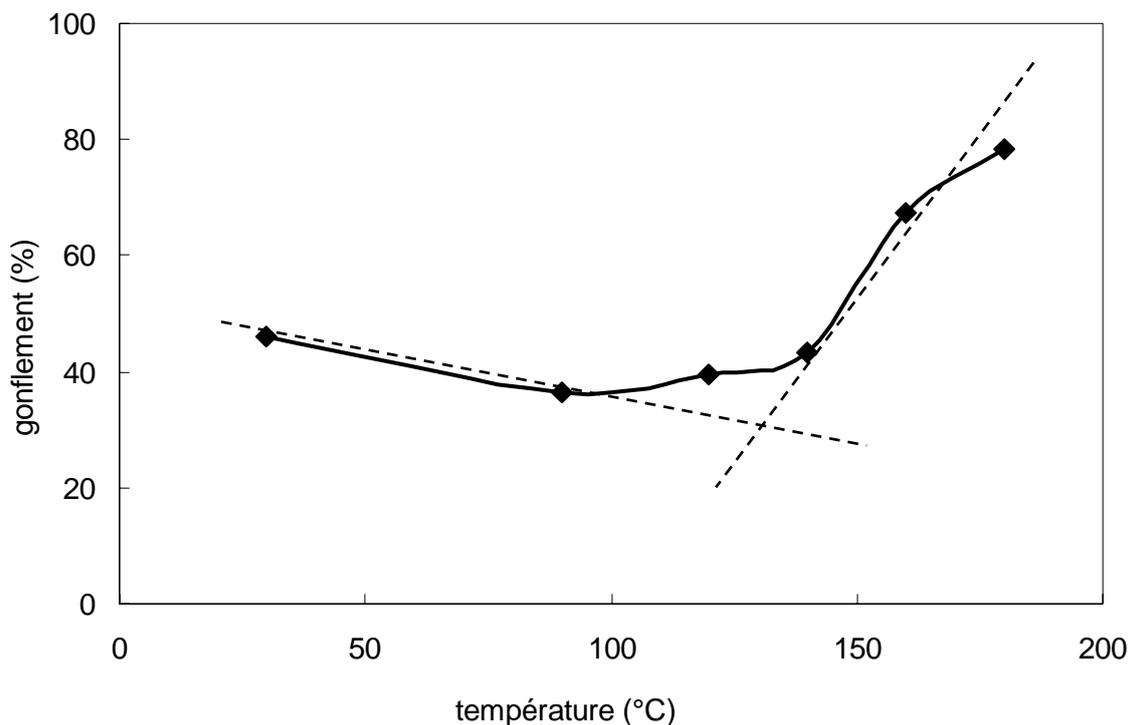


Figure 17 : Etude à haute température du gonflement de @sPBI 100

III-4-3 PBI hautement sulfonés

III-4-3-1 sPBI* et @sPBI*

Les valeurs de gonflement consignées dans le Tableau 11 sont obtenues à l'équilibre, après 16 heures d'immersion. Les deux valeurs manquantes de ce tableau sont dues à la fragilité trop importante de certaines membranes qui n'ont pas permis des mesures cohérentes.

Tableau 11 : Etude du gonflement des membranes dans l'eau

Acronyme	CEI (meq/g)	Gonflement à 30°C		Gonflement à 90°C	
		%	λ (H ₂ O/SO ₃ H)	%	λ (H ₂ O/SO ₃ H)
<i>sPBI100</i>	2,57	27	6	28	6
sPBI105	2,68	25	5	24	5
sPBI110	2,77	27	5,5	31	6
sPBI115	2,87	26	5	-	-
sPBI120	2,97	26	5	-	-
sPBI125	3,06	30	5,5	32	6
<i>@sPBI100</i>	3,20	46	8	36	6,5
@sPBI105	3,28	36	6	32	5,5
@sPBI110	3,35	36	6	37	6
@sPBI115	3,43	36	6	41	6,5
@sPBI120	3,49	40	6,5	42	6,5
@sPBI125	3,56	45	7	59	9,5

L'analyse des résultats du gonflement des membranes à 30°C n'apporte pas d'informations particulières. Cependant, si on regarde cette reprise en eau exprimée en nombre de molécules d'eau comme illustré Figure 18, on voit que sPBI100 et @sPBI100 présentent un λ supérieur aux sPBI* et @sPBI*. Cette observation surprenante pourrait être la conséquence du cycle thermique utilisé pour la mise en œuvre de ces deux membranes qui est différent de celui des sPBI* et @sPBI*. Supposer que le traitement thermique influence la

structuration de la membrane est réaliste, et considérer que le gonflement est influencé par la structuration de la membrane l'est tout autant.

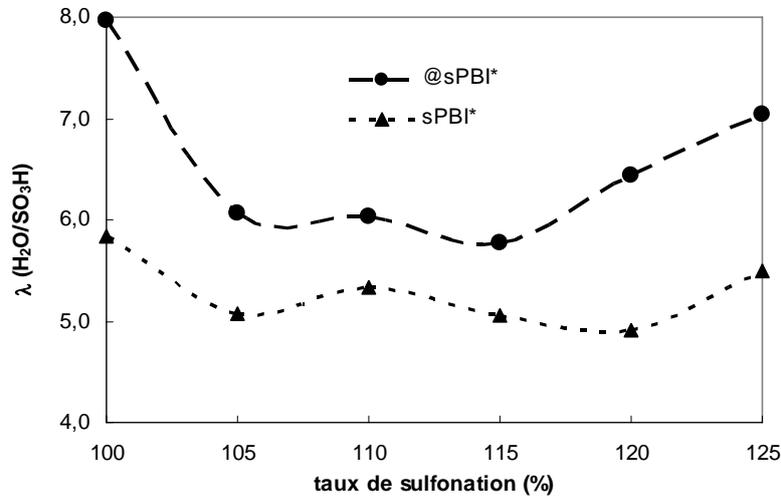


Figure 18 : Gonflement à 30°C des membranes

L'évolution des gonflements entre 30 et 90°C est très peu significative. D'une manière générale, tous ces gonflements restent très modérés pour des polymères de CEI si élevées.

III-4-3-2 Membranes mélanges hautement sulfonées

Les valeurs de gonflement à 30 et 90°C obtenues à l'équilibre sont consignées dans le Tableau 12 et représentées Figure 19.

Tableau 12 : Etude du gonflement des membranes mélanges dans l'eau

Acronyme	CEI (meq/g)	Gonflement à 30°C		Gonflement à 90°C	
		%	λ (H ₂ O/SO ₃ H)	%	λ (H ₂ O/SO ₃ H)
sPBI100mel	2.83	30	6	30	6
sPBI110mel	3.04	30	5,5	31	5,5
sPBI125mel	3.27	32	5,5	33	5,5
sPBI140mel	3.52	48	7,5	113	18
sPBI150mel	3.66	56	8,5	181	27,5
sPBI160mel	3.80	74	10,5	438	64

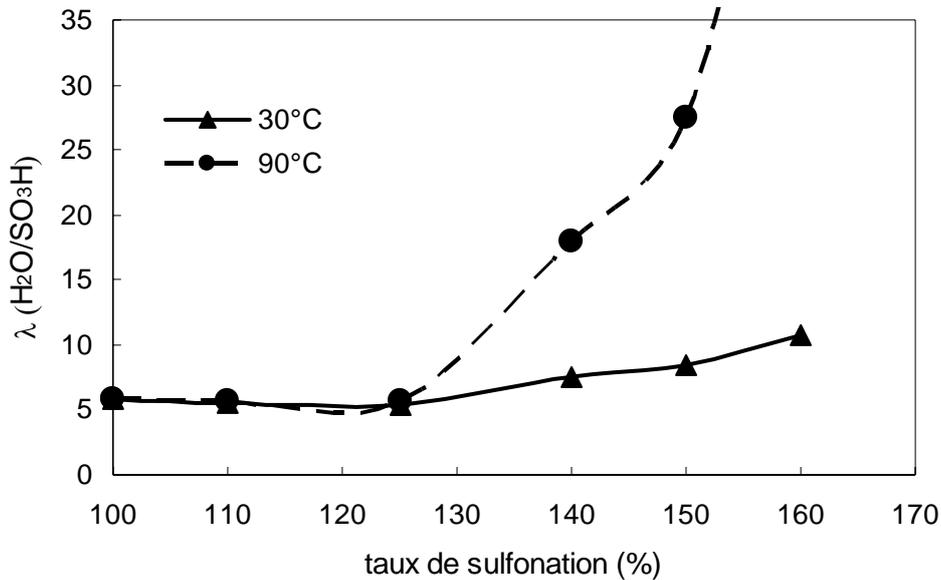


Figure 19 : Gonflement à 30 et 90°C des membranes mélanges selon leur taux de sulfonation

Bien que le sPBI200, un des constituants de ces membranes mélanges, soit un polymère soluble dans l'eau à température ambiante, aucune de ces membranes n'a présenté à 30°C le moindre signe de solubilisation ou d'éluion partielle du sPBI200. Le mélange entre le polymère acide et le polymère basique est donc un mélange intime, chacune des chaînes de sPBI200 hydrosoluble faisant l'objet d'interactions ioniques avec les chaînes de nsPBI.

Jusqu'à 125% de sulfonation, les membranes suivent à peu près le même comportement que les membranes précédentes, à savoir un gonflement à 30 et 90°C très modéré et directement proportionnel à la CEI et donc une valeur constante de λ (5 à 6).

Au-delà de ce taux de sulfonation, on voit à 30°C une augmentation légère du λ avec le taux de sulfonation, qui est plus importante à 90°C, conduisant même à un début de solubilisation de la membrane sPBI160mel. On peut rappeler que lors de l'étude de la stabilité des membranes dans le réactif de Fenton (paragraphe III-3-3), on avait également remarqué un changement des propriétés à partir de 125% de sulfonation. L'hypothèse alors avancée d'une

percolation des domaines ioniques est ici confirmée en conduisant au gonflement plus important des membranes sPBI140, sPBI150et sPBI160.

L'étude des gonflements dans l'eau à hautes températures des membranes sPBI100mel et sPBI125mel a conduit aux résultats reportés Figure 20. Les courbes ainsi obtenues mettent en lumière de façon précise l'existence d'une température seuil à partir de laquelle le gonflement augmente considérablement avec la température, pour conduire très rapidement au début de solubilisation de la membrane. Cette transition est très dépendante du taux de sulfonation des membranes puisqu'elle se situe aux alentours de 160°C pour sPBI100mel et 100°C pour sPBI125mel, et vraisemblablement en dessous de 90°C pour sPBI150 et sPBI160 (Figure 19).

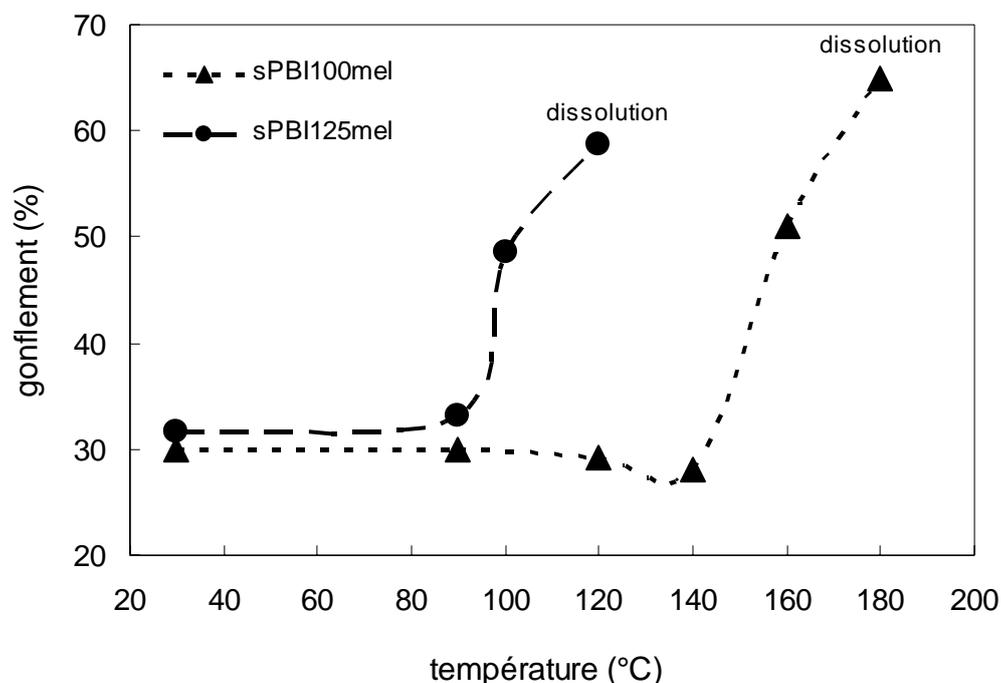


Figure 20 : Gonflement à haute température

L'augmentation du taux de sulfonation dans ces membranes entraîne deux évolutions pouvant expliquer ce phénomène :

- la proportion dans la membrane de SO_3H libres de toute interaction augmente. Il est vraisemblable que l'affinité de ces groupes SO_3H pour l'eau soit à l'origine de l'augmentation du gonflement de la membrane.

- La proportion de nsPBI, qui possède des benzimidazoles non substitués de plus forte basicité, diminue dans la membrane mélange au profit de sPBI200 qui possède des benzimidazoles N-sulfophénylés de basicité moindre. L'énergie moyenne des liaisons SO_3H -benzimidazole est plus faible et donc ces dernières peuvent être rompues à des températures inférieures.

III-4-4 Conclusion

L'étude des gonflements dans l'eau réalisée sur toutes nos membranes PBI sulfoné nous a permis de mieux appréhender leur comportement. Les résultats obtenus appellent les conclusions suivantes :

- toutes les membranes préparées présentent un gonflement modéré à 30°C, proportionnel à sa CEI, ce qui correspond à un nombre constant de molécules d'eau par SO_3H (5 à 8 selon la structure du polymère).
- ce gonflement reste constant jusqu'à une température seuil qui dépend notamment de la densité et de la stabilité des liaisons ioniques SO_3H -benzimidazole. Au-delà de cette température, le gonflement de la membrane augmente significativement pour conduire à sa solubilisation.

III-5 Conductivité ionique

La conductivité d'une membrane ionomère est également un paramètre clé à prendre en considération pour étudier la diffusion des protons dans la membrane. Elle est généralement déterminée par spectrométrie d'impédance. Cette technique permet de caractériser les phénomènes de relaxation électrique dans les électrolytes et aux interfaces électrolytes-électrodes. Elle permet de s'affranchir des phénomènes de polarisation des électrodes qui surviennent en courant continu. Pour chaque mécanisme, il est possible de définir un circuit électrique équivalent permettant de déterminer les grandeurs caractéristiques du système.

En courant alternatif, l'impédance d'une cellule électrochimique symétrique s'écrit :

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} e^{(-j\Phi)} = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) \quad \text{avec } \Phi : \text{déphasage}$$

Cette impédance peut être représentée dans le plan de Nyquist par sa partie réelle $\text{Re}(Z)$ reportée sur l'axe des abscisses et sa partie imaginaire $\text{Im}(Z)$ sur l'axe des ordonnées.

La cellule de conductivité constituée d'un conducteur ionique entre deux électrodes bloquantes peut être modélisée par un circuit électrique composé d'une résistance en parallèle avec un condensateur comme schématisé Figure 21.

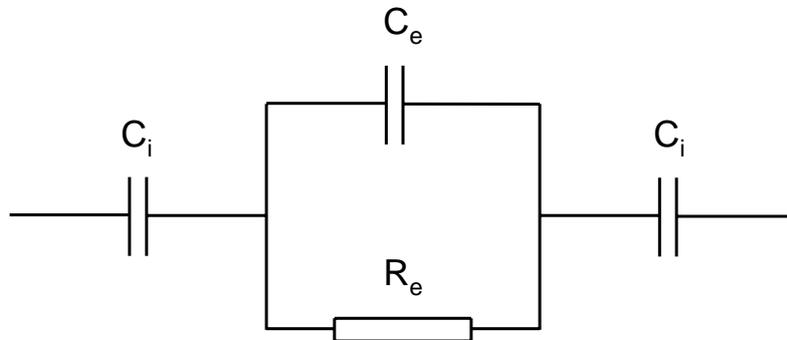


Figure 21 : Circuit équivalent à un électrolyte entre deux électrodes bloquantes

La résistance R_e est due à la migration des espèces ioniques et la capacité C_e est caractéristique de la polarisation des chaînes de polymère ou de la relaxation des ions piégés. Les électrodes bloquantes se comportent comme des capacités C_i . L'expression de l'impédance complexe est alors :

$$Z = \frac{R_e}{1 + jR_e C_e \omega} \quad \text{avec } \omega = 2\pi f$$

La représentation de l'impédance du circuit dans le plan de Nyquist pour différentes valeurs de ω donne le graphique représenté Figure 22.

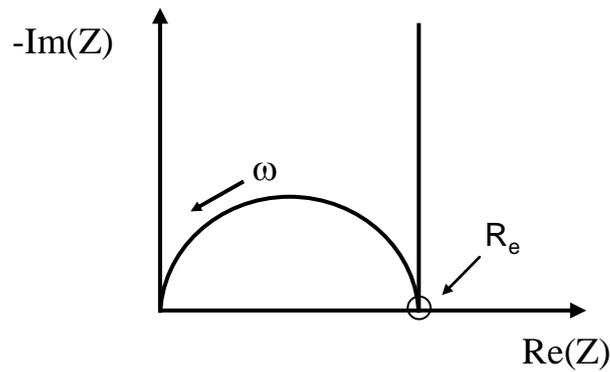


Figure 22 : Diagramme d'impédance idéal

Ce diagramme idéal suppose un électrolyte homogène et un contact parfait entre l'électrolyte et les électrodes. Dans la pratique, ce cercle est généralement décentré du fait de l'hétérogénéité des membranes.

A partir de la valeur de R_e lue sur le diagramme lorsque la partie imaginaire de l'impédance s'annule on peut remonter à la conductivité des membranes grâce à l'équation :

$$\sigma = \frac{l}{R_e} \times \frac{e}{S}$$

avec e l'épaisseur de la membrane et S sa surface

Deux types de diagramme d'impédance peuvent être obtenus en fonction de la conductivité de l'électrolyte. Quand celle-ci est élevée, le circuit électrique équivalent peut être schématisé par une résistance pure R_m comme représenté Figure 23, c'est-à-dire que le transport des protons est purement résistif entre 2 agrégats ioniques. Aux basses fréquences, il y a création d'une charge d'espace aux électrodes (C_i). Aux plus hautes fréquences (>500kHz), apparaissent des inductances résiduelles liées aux câbles et aux connections.

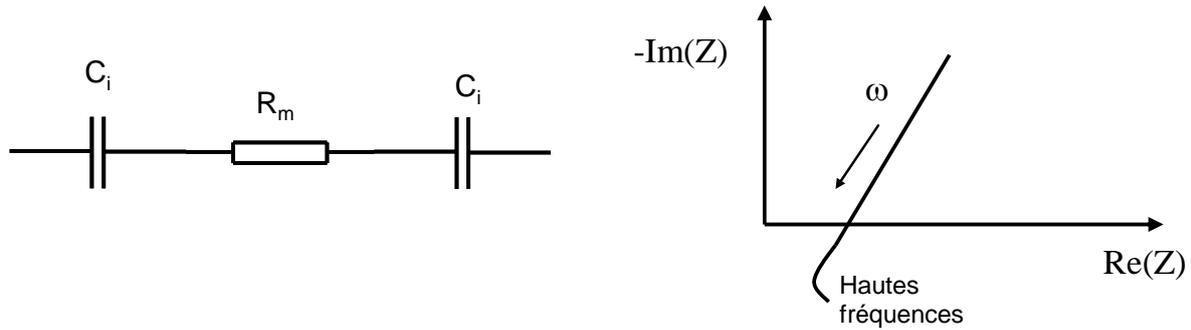


Figure 23 : Allure du diagramme d'impédance et circuit électrique équivalent pour des fortes conductivités

Lorsque la conduction ionique est faible, les chemins entre agrégats ioniques sont considérés comme des barrières énergétiques en parallèle avec une capacité qui traduit l'accumulation de charges de chaque côté de ce chemin. Le diagramme d'impédance se traduit alors par l'adjonction d'un demi-cercle aux hautes fréquences (Figure 24).

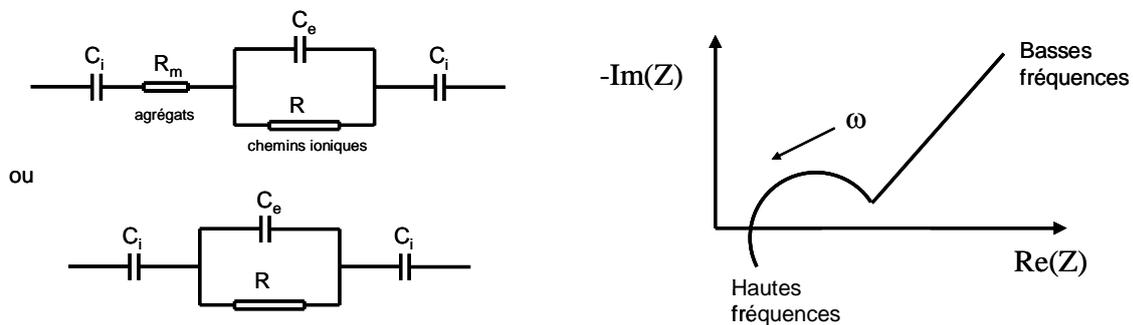


Figure 24 : Allure du diagramme d'impédance et circuit électrique équivalent pour des faibles conductivités

Il existe deux façons de mesurer la conductivité d'une membrane. Elle peut être mesurée selon un axe transversal ou longitudinal. Bien que cette dernière méthode soit encore utilisée, elle présente l'inconvénient de donner une grandeur qui correspond à une conductivité de surface. La justesse de cette mesure n'est alors assurée que lorsque la membrane est homogène et isotrope. Dans la majorité des cas, la mise en œuvre des membranes est réalisée par coulée-évaporation, ce qui peut induire une organisation particulière des chaînes

aux interfaces polymère/verre et polymère/air. On a alors une organisation différente du polymère selon qu'on se situe à l'intérieur de la membrane ou sur ses faces. La mesure transversale rend compte de cette différence d'organisation et se rapproche ainsi du phénomène réel de transport des protons lorsque la pile fonctionne.

III-5-1 sPBI

Les mesures de la conductivité transversale de ces membranes sPBI ont été réalisées au sein du département Polymères Conducteurs Ioniques du SPrAM (CEA Grenoble-CNRS-UJF) à l'aide d'une cellule constituée de deux électrodes au mercure. Les valeurs reportées dans le Tableau 13 correspondent à des mesures réalisées à température ambiante et 100% d'humidité relative. Pour comparaison, on donne aussi la conductivité d'une membrane Nafion 117 mesurée dans les mêmes conditions.

Tableau 13 : Conductivité des membranes sPBI à T° ambiante et 100% d'humidité relative

Acronyme	CEI (meq/g)	Conductivité (S/cm)
<i>Nafion 117</i>	<i>0.91</i>	<i>2.5E-2</i>
nsPBI	0	1.9E-6
sPBI50stat	1.61	8.2E-7
sPBI50seq5	1.61	6.5E-6
sPBI50seq10	1.61	1.3E-5
sPBI50mel	1.61	3.9E-6
sPBI75stat	2.15	2.5E-5
sPBI75seq5	2.15	1.3E-4
sPBI75seq10	2.15	1.4E-4
sPBI75mel	2.15	2.4E-4
sPBI90stat	2.41	1.7E-4
sPBI90mel	2.41	2.8E-4
sPBI100	2.57	3.6E-4

Sur le graphique de la Figure 25, on remarque un début d'augmentation de la conductivité des membranes pour une CEI > 1.61 meq/g qui correspond aux sPBI50. La conductivité de ces quatre membranes sPBI50 est extrêmement faible, du même ordre que le nsPBI, un polymère pourtant sans groupement ionique.

Une telle allure de courbe a déjà été obtenue par Kosmala et al.¹¹ lors de l'étude de mélanges de polysulfones sulfonés (sPSU) et de PBI commercial. Ils observent que la conductivité augmente dès lors que le nombre de fonctions SO_3H est supérieur à celui des cycles benzimidazoles basiques. Pour expliquer cette évolution, ils mettent en cause les interactions ioniques SO_3H -benzimidazole qu'ils considèrent comme inopérant dans le transport protonique de la membrane.

Comme il a été mentionné dans les paragraphes précédents, les interactions ioniques sont de plus forte énergie dans les sPBI50 que dans les autres sPBI, dû à la proportion importante de benzimidazoles non-substitués de basicité supérieure. On peut donc admettre que les groupements SO_3H impliqués dans ces interactions ne participent pas à la conductivité ionique de ces membranes.

En revanche, pour les taux de sulfonation supérieurs, on a l'apparition de SO_3H impliqués dans des interactions de plus faible énergie avec les benzimidazoles N-sulfophénylés qui probablement permettent une certaine conduction ionique, ce qui permettrait d'expliquer l'allure de la courbe. Malgré cette augmentation de la conductivité, celle-ci reste très faible pour des ionomères ayant une telle CEI.

La conductivité maximale est obtenue pour la membrane ayant la CEI la plus élevée, c'est-à-dire sPBI100. A température ambiante, cette conductivité est de $3.6\text{E-}4$ S/cm. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues par Rozière et al. sur des PBI greffés benzylsulfonates³¹ ($4.2\text{E-}4$ S/cm) et Kawahara et al. sur des PBI greffés propylsulfonates²⁷ ($5\text{E-}4$ S/cm), mais cependant très largement inférieure à la conductivité du Nafion ou des polymères sulfonés usuels.

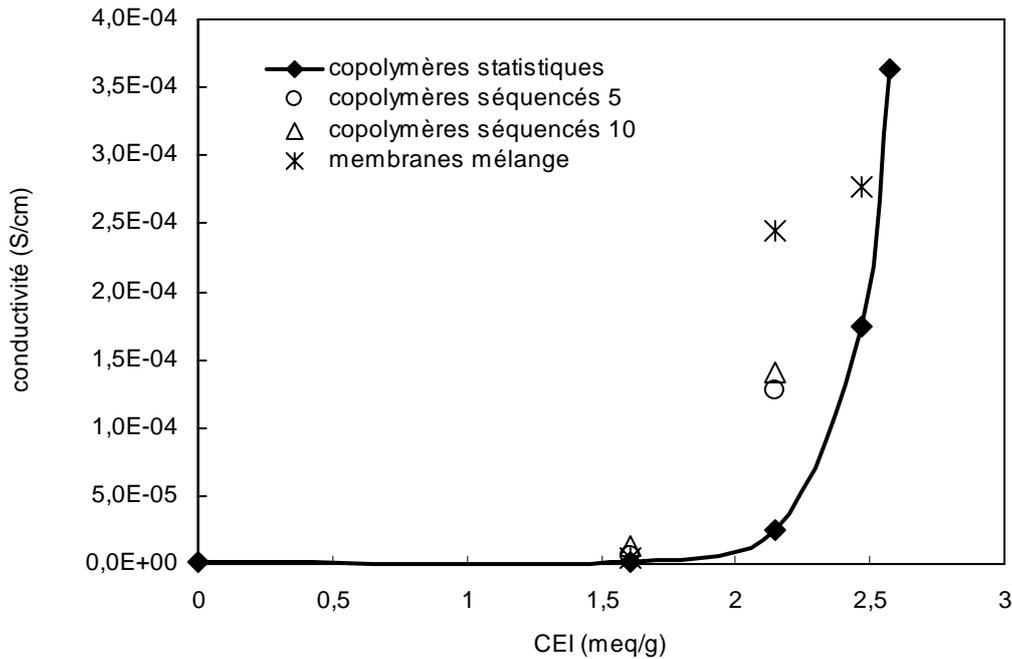


Figure 25 : Conductivité à température ambiante des sPBI hydratés

Enfin, si on compare les conductivités en fonction de la structure des PBI, on peut considérer que l'influence de l'architecture des sPBI sur la conductivité est réelle. Pour chacune des compositions, la conductivité des membranes mélanges est supérieure à celle des copolymères séquencés, elle même supérieure à celle des copolymères statistiques. Le fait d'avoir des séquences sulfonées très longues comme dans le cas des membranes mélanges doit probablement conduire à une morphologie favorable à la formation de domaines ioniques plus grands et certainement plus percolants, ce qui peut favoriser le transport des protons.

Cette observation met en évidence l'importance que peut prendre l'architecture des copolymères sur la morphologie de la membrane, et donc sur ses propriétés de transport protonique. Dans notre cas, cet aspect est particulièrement intéressant dans la mesure où cette augmentation de la conductivité ne se fait pas au détriment d'un gonflement excessif des membranes dans l'eau, ce dernier étant à peu près constant quelle que soit l'architecture du copolymère.

III-5-2 @sPBI

Ces mesures de conductivité ont été effectuées dans les laboratoires de l'IMRA Europe, à l'aide d'une cellule permettant de travailler à 100% d'humidité relative et à température contrôlée. Afin de s'assurer de la cohérence des mesures réalisées sur les deux types de cellule, la conductivité des membranes sPBI100 et @sPBI100 a été mesurée par chacun des appareils. La cellule de IMRA Europe donne à 30°C respectivement 2.1E-4 S/cm et 2.0E-4 S/cm pour respectivement sPBI100 et @sPBI100, celle du SPrAM 3.6E-4 S/cm pour l'une et l'autre de ces membranes. Ces résultats sont bien du même ordre de grandeur.

Les conductivités des membranes @sPBI ont été mesurées à 30, 50, 70 et 90°C et sont reportées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Conductivité des membranes @sPBI

Acronyme	CEI (meq/g)	Conductivité (S/cm)			
		30°C	50°C	70°C	90°C
<i>Nafion117</i>	<i>0.91</i>	<i>5.6E-02</i>	<i>7.3E-02</i>	<i>9.1E-02</i>	<i>1.1E-01</i>
nsPBI	0	1.9E-06	-	-	-
@sPBI50stat	1.84	*	2.1E-05	2.6E-05	3.8E-05
@sPBI50seq5	1.84	1.4E-05	1.9E-05	2.5E-05	3.3E-05
@sPBI50seq10	1.84	*	2.2E-05	2.4E-05	1.2E-05
@sPBI50mel	1.84	1.7E-05	1.3E-05	1.9E-05	2.9E-05
@sPBI75stat	2.57	1.2E-04	1.3E-04	1.3E-04	1.8E-04
@sPBI75seq5	2.57	4.7E-05	4.6E-05	5.9E-05	7.1E-05
@sPBI75seq10	2.57	7.3E-05	5.7E-05	8.1E-05	1.2E-04
@sPBI75mel	2.57	1.2E-04	1.2E-04	1.1E-04	1.2E-04
@sPBI90stat	2.96	1.8E-04	2.8E-04	9.3E-04	9.3E-04
@sPBI90mel	2.96	*	2.2E-04	2.3E-04	5.0E-04
@sPBI100	3.20	2.0E-04	1.1E-03	1.3E-03	1.3E-03

* : valeur trop faible pour être mesurée

Là encore, les valeurs de conductivité mesurées sont faibles, et du même ordre de grandeur que celles obtenues avec les sPBI présentés au paragraphe précédent et avec les PBI sulfonés rapportés dans la littérature^{15,27,32}.

Comme pour les membranes sPBI50, les interactions fortes SO₃H-benzimidazole sont à prendre en compte pour expliquer ces conductivités faibles.

Au vu des résultats obtenus, on peut considérer que la répartition par séquence des motifs sulfonés n'a aucun effet sur la conductivité.

Sur la Figure 26 où sont reportées, à différentes températures, les conductivités moyennes des membranes @sPBI, on observe fort logiquement à chaque température une évolution croissante de la conductivité avec l'augmentation de la CEI. Mais l'évolution de la conductivité avec la température est différente pour chacune des compositions étudiées. En fait, il semble que chaque composition voit sa conductivité augmenter sur une certaine plage de température, et rester stable en dehors de celle-ci. Cette plage de température se situe entre 30 et 50°C pour @sPBI100, et entre 50 et 70°C pour @sPBI90. En ce qui concerne @sPBI75 et @sPBI50, on n'observe pas de tel phénomène dans le domaine de température étudié. Toutefois, on peut se poser la question de savoir si une augmentation significative de la conductivité pourrait intervenir à beaucoup plus haute température.

Il est vraisemblable que l'augmentation de la concentration en SO₃H dans la membrane facilite un certain rapprochement des domaines ioniques. L'énergie nécessaire au proton pour passer d'un domaine à l'autre est alors atteinte pour une température plus basse.

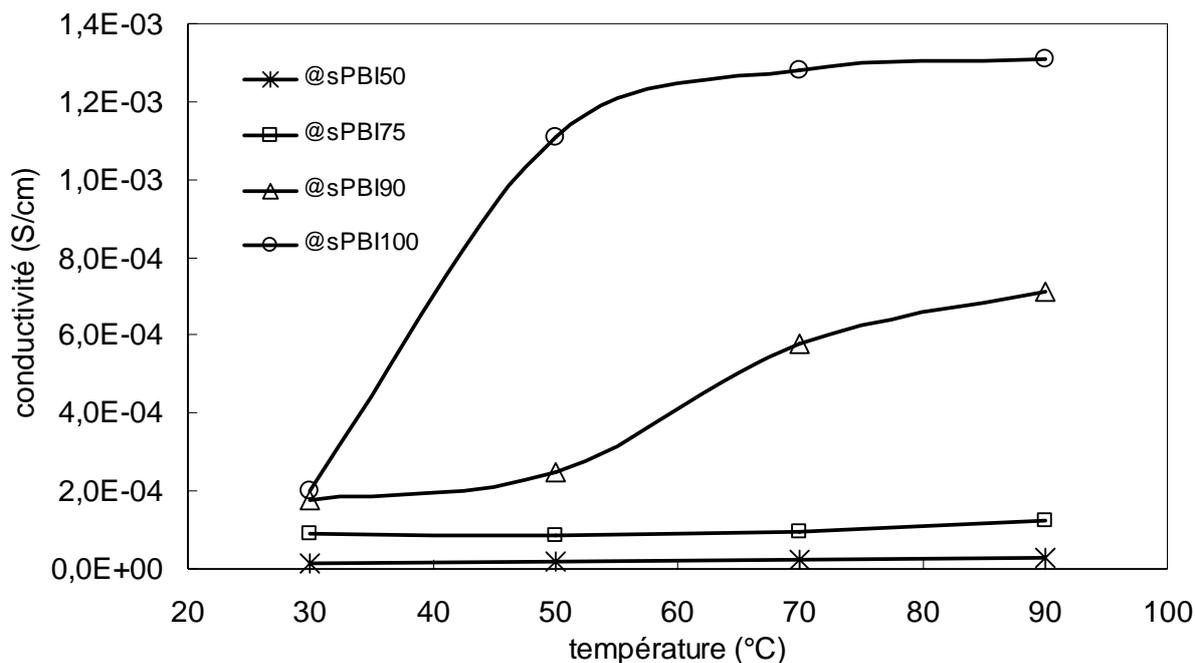


Figure 26 : Conductivité en fonction de la température pour différentes composition de @sPBI

III-5-3 PBI hautement sulfonés

III-5-3-1 sPBI* et @sPBI*

Les mesures de conductivité présentées dans le Tableau 15 ont également été réalisées à IMRA Europe à 100% d'humidité. On rappelle qu'il s'agit d'une mesure de conductivité transversale.

Tableau 15 : Conductivité des membranes sPBI* et @sPBI*

Acronyme	CEI (meq/g)	Conductivité (S/cm)			
		30°C	50°C	70°C	90°C
Nafion117	0.91	5.6E-02	7.3E-02	9.1E-02	1.1E-01
sPBI100	2.57	2.1E-04	8.9E-04	8.0E-04	7.3E-04
sPBI105	2.68	7.5E-04	2.5E-03	3.1E-03	3.5E-03
sPBI110	2.77	1.7E-03	1.8E-03	2.4E-03	2.8E-03
sPBI115	2.87	1.9E-03	2.4E-03	2.8E-03	3.1E-03

Acronyme	CEI (meq/g)	Conductivité (S/cm)			
		30°C	50°C	70°C	90°C
sPBI120	2.97	9.4E-04	2.6E-03	3.6E-03	5.4E-03
sPBI125	3.06	1.7E-03	3.5E-03	5.4E-03	6.7E-03
@sPBI100	3.20	2.0E-04	1.1E-03	1.3E-03	1.3E-03
@sPBI105	3.28	5.4E-04	1.2E-03	1.5E-03	1.8E-03
@sPBI110	3.35	7.5E-04	2.0E-03	2.7E-03	3.2E-03
@sPBI115	3.43	2.7E-03	3.4E-03	4.5E-03	5.9E-03
@sPBI120	3.49	2.3E-03	3.1E-03	4.3E-03	5.3E-03
@sPBI125	3.56	7.5E-04	2.5E-03	3.1E-03	3.5E-03

Toutes ces mesures de conductivité sont résumées dans les graphiques de la Figure 27. On retrouve très logiquement une augmentation de la conductivité avec la température pour toutes ces membranes. L'effet est cependant moindre pour les membranes sPBI100 et @sPBI100 qui présentent un plateau au-delà de 50°C. Mis à part les deux membranes dont les courbes apparaissent en pointillé, on retrouve logiquement des conductivités plus hautes pour les polymères les plus sulfonés, et ce quelle que soit la température.

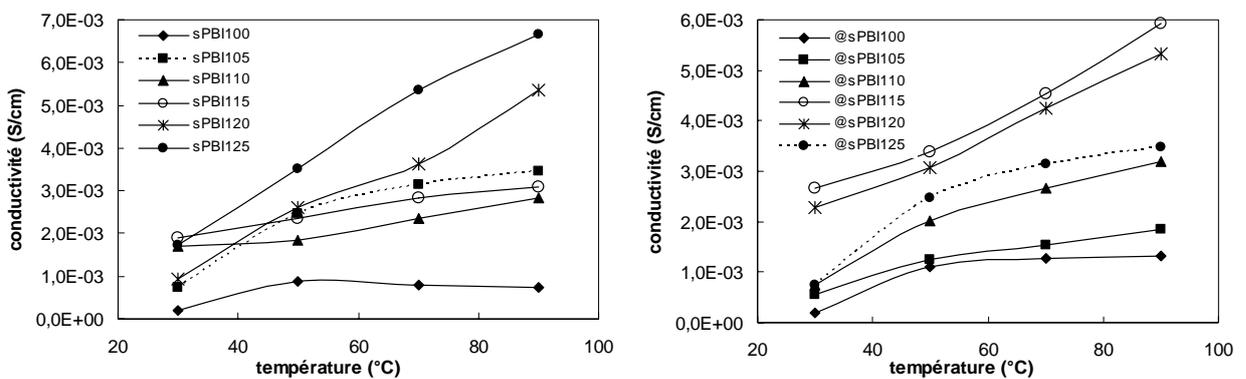


Figure 27 : Conductivités en fonction de la température pour différents taux de sulfonation.

Sur la Figure 28, on a représenté les conductivités à 30°C pour les membranes sPBI allant de 0 à 125% de sulfonation, c'est-à-dire les valeurs présentées dans le Tableau 13 du paragraphe III-5-1 et celles de ce paragraphe.

On observe une nette augmentation de la conductivité à partir de 100% de sulfonation. Par exemple, le simple fait de passer de 100 à 105% de sulfonation conduit à une augmentation de la conductivité d'un facteur 3.5. Au-delà de cette limite, les SO_3H sont en excès par rapport aux benzimidazoles et donc ils sont libres de toute interaction ionique. Ces SO_3H en excès peuvent assurer une bonne conduction des protons à travers la membrane. La même observation non représentée ici peut se faire sur les membranes @sPBI et @sPBI*.

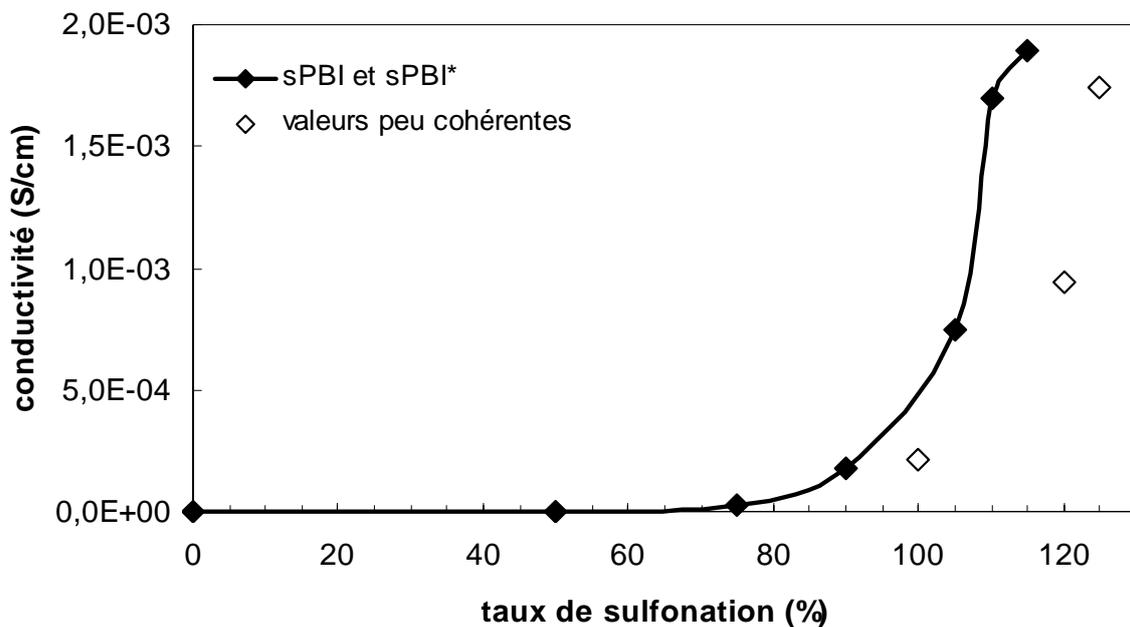


Figure 28 : Conductivités à 30°C des membranes sPBI et sPBI*

Par ailleurs, il est intéressant de constater que cette augmentation importante de la conductivité des membranes sPBI* et @sPBI* à fort taux de sulfonation ne se fait pas au détriment du gonflement des membranes, qui reste très modéré à 90°C.

III-5-3-2 Membranes mélanges hautement sulfonées

Les valeurs de conductivités présentées dans le Tableau 16 ont été mesurées à 100% d'humidité par IMRA Europe.

Tableau 16 : Conductivités des membranes mélanges hautement sulfonées

Acronyme	CEI (meq/g)	Conductivité (S/cm)			
		30°C	50°C	70°C	90°C
<i>Nafion117</i>	<i>0.91</i>	<i>5.6E-02</i>	<i>7.3E-02</i>	<i>9.1E-02</i>	<i>1.1E-01</i>
sPBI100mel	2.83	8.5E-04	1.2E-03	1.2E-03	1.6E-03
sPBI110mel	3.04	1.1E-03	2.6E-03	3.3E-03	3.7E-03
sPBI125mel	3.27	1.3E-03	2.6E-03	4.0E-03	5.9E-03
sPBI140mel	3.52	1.2E-02	1.8E-02	2.6E-02	3.3E-02
sPBI150mel	3.66	1.9E-02	2.9E-02	4.2E-02	5.0E-02
<i>sPBI160mel</i>	<i>3.80</i>	<i>7.4E-03</i>	<i>1.2E-02</i>	<i>1.8E-02</i>	<i>1.6E-02</i>

La Figure 29 représente, pour chacune des membranes mélange, la conductivité en fonction de la température. Comme on peut le constater, les mesures réalisées sur la membrane sPBI160mel et représentées en pointillés paraissent anormalement basses compte tenu de leur taux de sulfonation.

Comme on pouvait l'espérer, les valeurs de conductivité obtenues pour toutes ces membranes mélanges hautement sulfonées sont bien supérieures à celles obtenues avec les membranes présentées aux paragraphes III-5-1 et III-5-2. Ces valeurs mettent là encore en évidence la nécessité d'avoir un excès de fonctions SO₃H par rapport aux motifs benzimidazoles. On obtient même des conductivités élevées pour les membranes sPBI140mel et sPBI150mel, assez proches de celles des meilleures membranes concurrentes²¹.

Toutes les membranes voient leur conductivité augmenter légèrement avec la température.

Mais l'observation la plus marquante que l'on puisse faire est le saut de conductivité qui intervient quand on passe de 125 à 140% de sulfonation, et ce quelle que soit la température. Cette différence de comportement entre les membranes sPBI125mel et sPBI140mel se retrouve également au niveau de la stabilité à l'oxydation des membranes et de leur gonflement à 30°C. Tous ces faits tendent à accréditer l'hypothèse avancée selon laquelle un changement de

morphologie de la membrane se produirait dans cette gamme de sulfonation, favorisant la percolation des domaines ioniques qui contribue à une conduction protonique bien meilleure.

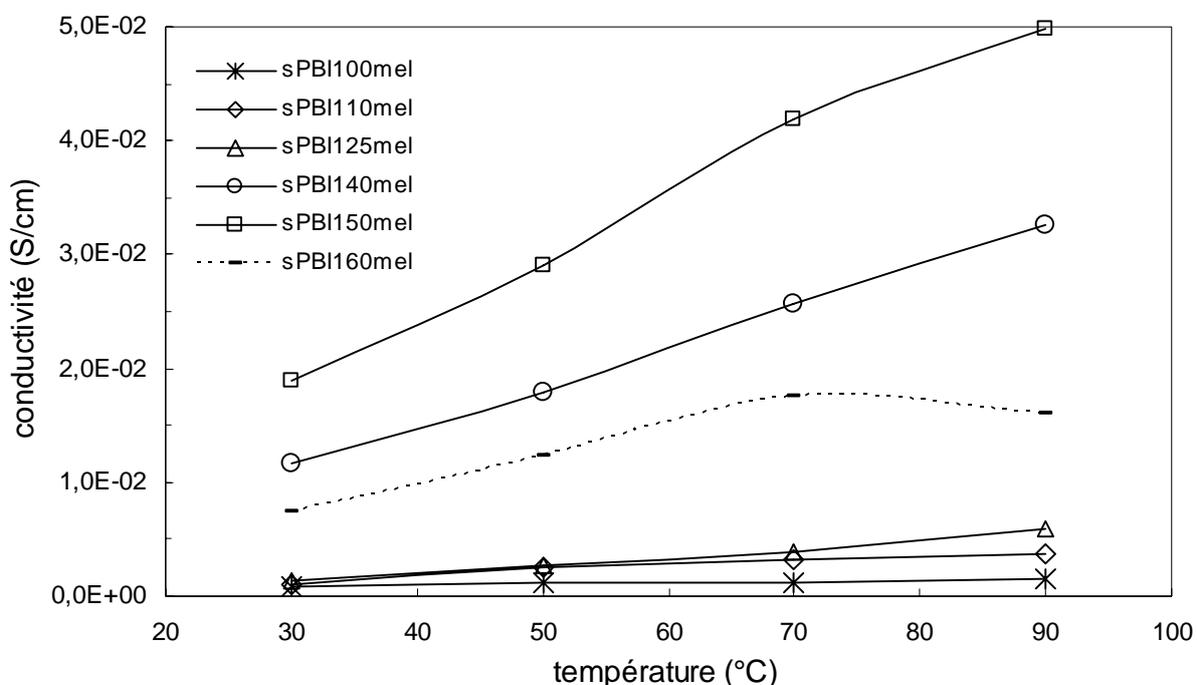


Figure 29 : Influence de la température sur la conductivité des membranes mélanges

III-5-4 Conclusion

L'étude des membranes PBI sulfoné sur une gamme de sulfonation allant de 0 à 160% a révélé que leur conductivité ionique était en grande partie dépendante de l'état des SO_3H de sa structure. Lorsque ceux-ci sont impliqués dans des interactions de haute énergie avec les cycles benzimidazoles basiques (comme c'est le cas des sPBI50 et des @sPBI), leur contribution au transport protonique est négligeable. La conductivité augmente légèrement lorsque ces interactions concernent les benzimidazoles N-sulfophénylés de plus faible basicité (sPBI100). Enfin, la conductivité augmente très fortement lorsqu'on a dans la structure un taux de sulfonation supérieur à 100% qui traduit la présence dans la

membrane de SO₃H libres de toute interaction. En augmentant ainsi le taux de sulfonation des membranes jusqu'à 150% on a obtenu de très bonnes valeurs de conductivité, jusqu'à 0.05 S/cm.

IV Test en pile

Quelques tests en pile préliminaires ont pu être réalisés par le Laboratoire d'Essais et de Validation des composants H₂-PAC (LEV) du CEA-Grenoble sur la membrane @sPBI100. La membrane, d'une épaisseur de 50 µm a été montée avec une électrode commerciale de référence E-Lat (fournisseur E-TEK).

IV-1 Performance

Des courbes de polarisation ont été enregistrées à 60 et 80°C pour évaluer les performances de la membrane @sPBI100.

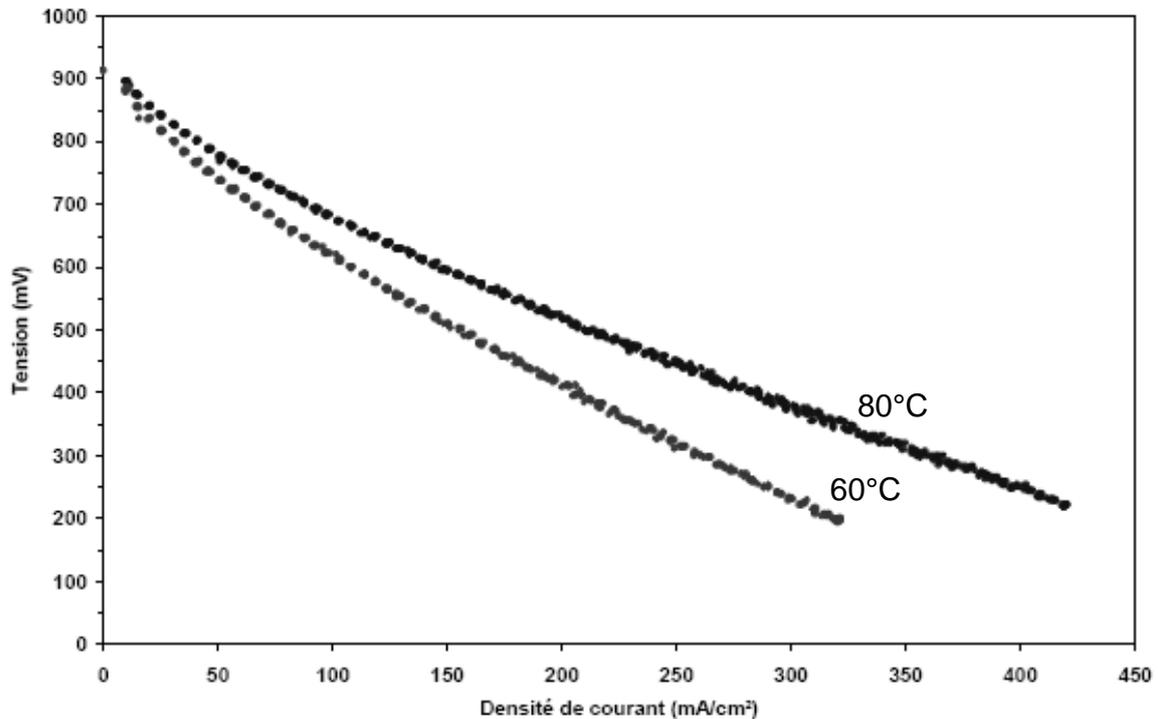


Figure 30 : Courbes de polarisation de la membrane @sPBI 100

On remarque sur les courbes présentées Figure 30 que la tension enregistrée aux bornes de l'Assemblage Membrane-Electrodes (AME) décroît fortement lorsqu'on augmente l'intensité débitée. Cette chute ohmique, liée à la résistance de l'AME, est essentiellement due à la faible conductivité de la membrane @sPBI100. A partir de cette courbe, on est en mesure d'évaluer cette conductivité à $2,65E-3$ S/cm (à 60°C), ce qui est bien du même ordre de grandeur que la valeur de $1.2E-3$ S/cm mesurée ex-situ (paragraphe III-5-2).

Une comparaison des performances enregistrées pour les AME réalisées à partir de @sPBI100 et d'une membrane Nafion 112 montre clairement Figure 31 que la mauvaise conductivité de ces premières est un obstacle majeur à leur utilisation en pile dans les conditions testées (100% d'humidité, 80°C).

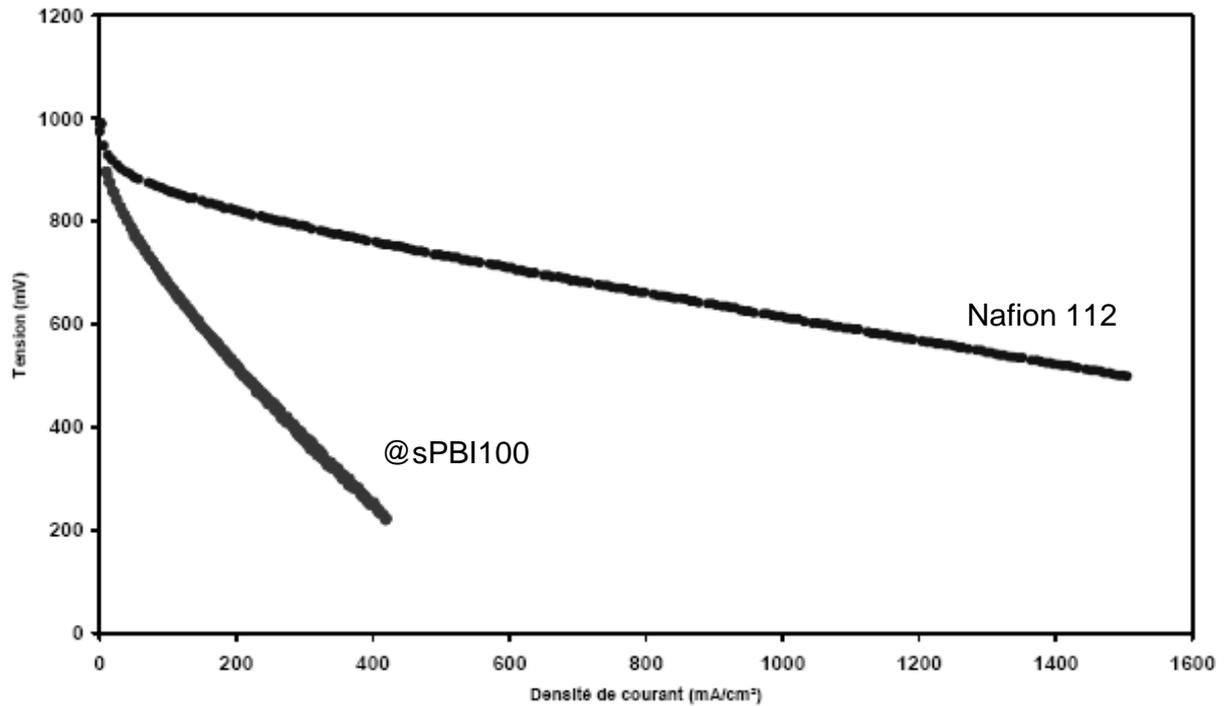


Figure 31 : Courbes de polarisation à 80°C des membranes @sPBI 100 et Nafion 112

IV-2 Durabilité

Afin d'évaluer la durée de vie en pile de cette membrane @sPBI100, un essai longue durée a été réalisé. Malgré sa remarquable stabilité chimique qu'on a montré dans le paragraphe III-3-2, on a observé après 31 heures de fonctionnement à 80°C un percement de la membrane sur le bord de la zone active, entre le joint et l'électrode. Ce point de fragilité de la membrane est très probablement lié à une contrainte locale, engendrée par la différence de gonflement entre la zone active de l'AME hydratée et la zone sous joint sèche.

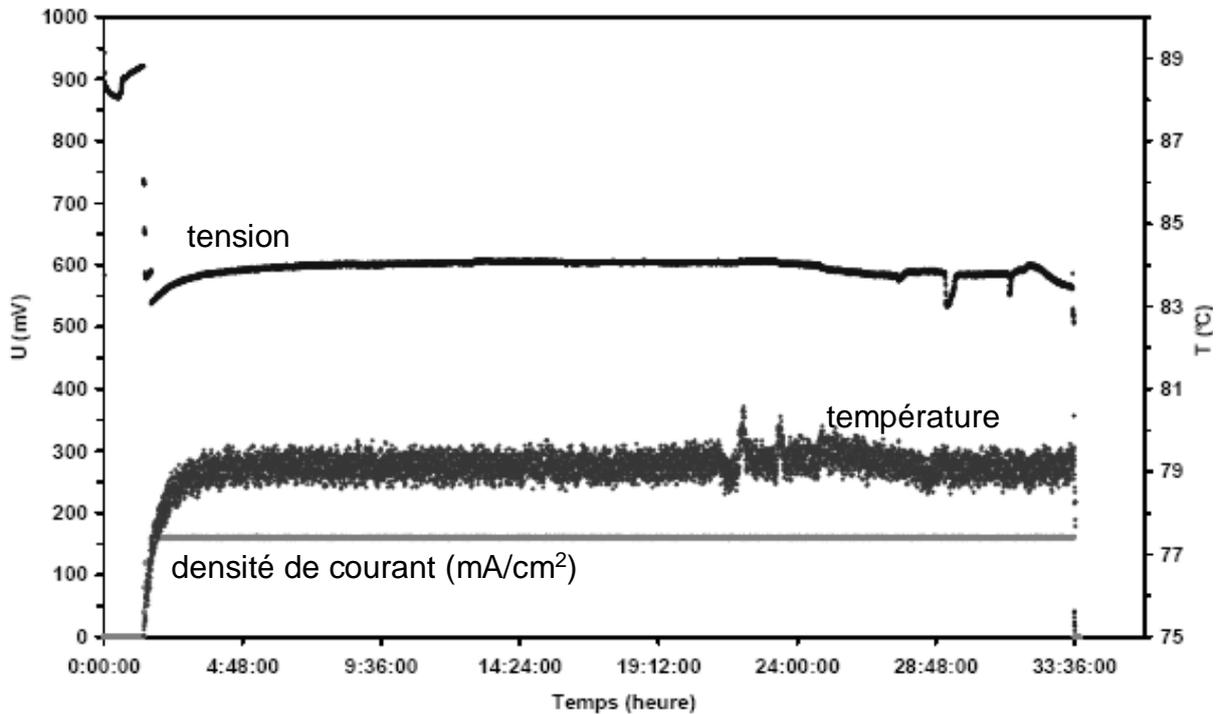


Figure 32 : Test longue durée de la membrane @sPBI 100

IV-3 Conclusion

Les tests en pile réalisés sur la membrane @sPBI100 ont globalement montré que les performances et la durabilité de cette dernière sont très insuffisantes pour les conditions utilisées (60 et 80°C, 100% d'humidité relative), et ce pour deux raisons :

- la conductivité ionique est trop faible.
- la membrane est trop fragile vis-à-vis des contraintes imposées par les gradients d'hydratation.

On peut alors regretter n'avoir pas pu tester les membranes présentant les meilleures conductivités (sPBI140mel et sPBI150mel).

Enfin, il aurait pu être intéressant de tester ces membranes à haute température (>120°C) et faible degré d'hydratation.

V Conclusion

A partir des PBI sulfonés présentés dans le chapitre 2, différentes séries de membranes de bonne tenue mécanique ont été préparées.

Quelle que soit la structure du polymère, toutes ces membranes ont présenté une très bonne stabilité thermique, et un gonflement à l'eau à 30°C très modéré.

Les interactions ioniques entre les SO₃H et les benzimidazoles de ces polymères, qu'on avait observées dans le chapitre précédent, ont montré une grande influence sur les propriétés de conductivité ionique et de stabilité dans le réactif de Fenton. Ces effets sont opposés vis-à-vis des qualités requises pour une membrane de pile à combustible : moins les SO₃H sont impliqués dans des interactions de haute énergie avec les benzimidazoles et plus ils peuvent assurer un transport efficace des protons à travers la membrane, mais également accélérer la dégradation de cette dernière.

L'intensité et la densité de ces « réticulations ioniques » conditionnent également la gamme de température dans laquelle le gonflement des membranes à l'eau reste constant.

Le bon contrôle qu'on exerce sur le taux de sulfonation de ces membranes nous a permis d'étudier précisément une grande variété de compositions, et de déterminer ainsi celles présentant les meilleurs compromis entre ces propriétés parfois contradictoires. Les membranes les plus prometteuses semblent être celles ayant un taux de sulfonation compris entre 125 et 150%. On ne peut que regretter n'avoir pas pu procéder à leur test en pile.

Références bibliographiques

- [1] - X. Glipa, M. E. Haddad, D. J. Jones and J. Roziere, Synthesis and characterisation of sulfonated poly(benzimidazole): a highly conducting proton exchange polymer. *Solid State Ionics* **1997**, 97, 323-331.
- [2] - B. R. Einsla, W. L. Harrison, C. Tchatchoua and J. E. McGrath, Disulfonated polybenzoxazoles for proton exchange membrane fuel cell applications. *Polym. Prepr.* **2004**, 44, 645-646.
- [3] - M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. E. Hampsey and Y. Lu, Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* **2004**, 234, 75-81.
- [4] - B. R. Einsla, W. L. Harrison, C. Tchatchoua and J. E. McGrath, Sulfonated poly(arylene ether benzimidazole) copolymers for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochem. Soc.* **2004**, 206th Meeting, Abs. 1974.
- [5] - S. Kaliaguine, S. D. Mikhailenko, K. P. Wang, P. Xing, G. Robertson and M. Guiver, Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application. *Catal. Today* **2003**, 82, 213-222.
- [6] - J. Kerres, A. Ullrich, F. Meier and T. Häring, Synthesis and characterisation of novel acid-base polymer blends for application in membrane fuel cells. *Solid State Ionics* **1999**, 125, 243-249.
- [7] - J. A. Kerres, Development of ionomer membranes for fuel cells. *J. Membr. Sci.* **2001**, 185, 3-27.
- [8] - J. A. Kerres, W. Cui and S. Reichle, New sulfonated engineering polymers via the metalation route. I. Sulfonated poly(ethersulfone) PSU Udel® via metalation-sulfination-oxidation. *J. Polym. Sci. (A) : Polym. Chem.* **1996**, 34, 2421-2438.
- [9] - J. A. Kerres and A. J. V. Zyl, Development of new ionomer blend membranes, their characterization, and their application in the perstractive separation of alkenes from alkene-alkane mixture. I. Polymer modification, ionomer blend membrane preparation, and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74, 428-438.
- [10] - V. Deimede, G. A. Voyiatzis, J. K. Kallitsis, L. Qingfeng and N. J. Bjerrum, Miscibility behavior of polybenzimidazole/sulfonated polysulfone blends for use in fuel cell applications. *Macromolecules* **2000**, 33, 7609-7617.
- [11] - B. Kosmala and J. Schauer, Ion-exchange membranes prepared by blending sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with polybenzimidazole. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 85, 1118-1127.
- [12] - D. W. Tomlin, A. V. Fratini, M. Hunsaker and W. W. Adams, The role of hydrogen bonding in rigid-rod polymers: the crystal structure of a polybenzobisimidazole model compound. *Polymer* **2000**, 41, 9003-9010.
- [13] - D. D. Jiang, Q. Yao, M. A. McKinney and C. A. Wilkie, TGA/FTIR studies on the thermal degradation of some polymeric sulfonic and phosphonic acids and their sodium salts. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, 63, 423-434.
- [14] - M. M. Nasef, Thermal stability of radiation grafted PTFE-g-polystyrene sulfonic acid membranes. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, 68, 231-238.
- [15] - S. Qing, W. Huang and D. Yan, Synthesis and properties of soluble sulfonated polybenzimidazoles. *React. Funct. Polym.* **2006**, 66, 219-227.

- [16] - Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, G. Wang, X. Jian, S. D. Mikhailenko, X. Li and S. Kaliaguine, Sulfonated copoly(phtalazinone ether ketone nitrile)s as proton exchange membrane materials. *J. Membr. Sci.* **2006**, 278, 26-34.
- [17] - F. N. Büchi, B. Gupta, O. Haas and G. G. Scherer, Study of radiation-grafted FEP-g-polystyrene membranes as polymer electrolytes in fuel cells. *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 345-353.
- [18] - A. Panchenko, H. Dilger, J. Kerres, M. Hein, A. Ullrich, T. Kaz and E. Roduner, In-situ spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 2891-2894.
- [19] - T. Watari, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita, K.-I. Okamoto and T. Hirano, Synthesis, water solubility and proton conductivity of novel sulfonated polyimides from 4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl-3,3'-disulfonic acid. *J. Membr. Sci.* **2004**, 230, 111-120.
- [20] - K. Miyatake, K. Oyaizu, E. Tsuchida and A. S. Hay, Synthesis and properties of novel sulfonated arylene ether/fluorinated alkane copolymers. *Macromolecules* **2001**, 34, 2065-2071.
- [21] - P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko and S. Kaliaguine, Sulfonated poly(aryl ether ketone)s containing the hexafluoroisopropylidene diphenyl moiety prepared by direct copolymerization, as proton exchange membranes for fuel cell application. *Macromolecules* **2004**, 37, 7960-7967.
- [22] - D. F. Bishop, G. Stern, M. Fleischman and L. S. Marshall, Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Proc. Design & Dev.* **1968**, 7, 1110-1117.
- [23] - J. C. Persson and P. Jannasch, Intrinsically proton-conducting comb-like copolymers with benzimidazole tethered to the side chains. *Solid State Ionics* **2006**, 177, 653-658.
- [24] - J. C. Persson, K. Josefsson and P. Jannasch, Polysulfones tethered with benzimidazole. *Polymer* **2006**, 47, 991-998.
- [25] - J. C. Persson and P. Jannasch, Block copolymers containing intrinsically proton-conducting blocks tethered with benzimidazole units. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3096-3102.
- [26] - C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel and M. Pineri, Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes. *Polymer* **2001**, 42, 359-373.
- [27] - M. Kawahara, M. Rikukawa, K. Sanui and N. Ogata, Synthesis and proton conductivity of sulfopropylated poly(benzimidazole) films. *Solid State Ionics* **2000**, 136-137, 1193-1196.
- [28] - S. Qing, W. Huang and D. Yan, Synthesis and characterization of thermally stable sulfonated polybenzimidazoles obtained from 3,3'-Disulfonyl-4,4'-dicarboxydiphenylsulfone. *J. Polym. Sci. (A) : Polym. Chem.* **2005**, 43, 4363-4372.
- [29] - S. Qing, W. Huang and D. Yan, Synthesis and characterization of thermally stable sulfonated fluorine containing polybenzimidazoles. *Acta Chimica Sinica* **2005**, 63, 667-670.
- [30] - S. Qing, W. Huang and D. Yan, Synthesis and characterization of thermally stable sulfonated polybenzimidazoles. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 1589-1595.
- [31] - J. Rozière, D. J. Jones, M. Marrony, X. Glipa and B. Mula, On the doping of sulfonated poly(benzimidazole) with strong bases. *Solid State Ionics* **2001**, 145, 61-68.
- [32] - P. Staiti, F. Lufrano, A. S. Arico, E. Passalacqua and V. Antonucci, Sulfonated polybenzimidazole membranes - preparation and physico-chemical characterization. *J. Membr. Sci.* **2001**, 188, 71-78.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Ce travail avait pour objectif de développer de nouveaux polymères conducteurs ioniques de type polybenzimidazole, et susceptibles de répondre aux contraintes d'une application dans le domaine des piles à combustible. Pour obtenir cette propriété de conductivité ionique, nous avons fait le choix d'introduire des fonctions acides sulfoniques sur des motifs latéraux de la chaîne macromoléculaire. Pour réaliser la synthèse de tels polymères, la stratégie adoptée consiste à polymériser des monomères contenant la fonction acide sulfonique. En procédant de cette façon, nous avons pu contrôler précisément l'introduction de ces SO_3H , et ainsi obtenir des polymères à taux variables de fonctions acides sulfoniques. De plus, cette approche nous a permis d'accéder à des copolymères présentant une alternance de séquences sulfonées et non-sulfonées.

La préparation de ces polymères a nécessité la synthèse de trois nouveaux monomères bis-orthodiamines. La réactivité de ces monomères vis-à-vis d'une fonction acide carboxylique pour donner une structure benzimidazole a fait l'objet d'une étude préliminaire. Celle-ci a mis en évidence l'existence de réactions secondaires pour deux de ces composés. Il a été montré que seule la bis-orthodiamine mBASPAPS était à même de donner des polymères de hautes masses molaires. A partir de ce monomère et du diacide carboxylique sulfoné SODBA, trois séries distinctes de PBI sulfonés ont été préparées :

- les sPBI, préparés à partir de mBASPAPS.
- les @sPBI, à partir de SODBA.
- les PBI hautement sulfonés, à partir de mBASPAPS et SODBA.

Pour chacune de ces séries, des PBI à taux de sulfonation variables ont été préparés. Egalement, des copolymères présentant des séquences sulfonées de tailles bien définies ont été synthétisés.

Ces PBI sulfonés ont fait l'objet de caractérisations par RMN, Infra-Rouge et titration acido-basique. Celles-ci ont confirmé que la structure des PBI sulfonés obtenus était bien celle attendue. De plus, l'étude de ces polymères par CES et par viscosimétrie a montré qu'ils étaient tous de hautes masses molaires.

En utilisant la méthode dite de coulée-évaporation d'une solution de polymère, des membranes ont été préparées. Leur comportement a fait l'objet dans le chapitre 3 d'une étude détaillée.

Dans un premier temps, la stabilité thermique de ces membranes a été étudiée par ATG en mode dynamique et en mode isotherme. Les structures macromoléculaires se sont montrées stables jusqu'à des températures supérieures à 300°C.

Les propriétés de gonflement de ces membranes ont également été abordées. Tout d'abord, nous avons observé qu'aucune de ces membranes n'était soluble dans l'eau à 30°C, alors que pour des CEI comparables les sPEEK et autres polymères sulfonés le sont. Le gonflement des membranes sPBI et @sPBI est directement proportionnel à la CEI, et donne donc des valeurs de λ constantes, entre 5 et 8 H₂O/SO₃H. D'une manière générale, ces gonflements sont modérés. Pour expliquer ces observations, nous avons montré que des interactions ioniques inter-chaînes intervenaient entre les SO₃H acides et les benzimidazoles basiques. L'ensemble de ces interactions forme ce que nous avons appelé des « réticulations ioniques », et assure à la membrane un gonflement à l'eau modéré, même à taux de sulfonation élevé ou à haute température.

Tant que la quantité de SO₃H dans le polymère est inférieure ou égale à la quantité de benzimidazole, nous avons observé que la conductivité des membranes restait faible. En effet, pour de tels taux de sulfonation, tous les acides sulfoniques sont impliqués dans des interactions avec les benzimidazoles. Leur participation au transport des protons à travers la membrane est alors très limitée. Pour des taux de sulfonation supérieurs à 100%, nous avons pu dégager une certaine fraction de SO₃H de ces interactions, et ainsi améliorer nettement la conductivité des membranes. Des valeurs supérieures à 10⁻² S/cm ont notamment été atteintes pour les membranes sPBI140mel et sPBI150mel.

Dans le cas des sPBI, nous avons montré l'importance que pouvait avoir la structuration du polymère sur sa conductivité. En effet, à CEI équivalente, les membranes présentant les meilleures conductivités sont celles ayant les séquences sulfonées les plus longues. Cette remarque prouve l'intérêt d'une

approche « polymérisation de monomères sulfonés » puisqu'elle autorise la préparation de polymères de différentes architectures.

Enfin, la stabilité des membranes en milieu aqueux oxydant a été évaluée. Pour les faibles taux de sulfonation, les PBI sulfonés se sont montrés extrêmement stables. En revanche, les PBI ayant un taux de sulfonation supérieur à 100% se sont montrés plus sensibles à une dégradation oxydative.

Parmi toutes les structures étudiées, il s'avère que les membranes ayant un taux de sulfonation compris entre 125 et 150% sont celles qui présentent le meilleur compromis entre gonflement, stabilité et conductivité. On ne peut que regretter n'avoir pas pu procéder à leur test en pile.

Il aurait également été intéressant d'étudier la conductivité de ces membranes à hautes températures (>120°C) et faible degré d'hydratation. Il existe en effet de la part des constructeurs automobiles une forte demande en matériaux conducteurs ioniques intrinsèques, et les réticulations ioniques SO₃H-benzimidazoles que nous avons observées pourraient avoir ces propriétés.

Si ces PBI sulfonés se sont montrés prometteurs, de nouvelles études sont néanmoins nécessaires, notamment pour augmenter leur conductivité. Afin de libérer une partie des SO₃H des interactions avec les benzimidazoles, le dopage de ces polymères avec une charge acide pourrait être abordé. Enfin, une autre approche concernant l'acidité des groupements ioniques portés par le polymère pourrait être envisagée, avec l'utilisation par exemple de groupements acides perfluorosulfoniques (-CF₂-SO₃H) en lieu et place des acides sulfoniques (SO₃H).

Une utilisation de ces polymères en tant que membrane pour pile directe au méthanol devrait être réalisable. En effet, on peut supposer que les réticulations ioniques SO₃H-benzimidazole procurent à la membrane une bonne imperméabilité au méthanol, paramètre essentiel à cette technologie.

Enfin, il est prévu d'étudier de manière plus précise la dégradation chimique en milieu oxydant des PBI sulfonés et de leurs molécules modèles. Celle-ci est susceptible d'apporter des informations très précieuses sur l'activation de la décomposition de l'eau oxygénée par les SO₃H du polymère, et ainsi participer à l'amélioration des tests de vieillissement de membranes ex-situ.

CONDITIONS OPÉRATOIRES

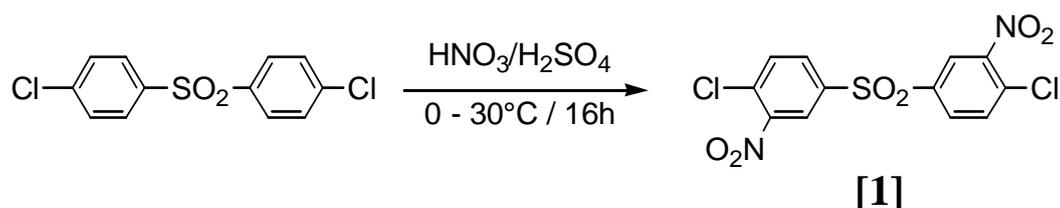
I Synthèse des monomères.....	225
<i>I-1 Synthèse des bis-orthodiamines sulfonées.....</i>	<i>225</i>
I-1-1 Synthèse du bis-4-chloro-3-nitro-phenylsulfone [1].....	225
I-1-2 Synthèse du bis-3-nitro-4-[3-(triethylammoniumsulfonato)phénylamino]phenylsulfone [2].....	226
I-1-3 Synthèse du bis-3-nitro-4-[4-(triethylammoniumsulfonato)phénylamino]phenylsulfone [3].....	226
I-1-4 Synthèse du bis-3-amino-4-[3-(triethylammoniumsulfonato)phénylamino]phenylsulfone (mBASPAPS).....	227
I-1-5 Synthèse du bis-3-amino-4-[4-(triethylammoniumsulfonato)phénylamino]phenylsulfone (pBASPAPS).....	228
<i>I-2 Synthèse de la bis-orthodiamine non sulfonée.....</i>	<i>228</i>
I-2-1 Synthèse du bis-3-nitro-4-phénylaminophenylsulfone [4].....	228
I-2-2 Synthèse du bis-3-amino-4-phénylaminophenylsulfone (BAPAPS).....	229
<i>I-3 Synthèse du monomère diacide carboxylique sulfoné SODBA.....</i>	<i>229</i>
II Synthèse des molécules modèles	230
<i>II-1 Synthèse en deux étapes.....</i>	<i>230</i>
II-1-1 Synthèse du composé amino-amide [5]	230
II-1-2 Synthèse du bis (1, 2-diphényl-5-benzimidazole)sulfone [6].....	231
<i>II-2 Synthèse en une étape.....</i>	<i>232</i>
II-2-1 Synthèse du bis [2-phényl-1-(3-sulfophényl)-5-benzimidazole]sulfone [8]..	232
II-2-2 Synthèse du 2,2'-diphényl-5,5'-sulfonyldibenzimidazole [9].....	233
II-2-3 Synthèse du 4,4'-(2-benzimidazole)diphényléther [10].....	234
II-2-4 Synthèse de 2,2'-disulfo-4,4'-bis(2-benzimidazole)-diphényléther [11].....	234
III Synthèse des polymères	235
<i>III-1 Synthèse d'un copolymère statistique.....</i>	<i>235</i>
<i>III-2 Synthèse d'un copolymère séquencé.....</i>	<i>236</i>
IV Préparation des membranes.....	237
<i>IV-1 Membranes copolymères.....</i>	<i>237</i>
<i>IV-2 Membranes mélanges.....</i>	<i>237</i>
IV-2-1 Mélanges sPBI.....	237
IV-2-2 Mélanges @sPBI.....	238
IV-2-3 Mélanges hautement sulfonés	239
V Appareillages utilisés	240
V-1 Résonance Magnétique Nucléaire.....	240
V-2 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier.....	240
V-3 Titration.....	240
V-4 Chromatographie d'Exclusion Stérique.....	240
V-5 Chromatographie Phase Vapeur couplée avec un Spectromètre de Masse.....	241
V-6 Analyse Thermogravimétrique.....	241
V-7 Analyse Thermomécanique.....	241
V-8 Spectroscopie d'impédance.....	241

V-9 Tests en pile..... 242

I Synthèse des monomères

I-1 Synthèse des bis-orthodiamines sulfonées

I-1-1 Synthèse du bis-4-chloro-3-nitro-phenylsulfone [1]

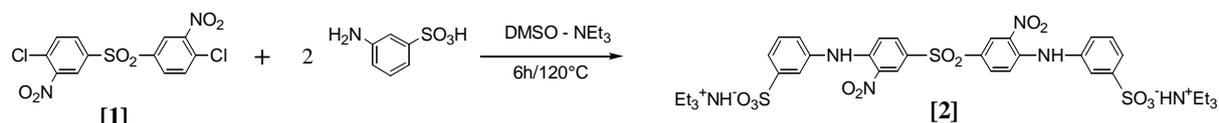


50g (0.17mol) de bis-4-chlorophenylsulfone sublimé et 250mL d'acide sulfurique concentré (96%) sont placés dans un ballon tricol d'un litre muni d'un réfrigérant, d'une ampoule d'addition et d'une pale d'agitation mécanique. Le mélange réactionnel est maintenu à température ambiante jusqu'à solubilisation complète du bis-4-chlorophenylsulfone. Il est alors refroidi à 2-3°C dans un bain de glace. Un mélange sulfonitrique préparé avec 32 mL (0.44mol) de HNO₃ fumant (90%) et 50mL d'H₂SO₄ 96% est versé goutte à goutte dans le milieu réactionnel au moyen de l'ampoule d'addition. L'addition se fait sur une période de 4 heures en maintenant la température autour de 2-3°C pour éviter les réactions parasites. La température est ensuite graduellement augmentée jusqu'à 20°C et le mélange réactionnel est laissé sous agitation une nuit. Le milieu réactionnel hétérogène obtenu est doucement versé dans 3L d'eau distillée. Le précipité jaune pâle obtenu est filtré, lavé deux fois à l'eau distillée, puis avec 200mL d'une solution molaire de K₂CO₃ pour éliminer les résidus d'acide. Enfin, le produit brut est encore lavé à l'eau jusqu'à pH neutre des eaux de lavage. Une recristallisation dans l'acide acétique donne finalement 57g (89% de rendement) d'aiguilles jaune pâle.

RMN ¹H (δ, ppm, DMSO d₆, 21°C): 8.76 (2H, d, J_{HH}=2.3Hz), 8.33 (2H, dd, J_{HH}=8.4, 2.3Hz), 8.08 (2H, d, J_{HH}=8.6Hz)

RMN ¹³C (δ, ppm, in DMSO d₆, 21°C): 147.80, 139.30, 133.55, 132.55, 131.45, 125.39

I-1-2 Synthèse du bis-3-nitro-4-[3-(triéthylammoniumsulfonato)phénylamino]phenylsulfone [2]

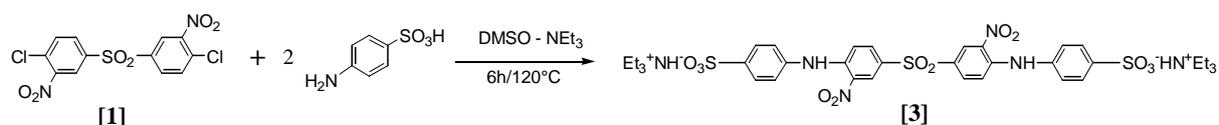


25g du composé [1] (66mmol), 28.7g d'acide méthanilic (165mmol), 45mL de triéthylamine (230mmol) et 120mL de DMSO sont placés dans un tricol de 500mL muni d'un réfrigérant et d'un système d'agitation magnétique, sous balayage d'azote. La solution rouge obtenue est chauffée à 120°C pendant 6 heures puis précipitée dans 500mL d'acétate d'éthyle. On récupère la poudre jaune obtenue par filtration, et on procède à une double recristallisation dans l'éthanol. On obtient finalement 44g (84% de rendement) du produit attendu sous forme de cristaux jaunes.

NMR ¹H (δ, ppm, in DMSO d₆, 21°C): 9.93 (2H, s), 8.57 (2H, d, J_{HH}=2.3Hz), 7.90 (2H, dd, J_{HH}=9.1, 2.3Hz), 7.53 (4H), 7.39 (2H, t, J_{HH}=8.0Hz), 7.28 (2H, dt, J_{HH}=8.0, 2.3Hz), 7.05 (2H, d, J_{HH}=9.1Hz), 3.05 (12H, q, J_{HH}=7.3Hz), 1.14 (18H, t, J_{HH}=7.1Hz)

NMR ¹³C (δ, ppm, in DMSO d₆, 21°C): 149.68, 145.44, 137.30, 133.20, 131.90, 129.08, 128.17, 126.57, 125.48, 123.60, 122.43, 117.66, 45.62, 8.51

I-1-3 Synthèse du bis-3-nitro-4-[4-(triéthylammoniumsulfonato)phénylamino]phenylsulfone [3]

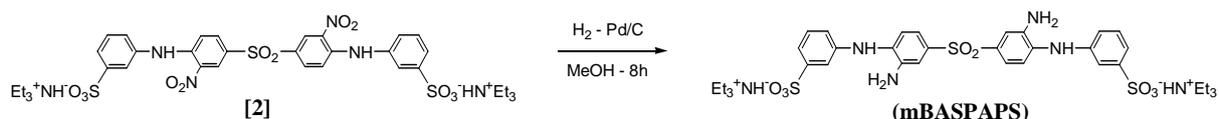


Le protocole utilisé est en tout point identique au précédent, en substituant l'acide méthanilic par l'acide sulfanilic. Le rendement obtenu est de 88%.

RMN ^1H (δ , ppm, in DMSO d_6 , 21°C): 9.94 (2H, s), 8.59 (2H, d, $J_{\text{HH}}=2.3\text{Hz}$), 7.91 (2H, dd, $J_{\text{HH}}=9.1, 2.3\text{Hz}$), 7.68 (4H, d, $J_{\text{HH}}=8.4\text{Hz}$), 7.30 (4H, d, $J_{\text{HH}}=8.4\text{Hz}$), 7.19 (2H, d, $J_{\text{HH}}=9.1\text{Hz}$), 3.10 (12H, q, $J_{\text{HH}}=7.3\text{Hz}$), 1.18 (18H, t, $J_{\text{HH}}=7.1\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (δ , ppm, in DMSO d_6 , 21°C): 146.08, 145.21, 138.04, 133.27, 132.19, 128.48, 126.93, 126.64, 124.29, 118.04, 45.81, 8.60.

I-1-4 Synthèse du bis-3-amino-4-[3-(triéthylammoniumsulfonato)phénylamino]phénylsulfone (mBASPAPS)

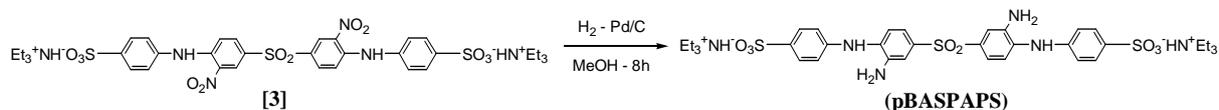


10g du composé [2], 0.25g de Pd/C 10% et 120mL de méthanol sont introduits dans un autoclave d'hydrogénation muni d'un manomètre. Le réacteur est purgé trois fois avec de l'hydrogène pour éliminer toute trace d'oxygène, puis rempli avec 40 bar d'hydrogène. La réduction est conduite pendant 12 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite filtré à chaud pour éliminer le catalyseur. L'évaporation du solvant permet alors d'isoler 9.1g (97% de rendement) du monomère mBASPAPS sous forme d'une poudre rouge.

RMN ^1H (δ , ppm, in DMSO d_6 , 21°C): 8.92 (2H, s), 7.54 (2H, s), 7.28 (2H, t, $J_{\text{HH}}=1.8\text{Hz}$), 7.22 to 7.08 (8H, m), 6.99 (2H, dd, $J_{\text{HH}}=8.2, 2.1\text{Hz}$), 6.89 (2H, dt, $J_{\text{HH}}=7.3, 2.1\text{Hz}$), 5.31 (4H, s), 3.05 (12H, q, $J_{\text{HH}}=7.3\text{Hz}$), 1.12 (18H, t, $J_{\text{HH}}=7.1\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (δ , ppm, in DMSO d_6 , 21°C): 149.07, 142.70, 139.85, 134.36, 133.32, 128.69, 117.69, 117.64, 117.04, 115.79, 115.01, 112.79, 45.87, 8.73.

I-1-5 Synthèse du bis-3-amino-4-[4-(triéthylammoniumsulfonato)phénylamino]phénylsulfone (pBASPAPS)



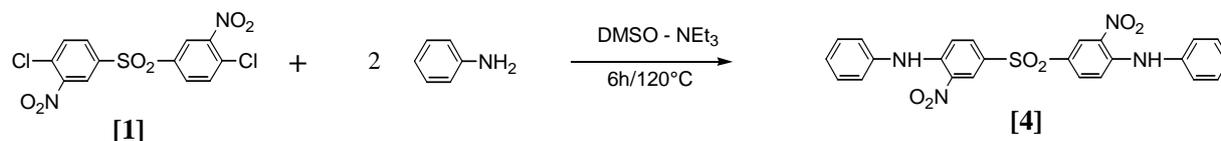
Le protocole utilisé est en tout point identique au précédent et conduit à l'obtention du monomère pBASPAPS sous forme d'une poudre rouge, avec un rendement de 98%.

RMN ^1H (δ , ppm, in DMSO d_6 , 21°C): 7.58 (2H, s), 7.47 (4H, d, $J_{\text{HH}}=8.7\text{Hz}$), 7.18 (2H, m), 7.14 (2H, s), 7.00 (2H, dd, $J_{\text{HH}}=8.2, 2.1\text{ Hz}$), 6.91 (2H, d, $J_{\text{HH}}=8.7\text{Hz}$), 5.32 (4H, s), 3.07 (12H, q, $J_{\text{HH}}=7.3\text{Hz}$), 1.16 (18H, t, $J_{\text{HH}}=7.1\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (δ , ppm, in DMSO d_6 , 21°C): 143.18, 139.86, 139.68, 134.26, 132.80, 126.59, 117.20, 116.07, 115.57, 112.57, 45.69, 8.63.

I-2 Synthèse de la bis-orthodiamine non sulfonée

I-2-1 Synthèse du bis-3-nitro-4-phénylamino]phénylsulfone [4]

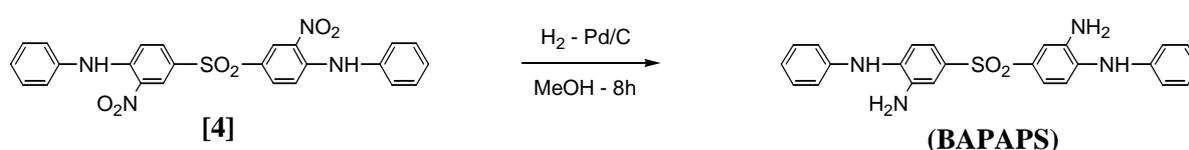


26.1g du composé [1] (69mmol), 16.7g d'aniline (180mmol), 27mL de triéthylamine (190mmol) et 130mL de DMSO sont placés dans un tricol de 500mL muni d'un réfrigérant et d'un système d'agitation magnétique, sous balayage d'azote. Le mélange réactionnel est chauffé à 110°C pendant 16 heures puis précipité dans 1L d'eau. On récupère la poudre jaune obtenue par filtration, et on la lave à l'eau distillée puis au méthanol. On obtient finalement 33g (97% de rendement) du produit attendu.

RMN ^1H (δ , ppm, in DMSO d6, 21°C): 9.95 (2H, s), 8.59 (2H, d, $J_{\text{HH}}=1.8$ Hz), 7.90 (2H, d, $J_{\text{HH}}=9.1$ Hz), 7.40 (10H, m), 7.11 (2H, d, $J_{\text{HH}}=9.3$ Hz).

RMN ^{13}C (δ , ppm, in DMSO d6, 21°C): 145.43, 137.79, 133.11, 132.01, 129.57, 128.45, 126.48, 126.44, 125.22, 117.63.

I-2-2 Synthèse du bis-3-amino-4-phénylaminophénylsulfone (BAPAPS)

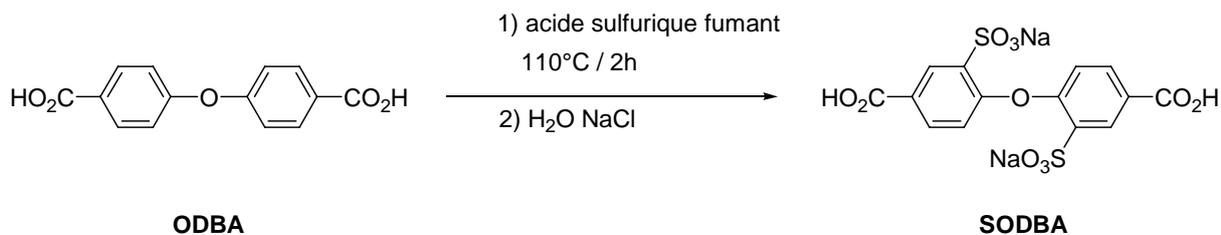


12g (25mmol) du composé [4], 0.3g de Pd/C 10% et 140mL de méthanol sont introduits dans un autoclave d'hydrogénation muni d'un manomètre. Le réacteur est purgé trois fois avec de l'hydrogène pour éliminer toute trace d'oxygène, puis rempli avec 40 bar d'hydrogène. La réduction est conduite pendant 8 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite filtré pour éliminer le catalyseur. L'évaporation du solvant permet alors d'isoler 10.4g (98% de rendement) du monomère BAPAPS sous forme d'une poudre beige.

RMN ^1H (δ , ppm, in DMSO d6, 21°C): 7.42 (2H, s), 7.18 (8H, m), 7.00 (6H, m), 6.86 (2H, t, $J_{\text{HH}}=7.3$ Hz), 5.28 (4H, s).

RMN ^{13}C (δ , ppm, in DMSO d6, 21°C): 143.02, 139.45, 134.13, 133.73, 129.29, 120.63, 118.01, 116.59, 116.03, 112.81.

I-3 Synthèse du monomère diacide carboxylique sulfoné SODBA



75g d'ODBA est dissout dans 150mL d'acide sulfurique fumant (30%) dans un tricol de 500mL muni d'un réfrigérant et sous faible flux d'azote. Le mélange est porté à 110°C pendant 2 heures pour donner une solution homogène marron. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est versé lentement dans une solution aqueuse saturée en NaCl. Le précipité blanc obtenu est filtré puis recristallisé deux fois dans l'eau distillée pour donner 102g de SODBA (rendement 76%) sous forme d'aiguilles blanches.

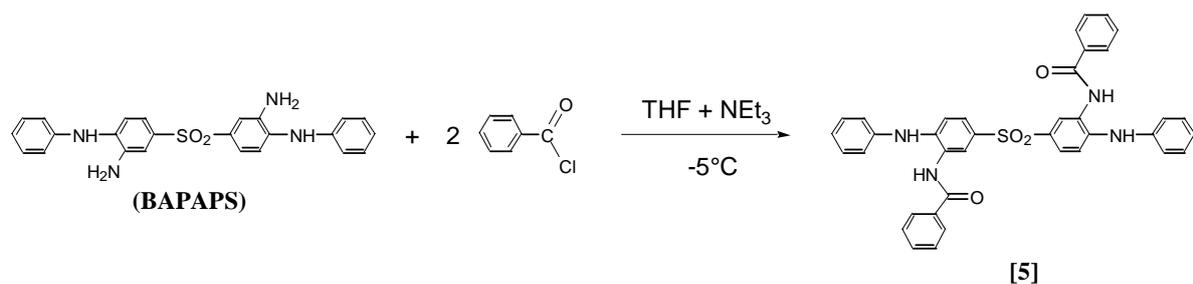
RMN ^1H (δ , ppm, in DMSO d_6 , 20°C): 8.44 (2H, d, $J_{\text{HH}}=2.1\text{Hz}$), 7.96 (2H, dd, $J_{\text{HH}}= 8.4, 2.1\text{Hz}$), 6.89 (2H, d, $J_{\text{HH}}=8.7\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (δ , ppm, in DMSO d_6 , 20°C): 166.36, 156.93, 137.50, 132.31, 129.75, 125.45, 120.46.

II Synthèse des molécules modèles

II-1 Synthèse en deux étapes

II-1-1 Synthèse du composé amino-amide [5]

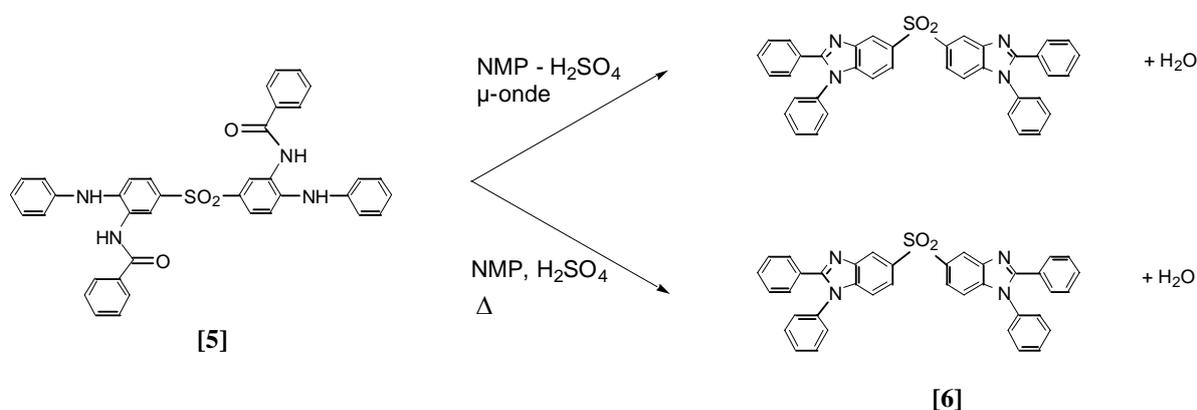


3.15g (7.35mmol) du monomère tétramine non-sulfonée est placé dans un ballon tricol de 200mL sous balayage d'azote, et dissout dans 50mL de THF anhydre. 2.6mL de triéthylamine (18.4mmol) sont ajoutés. Le mélange est refroidi à -5°C par un mélange de glace et de NaCl. Une solution de 2.07 g de chlorure d'acide benzoïque (14.7mmol) dans 10mL de THF est additionnée goutte à goutte au moyen d'une ampoule de coulée. A la fin de l'addition, le milieu réactionnel est maintenu 1 heure à -5°C puis 1 heure à température ambiante. Enfin, il est précipité dans 500mL d'eau pour donner 4.3g d'un produit beige contenant majoritairement le composé [5], mais également l'impureté décrite dans le paragraphe III-1-1 du chapitre 2. On sépare ces deux composés par chromatographie en utilisant comme système éluant un mélange THF-cyclohexane 50/50. On recueille finalement après purification 3.4g (rendement 72%) du composé [5].

RMN ^1H (δ , ppm, in DMSO d6, 20°C): 9.92 (2H, s), 8.15 (2H, s), 8.00 (4H, d, $J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$), 7.93 (2H, s), 7.54 (8H, m), 7.31 (6H, m), 7.14 (4H, m), 7.00 (2H, t, $J_{\text{HH}} = 7.1\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (δ , ppm, in DMSO d6, 20°C): 171.38, 148.68, 146.56, 139.50, 137.08, 136.52, 134.64, 133.59, 133.40, 131.62, 131.43, 131.15, 127.86, 125.8, 120.71.

II-1-2 Synthèse du bis (1, 2-diphényl-5-benzimidazole)sulfone [6]



0.52g (0.81mmol) du composé intermédiaire amino-amide [5], 0.18g (1.7mmol) d' H_2SO_4 96% et 10g de NMP sont introduits dans un ballon de 50mL. Ce mélange réactionnel est soit placé pendant 15 minutes sous irradiation micro-onde à une puissance de 400W, soit chauffé 8 heures à 150°C au moyen d'un bain d'huile.

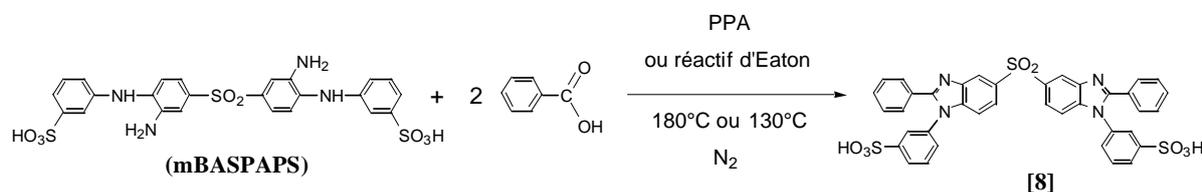
Quelle que soit la méthode utilisée, le traitement suivi est le même. Le milieu réactionnel est précipité dans l'eau. Le précipité obtenu est tellement fin qu'il doit être récupéré par centrifugation. On procède à trois lavages à l'eau distillée pour obtenir finalement le composé [6] sous forme d'une poudre gris-bleu très fine, avec un rendement de 80%.

RMN ^1H (δ , ppm, in DMSO d_6 , 20°C): 8.46 (2H, d, $J_{\text{HH}} = 1.4\text{Hz}$), 7.88 (2H, dd, $J_{\text{HH}} = 8.6, 1.8\text{Hz}$), 7.45 (22H, m).

RMN ^{13}C (δ , ppm, in DMSO d_6 , 20°C): 154.88, 142.08, 140.01, 136.58, 135.78, 130.32, 130.30, 129.60, 129.42, 129.05, 128.63, 127.75, 122.42, 119.25, 112.04.

II-2 Synthèse en une étape

II-2-1 Synthèse du bis [2-phenyl-1-(3-sulfo-phenyl)-5-benzimidazole]sulfone [8]



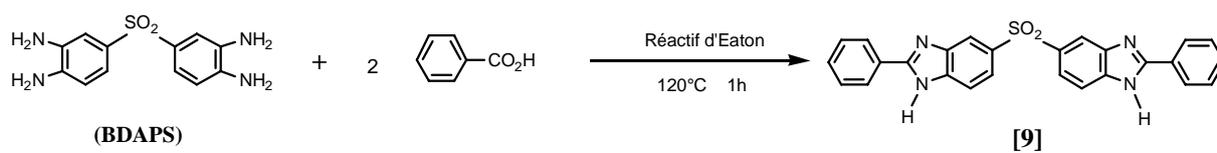
0.513g du monomère bis-oorthodiamine sulfoné mBASPAPS (0.637mmol), 0.156g d'acide benzoïque (0.637mmol) et 9g de réactif d'Eaton (ou d'acide polyphosphorique) sont introduits dans un tricol de 50mL muni d'un balayage d'azote et d'un réfrigérant. La température est montée graduellement jusqu'à 130°C (180°C dans le cas de l'acide polyphosphorique) et maintenue 3 heures.

Le mélange réactionnel est versé lentement dans 200mL d'eau et filtré. Le précipité obtenu est lavé trois fois dans l'eau distillée pour donner 0.41g (84% de rendement) du modèle [8] sous forme de poudre grise.

RMN ^1H (δ , ppm, in DMSO d6, 87°C): 8.42 (2H, s), 7.93 (2H, d, $J_{\text{HH}}=8.4\text{Hz}$), 7.81 (2H, d, $J_{\text{HH}}=7.5\text{Hz}$), 7.68 (2H, s), 7.59 to 7.32 (16H, m).

RMN ^{13}C (δ , ppm, in DMSO d6, 87°C): 154.53, 150.88, 139.89, 139.54, 137.25, 134.51, 130.79, 129.65, 129.44, 128.54, 127.65, 127.60, 127.01, 124.47, 122.94, 118.28, 112.26.

II-2-2 Synthèse du 2,2'-diphényl-5,5'-sulfonyldibenzimidazole [9]

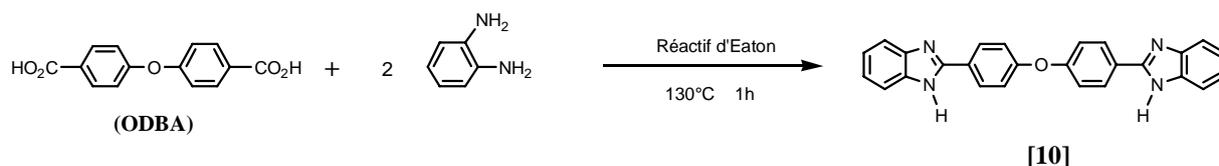


2.064g de BDAPS (7.416mmol), 1.811g d'acide benzoïque (14.832mmol) et 15g de réactif d'Eaton sont placés dans un tricol de 50mL muni d'un réfrigérant et sous balayage d'azote. La température est montée graduellement jusqu'à 120°C et maintenue 1 heure. Le milieu réactionnel est alors versé lentement sur 300mL d'eau distillée. Le précipité obtenu est filtré puis lavé deux fois à l'eau bouillante. On obtient finalement 3.12g du modèle [9] attendu (93% de rendement) sous forme de poudre blanche.

RMN ^1H (δ , ppm, in DMSO d6, 30°C): 8.35 (2H, s), 8.29 (4H, d), 7.91 (4H, m), 7.67 (6H, m)

RMN ^{13}C (δ , ppm, in DMSO d6, 30°C): 154.54, 141.04, 138.99, 136.04, 131.32, 129.38, 128.60, 127.26, 121.83, 115.67, 115.61

II-2-3 Synthèse du 4,4'-(2-benzimidazole)diphényl'éther [10]

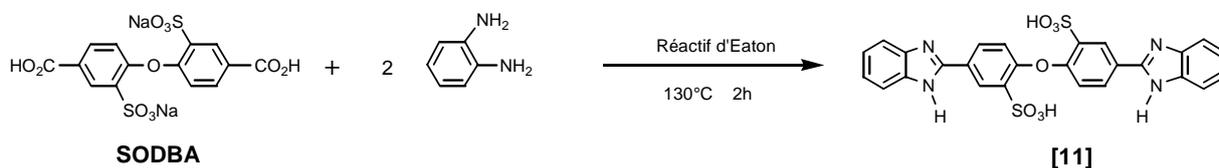


1.789 g d'ODBA (6.928mmol), 1.498g de 1,2-diaminobenzène (13.856mmol) et 13g de réactif d'Eaton sont placés dans un tricol de 50mL muni d'un réfrigérant et sous balayage d'azote. La température est montée graduellement jusqu'à 130°C et maintenue 1 heure. Le milieu réactionnel est alors versé lentement sur 100mL d'eau distillée. Le précipité obtenu est filtré, lavé deux fois à l'eau et une fois à l'acétate d'éthyle. On obtient 2.5g du modèle [10] attendu (90% de rendement).

RMN ¹H (δ, ppm, in DMSO d6, 20°C): 8.30 (4H, d, J_{HH}=8.4Hz), 7.67 (4H, q, J_{HH}=3.0Hz), 7.35 (4H, d, J_{HH}=8.4Hz), 7.28 (4H, q, J_{HH}=3.0Hz)

RMN ¹³C (δ, ppm, in DMSO d6, 20°C): 157.88, 150.86, 139.20, 128.82, 125.67, 122.47, 119.50, 115.18

II-2-4 Synthèse de 2,2'-disulfo-4,4'-bis(2-benzimidazole)-diphényl'éther [11]



1.297g de SODBA (2.806mmol), 0.607g de 1,2-diaminobenzène (5.612mmol) et 10g de réactif d'Eaton sont placés dans un tricol de 50mL muni d'un réfrigérant et sous balayage d'azote. La température est montée graduellement jusqu'à 130°C et maintenue 2 heures. Le mélange réactionnel est versé lentement sur 100mL d'eau distillée pour donner un précipité très fin

impossible à filtrer. Ce solide est alors récupéré par centrifugation, puis lavé deux fois à l'eau par centrifugation. On obtient après ce traitement 1.04g (66% de rendement) du modèle [11] attendu sous forme d'une fine poudre rose clair.

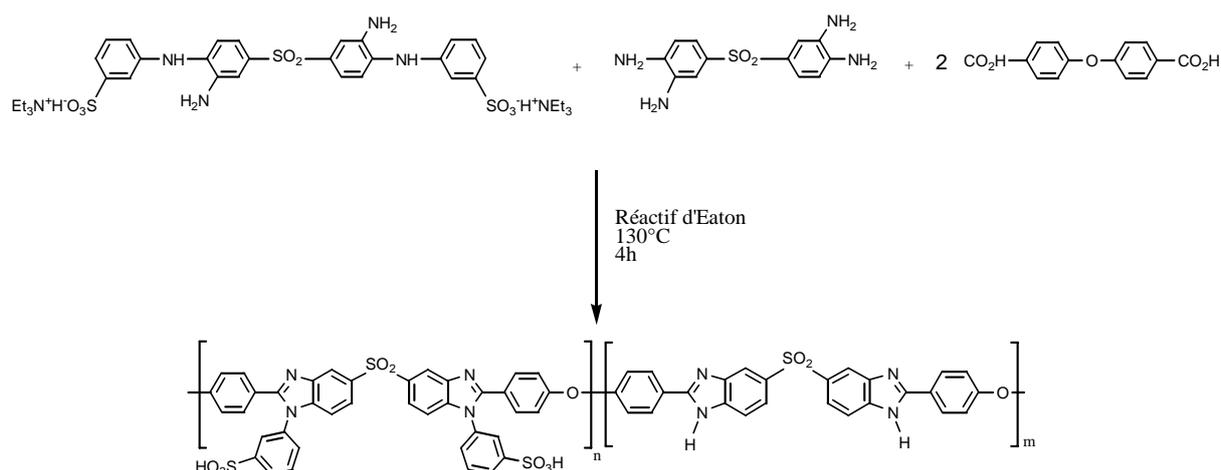
RMN ^1H (δ , ppm, in DMSO d6, 20°C): 8.72 (2H, d, $J_{\text{HH}}=2.2\text{Hz}$), 8.13 (2H, dd, $J_{\text{HH}}= 8.5, 2.2\text{Hz}$), 7.63 (4H, q, $J_{\text{HH}}=3.0\text{Hz}$), 7.25 (4H, q, $J_{\text{HH}}=3.2\text{Hz}$), 7.13 (2H, d, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$)

RMN ^{13}C (δ , ppm, in DMSO d6, 20°C): 156.96, 150.63, 139.52, 138.72, 129.03, 127.03, 124.20, 123.14, 122.56, 115.06

III Synthèse des polymères

III-1 Synthèse d'un copolymère statistique

Le mode opératoire décrit est le même pour tous les copolymères statistiques. Le protocole de synthèse du sPBI50stat est ici détaillé :

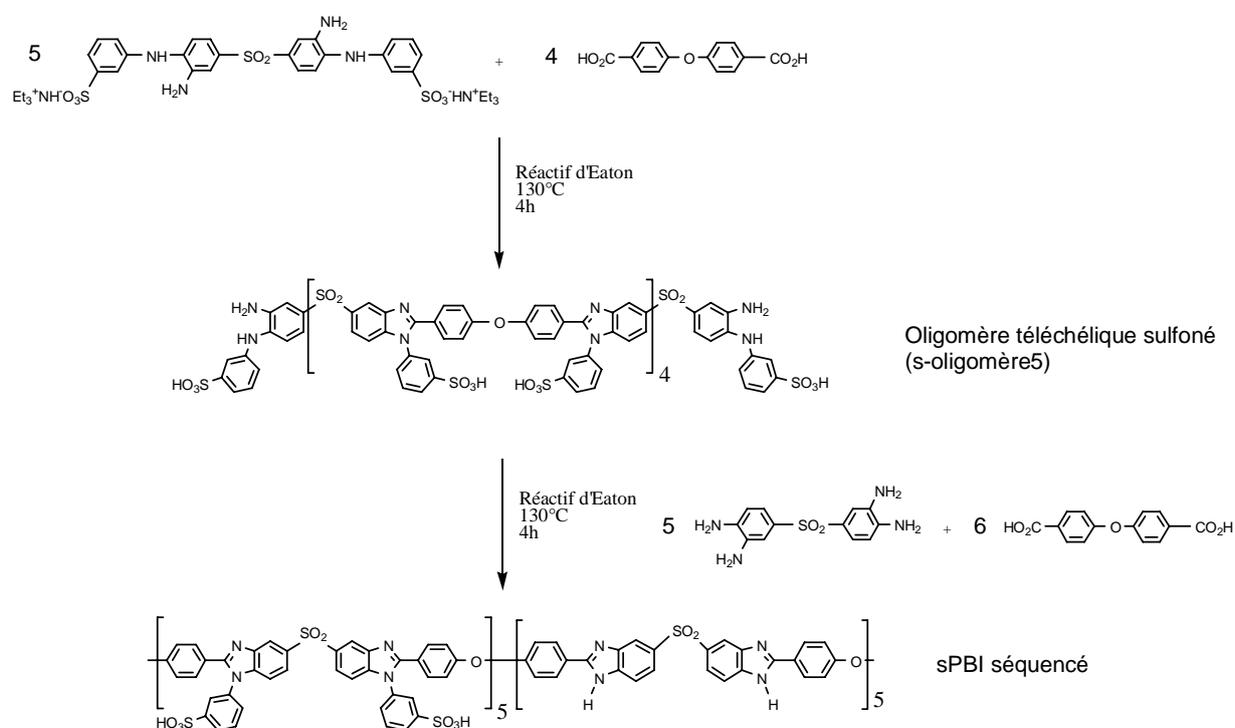


1.358g (1.686 mmol) de mBASPAPS (contenant 1.66% d'eau), 0.469g (1.686 mmol) de BDAPS, 0.873g (3.372 mmol) d'ODBA et 36g de réactif d'Eaton sont placés sous flux d'azote dans un tricol de 100mL muni d'une pale d'agitation mécanique. Le mélange est placé à 80°C jusqu'à dissolution complète de tous les

monomères, puis la température est progressivement augmentée jusqu'à 130°C. Le milieu réactionnel est maintenu homogène 4 heures à 130°C en le diluant progressivement à mesure que sa viscosité augmente. Après réaction, on le précipite dans 500mL. La poudre grise obtenue est récupérée par filtration puis lavée 3 fois à l'eau bouillante. Enfin, elle est séchée 24h sous vide à 120°C. On obtient finalement 1.967g du polymère sPBI50stat, soit un rendement de 94%.

III-2 Synthèse d'un copolymère séquencé

La synthèse du copolymère séquencé sPBI50seq5 est décrite.



2.499g (3.101 mmol) de mBASPAPS, 0.642g (2.481 mmol) d'ODBA et 40g de réactif d'Eaton sont placés sous flux d'azote dans un tricol de 100mL muni d'une pale d'agitation mécanique. Le mélange est placé à 80°C jusqu'à dissolution complète de tous les monomères, puis la température est progressivement augmentée jusqu'à 130°C et maintenue 3 heures à cette température. Le milieu réactionnel est refroidi à 80°C et 0.863g de BDAPS (3.101 mmol), 0.963g d'ODBA (3.721 mmol) et 25g de réactif d'Eaton sont additionnés. Après solubilisation complète de tous les monomères, la solution est

maintenue 3 heures à 130°C et diluée à mesure que sa viscosité augmente. Le traitement appliqué en fin de réaction est le même que pour les copolymères statistiques.

IV Préparation des membranes

IV-1 Membranes copolymères

Les membranes copolymères sont préparées par coulée-évaporation de solutions de polymères. La poudre de polymère est dissoute dans un solvant adéquat (NMP pour les sPBI et DMSO pour les autres) en présence d'une faible quantité de triéthylamine, pour donner une solution homogène de concentration comprise entre 2 et 7% selon les copolymères. Une épaisseur bien définie de solution est déposée sur une plaque de verre au moyen d'un filmographe. La taille du filmographe est adaptée à la concentration de la solution et à sa viscosité pour obtenir des membranes d'environ 50µm (+/- 25µm) d'épaisseur.

Le solvant est évaporé sous azote en suivant le cycle thermique suivant : 16 heures à 60°C, puis 1 heure à 80, 100, 120, 150, 180 et 200°C. La membrane est ensuite séparée de la plaque de verre en suivant le protocole détaillé dans le chapitre 3. Enfin, elle est acidifiée par immersion dans une solution d'HCl.

IV-2 Membranes mélanges

IV-2-1 Mélanges sPBI

Ces membranes sont préparées par mélange d'une solution de sPBI100 et d'une solution de nsPBI. Les quantités de chacune des solutions à mélanger de façon à obtenir les taux de sulfonation désirés se calculent à partir de l'équation :

$$\tau_{SO3H} = \frac{w_{sPBI100} \times m_{sPBI100} / M_{motif\ sulfo}}{w_{sPBI100} \times m_{sPBI100} / M_{motif\ sulfo} + w_{nsPBI} \times m_{nsPBI} / M_{motif\ nonsulfo}} \times 100$$

Avec $w_{sPBI100}$: concentration massique de la solution de sPBI100 = 2%

w_{nsPBI} : concentration massique de la solution de nsPBI = 2%

$M_{motif\ sulfo}$: masse molaire du motif de répétition sulfoné = 776.8 g/mol

$M_{motif\ nonsulfo}$: masse molaire du motif de répétition non-sulfoné = 464.5 g/mol

$m_{sPBI100}$: masse de solution de sPBI100 dans le mélange (g)

m_{nsPBI} : masse de solution de nsPBI dans le mélange (g)

Les quantités respectives de solutions utilisées pour la préparation des membranes mélanges sont reportées dans le tableau suivant :

membrane	masse de solution de sPBI100	masse de solution de nsPBI
sPBI50mel	30g	17.94g
sPBI75mel	35g	6.98g
sPBI90mel	40g	2.66g

Le mélange de polymère est agité pendant 24h puis coulé sur une plaque de verre. Le protocole choisi pour l'évaporation du solvant et le traitement de la membrane est le même que pour les copolymères.

IV-2-2 Mélanges @sPBI

La méthodologie utilisée pour ces mélanges est exactement la même que celle développée ci-dessus, à la différence près qu'on a cette fois :

$$w_{@sPBI100} = 7.5\%$$

$$w_{nsPBI} = 2\%$$

$$M_{motif\ sulfo} = 624.6\text{ g/mol}$$

membrane	masse de solution de @sPBI100	masse de solution de nsPBI
@sPBI50mel	5g	13.93g
@sPBI75mel	6.27g	5.83g
@sPBI90mel	7.95g	2.46g

IV-2-3 Mélanges hautement sulfonés

Cette fois, la relation entre taux de sulfonation, concentrations et masses de solutions s'écrit :

$$\tau_{SO_3H} = \frac{4 \times \frac{m_{sPBI200} \times w_{sPBI200}}{M_{sPBI200}}}{2 \times \frac{m_{sPBI200} \times w_{sPBI200}}{M_{sPBI200}} + 2 \times \frac{m_{nsPBI} \times w_{nsPBI}}{M_{nsPBI}}} \times 100$$

$$\text{Avec } w_{sPBI200} = 3.53\%$$

$$w_{nsPBI} = 4.43\%$$

$$M_{\text{motif sulfo}} = 936.9 \text{ g/mol}$$

membrane	masse de solution de sPBI200	masse de solution de nsPBI
sPBI100mel	11.36g	4.49g
sPBI110mel	12.09g	3.91g
sPBI125mel	13.10g	3.10g
sPBI140mel	14.02g	2.37g
sPBI150mel	14.59g	1.92g
sPBI160mel	15.12g	1.49g

Cette fois, le protocole est légèrement différent. Le solvant est évaporé à 50°C sous azote pendant 48h. La membrane est décollée de la plaque de verre directement par immersion dans une solution de HCl 2M.

V Appareillages utilisés

V-1 Résonance Magnétique Nucléaire

Le spectromètre utilisé pour l'analyse RMN des produits en solution dans le diméthylsulfoxyde est un BRUKER AC250. La fréquence d'analyse est de 250 MHz pour le proton et de 62,9 MHz pour le carbone. La référence interne est le tétraméthylsilane (TMS).

V-2 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

L'appareil IRTF utilisé est un NICOLET 20SX. Les produits organiques sont broyés à l'état solide en présence de KBr, et les polymères sont analysés sous la forme de membranes très fines. L'analyse est réalisée en mode absorbance sous balayage d'azote.

V-3 Titration

Le dosage acido-basique est réalisé à l'aide d'un appareil de titration TitraMaster 880 et de son périphérique ABU52 de Radiometer Analytical. Le pH de la solution est mesuré via une électrode combinée de Radiometer Analytical.

V-4 Chromatographie d'Exclusion Stérique

L'appareil employé pour la détermination des masses molaires des polymères par CES est un HPLC Waters (pompe W510, réfractomètre différentiel W410, deux colonnes PIGEL Mixed-D en série à 70°C), étalon de polystyrène.

V-5 Chromatographie Phase Vapeur couplée avec un Spectromètre de Masse

Nous avons utilisé un appareil CPV HP 5890 series II couplée avec un détecteur IR HP 5965B et un spectromètre de masse HP 5971A. Nous avons appliqué une montée en température de 10°C/min dans un intervalle allant de 150 à 300°C.

V-6 Analyse Thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'un appareil 2950 TGA de TA instruments. Nous avons appliqué une montée en température de 10°C/min sous hélium (40 mL/min au niveau de la balance et 60 mL/min dans le four).

V-7 Analyse Thermomécanique

Cette technique s'applique généralement aux films polymères et permet de mettre en évidence les phénomènes thermiques. L'appareil employé est un TMA Q400 de TA instruments. La montée en température appliquée est de 5°C/min sous azote (100 mL/min), et la sonde est utilisée en mode « expansion ».

V-8 Spectroscopie d'impédance

Les mesures de conductivités des membranes sPBI ont été réalisées au SPram à température ambiante, entre deux électrodes de mercure. L'impédance

de la cellule a été mesurée à 5mV entre 100Hz et 1MHz au moyen d'un analyseur Schlumberger SI 1255 HF.

La conductivité des autres membranes a été réalisée par IMRA Europe en atmosphère et température contrôlées, entre deux électrodes de platine. L'impédance de la cellule a également été mesurée à 5mV entre 100Hz et 1MHz au moyen d'un analyseur Schlumberger SI 1255 HF

V-9 Tests en pile

Les tests en pile ont été réalisés par le Laboratoire d'Essais et de validation des composants H₂-PAC (LEV) du CEA-Grenoble sur la membrane @sPBI100. La membrane, d'une épaisseur de 50 µm a été montée avec une électrode commerciale de référence E-Lat (fournisseur E-TEK). Le montage a été effectué dans une mono-cellule de 25cm² mise au point par le LEV, avec des plaques bipolaires en graphite et des joints Viton.

Les essais ont été réalisés à 100% d'humidité relative, avec une pression de O₂ et H₂ purs de 4 bars.