



**HAL**  
open science

# Elaboration de membranes pour piles a combustible par extrusion

France Chabert

► **To cite this version:**

France Chabert. Elaboration de membranes pour piles a combustible par extrusion. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2004. Français. NNT: . tel-00442970

**HAL Id: tel-00442970**

**<https://theses.hal.science/tel-00442970v1>**

Submitted on 26 Dec 2009

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

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

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□□□□□

T H E S E

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'INPG**

*Spécialité* Génie des Procédés

préparée au **Laboratoire de Rhéologie** et

au **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interfaces**

dans le cadre de l'Ecole Doctorale Matériaux et Génie des Procédés

présentée et soutenue à huis clos

par

**France CHABERT**

le 13 décembre 2004

**ÉLABORATION PAR EXTRUSION DE MEMBRANES POLYMÈRES  
POUR PILES A COMBUSTIBLE**

—————  
Directeurs de thèse :

Nadia EL KISSI  
Jean Yves SANCHEZ  
—————

**JURY**

M. Yves Piffard, Président

M. le professeur Marc ABADIE, Rapporteur

M. Vincent VERNEY, Rapporteur

Mme Nadia EL KISSI, Examineur

M. le professeur Jean-Yves SANCHEZ, Examineur

M. Régis MERCIER, Examineur



## REMERCIEMENTS

---

Ce travail a été réalisé parallèlement dans deux laboratoires: Le Laboratoire de Rhéologie, dirigé lors de mon arrivée par Jean Michel Piau, professeur à l'INPG, puis par Albert Magnin, directeur de recherche au CNRS, et le Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interfaces, dirigé par Eric Vieil, chercheur au CEA. Je les remercie tous de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Yves Piffard, Directeur de Recherche au CNRS à l'Institut des Matériaux de Nantes, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie Monsieur Marc Abadie, professeur à l'Institut des Sciences et Techniques du Languedoc à Montpellier, et Monsieur Vincent Verney, chargé de recherche au CNRS à Clermont-Ferrand, d'avoir accepté de s'intéresser à ce travail et d'avoir trouvé le temps d'en être les rapporteurs. Leurs remarques ont largement participé à l'amélioration de ce manuscrit.

J'associe à mes remerciements Monsieur Régis Mercier, chargé de recherche au CNRS à Vernaison, qui a participé à ce travail et accepté d'en être examinateur.

Cette thèse a été effectuée sous la direction de Madame Nadia El Kissi, chargée de recherche au CNRS. Je tiens à la remercier particulièrement pour son excellent encadrement pendant toute la durée de ma thèse. Sa disponibilité, ses précieux conseils et sa rigueur scientifique et rédactionnelle m'ont permis de mener à terme ce travail.

A Monsieur Jean-Yves Sanchez, professeur à l'INPG, co-directeur de cette thèse, et responsable scientifique du projet, j'exprime ma gratitude pour sa générosité scientifique et ses compétences qui m'ont permis de faire face avec succès à de nombreuses difficultés expérimentales. Je me souviendrai de son optimisme inébranlable et ses 'débordements' scientifiques de fin de journée.

Ce travail a été mené dans le cadre du Programme de Recherche "Energies" de la Région Rhône-Alpes, que je remercie pour le financement de ma thèse.

Je dois également souligner l'excellente entente entre les partenaires du projet ECOPAC, ce qui a permis de travailler dans une ambiance amicale, tout en conservant dynamisme et efficacité.

Je n'oublierais pas les chercheurs, doctorants, personnels techniques et administratifs du Laboratoire de Rhéologie et du Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interfaces, je les remercie pour l'aide technique et logistique qu'ils m'ont apporté, ainsi que pour leur sympathie qui a contribué à rendre ces années agréables dans les deux laboratoires.

Certains d'entre eux sont devenus bien davantage que des collègues, des amis vrais: Céline, Fred, Fab, Denis, Suzanne, Vincent, Cristina, Manuel, et d'autres, et par extension leurs conjoints pour ceux qui en ont. Dans le désordre, merci pour les éclats de rire à la brasserie de la piscine, les pâtes au bleu, les échanges de recettes à l'Aquarium, les soirées barbecue et les discussions animées dans mon bureau...

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

A mes parents et mes sœurs, Myriam et Karyne, qui m'ont soutenu durant ces années.

Enfin, à mon fils Mattéo, tout ce travail est pour toi. A présent, nous pourrions rattraper ensemble tout le temps que je ne t'ai pas donné pendant ces années de thèse.

## RÉSUMÉ

---

Dans le cadre de la diversification des sources énergétiques, les piles à combustible apparaissent comme une technologie prometteuse. La pile à combustible est un système électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction en énergie électrique, avec production simultanée d'eau et de chaleur. La membrane électrolyte polymère est l'un des verrous technologiques sur lesquels bute le développement des piles à combustible, avec des impératifs de performance, de longévité, de recyclage et de coût. Des études précédentes proposaient comme alternative au Nafion<sup>®</sup>, le matériau utilisé actuellement, des membranes à base d'un polyélectrolyte thermoplastique polyéthersulfone, associé éventuellement à une charge inorganique.

L'objectif de ce travail était d'élaborer à partir de ce nouveau matériau des membranes par extrusion alors que les polymères fonctionnels de ce type sont généralement mis en forme par des techniques de coulée-évaporation polluantes, ce qui les rend difficilement transposables à l'échelle industrielle. L'extrusion, procédé largement utilisé dans l'industrie de transformation des matériaux, n'a pas été utilisée jusqu'à présent pour la mise en forme de polymères ioniques porteurs de fonctions arylsulfoniques.

Deux voies d'élaboration ont été explorées dans cette étude :

Dans la première voie, des polysulfones commerciaux, puis des polymères de faible masse réticulables, ont été caractérisés sur une large gamme de températures et de gradients de cisaillement, de manière à connaître leur comportement en écoulement et prévoir les conditions d'extrusion. Des films ont été extrudés, puis sulfonés pour leur conférer les propriétés de conduction protonique. La sulfonation des films a donné d'excellents résultats en terme d'efficacité et d'homogénéité, les conductivités des films sulfonés sont similaires à celles des membranes élaborées par coulée-évaporation et proches de celle du Nafion<sup>®</sup>. Par ailleurs, nous avons montré que l'incorporation d'une charge conductrice protonique permet de moins sulfoner le polysulfone pour un même niveau de conductivité, tout en maintenant un niveau de viscosité suffisamment faible pour permettre d'extruder ces matériaux composites.

La seconde voie, a priori plus difficile, est l'extrusion des polysulfones préalablement sulfonés, en évitant une dégradation thermique, qui induit la perte de la fonction sulfonique. L'ajout d'un plastifiant temporaire hydrosoluble a permis de baisser la transition vitreuse et la viscosité du mélange constitué de polysulfone sulfoné et de plastifiant. Des films ont été extrudés à température suffisamment faible pour éviter la dégradation de la fonction sulfonique. Après élimination du plastifiant dans l'eau et acidification, ces films sont aussi conducteurs que les membranes obtenues par coulée-évaporation et aussi conducteurs que le Nafion<sup>®</sup>. Dans cette voie, l'incorporation de charges conductrices protoniques, puis de charges de renfort a été envisagée, l'extrusion de ces composites a été validée.



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	7
<b>CHAPITRE I : PRÉSENTATION DU DOMAINE DE L'ÉTUDE .....</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>11</b>
<b>I LA PILE A COMBUSTIBLE .....</b>	<b>12</b>
I.1 LE PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA PILE A COMBUSTIBLE .....	12
I.2 LES DIFFERENTS TYPES DE PILES ET LEURS APPLICATIONS .....	13
<i>I.2.1 Piles fonctionnant à haute température .....</i>	<i>14</i>
<i>I.2.2 Piles fonctionnant à basse température .....</i>	<i>14</i>
<b>II LES MEMBRANES DES PEMFC .....</b>	<b>17</b>
II.1 LE ROLE DE LA MEMBRANE ET SES PROPRIETES .....	17
II.2 LES MEMBRANES ACTUELLES .....	19
II.3 LES MATERIAUX DE SUBSTITUTION.....	21
<b>III LES POLYSULFONES .....</b>	<b>27</b>
III.1 LES PRODUITS COMMERCIAUX.....	27
<i>III.1.1 Les structures chimiques des polysulfones et les marques commerciales .....</i>	<i>27</i>
<i>III.1.2 Leurs propriétés .....</i>	<i>28</i>
<i>III.1.3 Leurs utilisations.....</i>	<i>30</i>
III.2 LES POLYSULFONES SULFONES.....	30
<i>III.2.1 Définition .....</i>	<i>30</i>
<i>III.2.2 Effet de la sulfonation sur les propriétés des polysulfones.....</i>	<i>32</i>
<b>IV L'ÉLABORATION DE MEMBRANES DE POLYSULFONES.....</b>	<b>34</b>
IV.1 DESCRIPTIONS DES PROCÉDES DE MISE EN FORME.....	34
IV.2 PRÉPARATION DES MEMBRANES A BASE DE POLYSULFONES COMMERCIAUX .....	35
IV.3 PRÉPARATION DES MEMBRANES A BASE DE POLYSULFONES SULFONES .....	36
IV.4 CONCLUSION .....	36
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>38</b>
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	39



<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>41</b>
<b>I. TECHNIQUES PHYSICOCHIMIQUES .....</b>	<b>43</b>
I.1 MESURE DE DENSITE PAR PYCNOMETRIE .....	43
I.2 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN).....	44
I.3 VISCOSIMETRIE INTRINSEQUE .....	44
I.4 CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC) .....	46
I.5 CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC).....	47
I.6 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) .....	49
I.7 ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE (DMA).....	50
I.8 MESURE DE CONDUCTIVITE.....	51
<b>II. PRÉPARATION DES MÉLANGES.....</b>	<b>54</b>
II.1 DESCRIPTION DU RHEOMIX 600.....	54
II.2 DETERMINATION DU TAUX DE CISAILLEMENT .....	55
<b>III. TECHNIQUES RHÉOMÉTRIQUES .....</b>	<b>58</b>
III.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	58
III.2 RHEOMETRIE CAPILLAIRE.....	58
III.3 RHEOMETRIE ROTATIVE.....	61
<b>IV. OBSERVATION: MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A BALAYAGE.....</b>	<b>65</b>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	67
<b>CHAPITRE III : VOIE 1, SULFONATION POST-EXTRUSION.....</b>	<b>69</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>71</b>
<b>I ÉTUDE DES POLYMÈRES COMMERCIAUX .....</b>	<b>72</b>
I.1 PRESENTATION DES PRODUITS UTILISES .....	72
I.2 MESURES PHYSICO-CHIMIQUES.....	75
<i>I.2.1 Etuvage avant mise en forme .....</i>	<i>75</i>
<i>I.2.2 Transition vitreuse des polymères commerciaux.....</i>	<i>76</i>
<i>I.2.3 Stabilité thermique.....</i>	<i>79</i>
<i>I.2.4 Mesure des masses molaires .....</i>	<i>80</i>
I.3 ÉTUDE RHEOMETRIQUE DES POLYMERES.....	81
<i>I.3.1 UDEL P3500 .....</i>	<i>82</i>
<i>I.3.2 UDEL P1700 .....</i>	<i>91</i>
<i>I.3.3 RADEL R5000.....</i>	<i>91</i>
<i>I.3.4 SUMIKAEXCEL 5200P .....</i>	<i>94</i>
<i>I.3.5 Comparaison des polymères étudiés.....</i>	<i>94</i>
I.4 SULFONATION DES FILMS.....	96
<i>I.4.1 Méthode de sulfonation .....</i>	<i>97</i>

I.4.2 Résultats .....	97
I.4.3 Mesure des conductivités.....	97
I.5 BILAN DE LA VOIE 1, SULFONATION DES FILMS DE POLYSULFONES COMMERCIAUX .....	98
<b>II CARACTERISATION DES OLIGOMERES – LMOPS .....</b>	<b>99</b>
II.1 OLIGOMERES 100% BIPHENOL.....	100
II.1.1 Caractérisation physico-chimique .....	100
II.1.2 Caractérisation rhéométrique.....	103
II.1.3 Conclusion.....	109
II.2 COOLIGOMERES BIPHENOL/BHPB .....	109
II.2.1 Caractérisation physico-chimique .....	110
II.2.2 Caractérisation rhéométrique.....	111
II.2.3 Conclusion.....	113
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>115</b>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	117

## **CHAPITRE IV : VOIE 2, MISE EN FORME DES POLYSULFONES SULFONÉS ..... 119**

### **INTRODUCTION ..... 121**

#### **I. PRÉSENTATION DES PRODUITS UTILISÉS..... 122**

I.1 LES POLYSULFONES SULFONES.....	122
I.1.1 Préparation des polysulfones sulfonés .....	122
I.1.2 Détermination du taux de sulfonation.....	124
I.1.3 Influence des conditions de sulfonation sur les masses molaires .....	125
I.1.4 Effet du taux de sulfonation sur la transition vitreuse .....	127
I.1.5 Stabilité thermique des polysulfones sulfonés.....	128
I.1.6 Mesure des masses volumiques.....	130
I.1.7 Extrusion des polysulfones sulfonés.....	130
I.2 LES PLASTIFIANTS .....	132
I.2.1 Etude de calorimétrie différentielle à balayage .....	133
I.2.2 Analyse thermogravimétrique dynamique.....	134
I.2.3 Analyse thermogravimétrique statique.....	135
I.2.4 Conclusion.....	136

#### **II. PRÉPARATION DES POLYMERES SULFONÉS PLASTIFIES ..... 137**

II.1 LA VOIE AVEC SOLVANT .....	137
II.1.1 Utilisation d'une grande quantité de solvant .....	137
II.1.2 Utilisation d'une quantité de solvant faible .....	140
II.2 LA VOIE SANS SOLVANT .....	141
II.2.1 Utilisation d'une grande quantité de plastifiant .....	141

II.2.2 Utilisation de la quantité exacte de plastifiant .....	142
II.3 CONCLUSION .....	144
<b>III. CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES SULFONÉS PLASTIFIÉS .....</b>	<b>145</b>
III.1 PLASTIFICATION DE L'UDEL SULFONE SOUS FORME ACIDE .....	145
III.1.1 Plastification par le polyéthylène glycol.....	145
III.1.2 Alternatives au polyéthylène glycol.....	155
III.1.3 Bilan de la plastification du polymère sulfoné acide .....	160
III.1.4 Conductivité des films de polysulfone sulfoné acide.....	162
III.2 PLASTIFICATION DE L'UDEL SULFONE SOUS FORME SODEE.....	162
III.2.1 Plastification par le polyol.....	162
III.2.2 Plastification par le sorbitol .....	167
III.2.3 Plastification par le polyéthylène glycol.....	173
III.2.4 Bilan de la plastification du polysulfone sulfoné sodé.....	177
III.2.5 Conductivité des films de polysulfone sulfoné sodé .....	178
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>179</b>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	181

<b>CHAPITRE V : ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES MEMBRANES COMPOSITES .....</b>	<b>183</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>185</b>
<b>I. L'ACIDE PHOSPHATOANTIMONIQUE H3.....</b>	<b>186</b>
I.1. PREPARATION DES ACIDES PHOSPHATOANTIMONIQUES .....	186
I.2 STRUCTURE DES ACIDES PHOSPHATOANTIMONIQUES .....	186
I.3 EFFET DE L'EAU SUR LA STRUCTURE DE H3.....	188
I.4 CONDUCTIVITE DE H3 .....	189
<b>II. PRÉPARATION DES MÉLANGES .....</b>	<b>191</b>
II.1 MEMBRANES PREPAREES PAR COULEE EVAPORATION .....	191
II.2 PREPARATION DES MELANGES POLYMERE-CHARGE.....	192
II.3 MISE EN FORME DES PASTILLES POUR L'ETUDE RHEOMETRIQUE.....	192
<b>III. EFFET DU CISAILLEMENT SUR LA QUALITE DU MELANGE.....</b>	<b>193</b>
III.1 ETUDE DES VITESSES DE 10, 30 ET 50 s <sup>-1</sup> .....	193
III.2 RHEOMETRIE CAPILLAIRE A 340 s <sup>-1</sup> .....	195
III.3 EXTRUSION BIVIS À 1500 s <sup>-1</sup> .....	196
III.4 CONCLUSION .....	198
<b>IV. VOIE 1: MELANGES BINAIRES POLYSULFONE + H3 .....</b>	<b>199</b>
IV.1 MELANGES PREPARES .....	199
IV.2 STABILITE CHIMIQUE DES MELANGES.....	199

III.2.1 Stabilité de UDEL chargé H3 .....	199
III.2.2 Stabilité de RADEL chargé H3.....	200
III.2.3 Stabilité chimique de H3 après mise en forme .....	201
IV.3 EFFET DE L'EAU SUR L'ASPECT DES EXTRUDATS .....	201
IV.4 EFFET DE LA CHARGE SUR LES PROPRIETES EN ECOULEMENT .....	203
III.4.1 Vitesse de sédimentation .....	204
III.4.2 Caractérisation des mélanges UDEL + H3 .....	204
III.4.3 Caractérisation du mélange de RADEL + H3 .....	207
IV.5 EFFET DE H3 SUR LA CONDUCTIVITE DES POLYSULFONES.....	208
IV.6 CONCLUSION .....	209
<b>V. VOIE 2 : MÉLANGES TERNAIRES.....</b>	<b>211</b>
<b>POLYMÈRES SULFONÉS + PLASTIFIANT + CHARGE .....</b>	<b>211</b>
V.1 AMELIORATION DE LA CONDUCTIVITE: CHARGE CONDUCTRICE H3 .....	211
V.1.1 Préparation des mélanges ternaires.....	211
V.1.2 Effet de la charge sur les propriétés en écoulement .....	214
V.1.3 Conclusion .....	214
V.2 AMELIORATION DE LA TENUE MECANIQUE: CHARGES DE RENFORT .....	215
V.2.1 Présentation des charges de renfort.....	215
V.2.2 Mélanges préparés .....	217
V.2.3 Observation des mélanges et des films extrudés.....	218
V.2.4 Effet des charges sur les propriétés en écoulement .....	221
V.2.5 Bilan de l'incorporation des charges de renfort .....	226
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>228</b>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	230
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>231</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>237</b>



# **INTRODUCTION**



La production mondiale d'énergie repose aujourd'hui essentiellement sur les combustibles fossiles c'est à dire le pétrole, le charbon et le gaz naturel. L'augmentation de la population mondiale ajoutée au développement économique laisse prévoir le doublement des besoins énergétiques au niveau mondial dans les 4 ou 5 prochaines décades. Les réserves s'épuisant, il apparaît urgent de trouver une alternative aux combustibles fossiles.

De plus, cette production d'énergie entraîne l'augmentation de la pollution atmosphérique, en particulier de la teneur en dioxyde de carbone. "L'effet de serre" qui en résulte provoque une incontestable élévation de la température et des conséquences catastrophiques pour la planète. Les transports contribuent aussi à l'émission de gaz polluants (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, COV...) qui entraînent une pollution locale autour des grandes agglomérations, et des effets néfastes reconnus sur la santé humaine.

Parmi les solutions envisagées pour économiser les ressources énergétiques mondiales et pour limiter cette pollution, la pile à combustible apparaît comme une technologie prometteuse: elle est efficace en terme de rendement et elle produit de l'énergie sans rejet polluant ni nuisance sonore. La pile à combustible est un système électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction en énergie électrique, avec production simultanée d'eau et de chaleur. Il existe plusieurs types de piles à combustible, se différenciant par la nature de l'électrolyte: il peut être un liquide, un sel fondu, une céramique ou une fine membrane de polymère. Les prévisions de marché et d'applications privilégient les piles à électrolyte polymère, notée PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) en raison de leur modularité et de leur température de fonctionnement faible, vers 80-90°C, qui autorise des démarrages rapides. La PEMFC est alimentée en hydrogène et en oxygène. A l'anode, l'hydrogène H<sub>2</sub> s'oxyde pour donner deux protons H<sup>+</sup> et deux électrons e<sup>-</sup>. A la cathode, l'oxygène O<sub>2</sub> se réduit pour former de l'eau en consommant les deux protons. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte polymère conducteur protonique. Les électrons sont véhiculés par l'intermédiaire du circuit extérieur. Ce type de piles concentre actuellement le plus gros des efforts de recherche. Les applications visées concernent le domaine des transports, en particulier les bus et les véhicules légers, les appareils portables comme les téléphones mobiles ou les ordinateurs, et enfin la production collective d'énergie pour l'alimentation d'un bâtiment ou d'une ville. Des prototypes de ce type de piles, jusqu'à 1 MW de puissance, sont déjà en service mais de fortes améliorations des performances, de la fiabilité et des prix de revient sont encore nécessaires pour la commercialisation de ces piles en grande série.

La membrane polymère est l'un des verrous technologiques sur lesquels bute le développement des piles. Actuellement, le matériau de référence est le polymère perfluoré Nafion<sup>®</sup> de l'américain Dupont de Nemours. Or, d'une part, le squelette perfluoré limite le maintien d'un taux d'hydratation élevé au-dessus de 80°C, nécessaire au déplacement des protons. D'autre part, le recyclage des



polymères fluorés est problématique. Enfin, leur coût est rédhibitoire (300 €/m<sup>2</sup>). Ce sont là autant de raisons à l'émergence de nouvelles membranes.

Il existe en effet des alternatives [1-6] et nous privilégierons les matrices polymères à squelette polyéthersulfone, compte tenu de leurs propriétés de stabilité thermomécanique et électrochimique, et de leur aptitude à la modification chimique qui permet de les sulfoner, sous diverses formes, de façon à créer la fonction conduction protonique [2-5]. Cette propriété pourra également être exaltée par l'incorporation de charges minérales conductrices protoniques [5, 6].

Les membranes mises au point à partir de ces polysulfones sulfonés obtiennent des résultats équivalents au Nafion<sup>®</sup> en terme de conductivité protonique [3, 5]. Elles sont mises en forme par un procédé de coulée-évaporation. Ce procédé, long et coûteux, affecte aussi l'homogénéité des membranes notamment en présence de charges. De tels inconvénients constituent un frein au développement industriel de ces membranes.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse, dont l'objectif est d'élaborer des membranes à base de polysulfones, par un procédé continu tout en conservant, voire en améliorant les performances des membranes obtenues par coulée-évaporation. L'extrusion est le procédé industriel le mieux adapté à la fabrication de films, tant en raison de l'homogénéité des films obtenus que des épaisseurs accessibles, jusqu'à quelques microns. C'est un procédé propre, en ce sens qu'il ne nécessite pas l'utilisation de solvants volatils et inflammables. Le coût de production des films extrudés est faible même si l'investissement initial est important.

Mais la fonction conduction protonique du polysulfone limite considérablement sa stabilité thermique par rapport à celle du polysulfone commercial et élève la température de transition vitreuse de plusieurs dizaines de degrés [4, 5, 7]. L'extrusion de ces matériaux nécessite donc une température élevée, susceptible de provoquer une dégradation thermique, notamment par perte de la fonction sulfonique. Pour remédier à ce problème, deux voies d'étude ont été explorées. La première solution proposée consiste à extruder un film de polysulfone commercial puis à le sulfoner ensuite. La seconde solution proposée est d'utiliser un plastifiant externe hydrosoluble pour diminuer la température de transition vitreuse et donc la viscosité du mélange constitué de polysulfone sulfoné et de plastifiant. Le mélange peut alors être extrudé sous forme d'un film. La sulfonation, qui permet la conduction protonique est ainsi conservée. Dans une dernière étape, le plastifiant est éliminé par conditionnement de la membrane dans de l'eau pure ou acidifiée.

Ce travail a été mené dans le cadre du Programme de Recherche "Energies" de la Région Rhône-Alpes. Un projet d'une telle envergure requiert une expertise dans des domaines variés qui ne peuvent pas être maîtrisés par un seul laboratoire. C'est pourquoi il a fallu réunir des laboratoires ayant des compétences dans chacun des domaines concernés: le Laboratoire de Rhéologie pour la mise en forme, le LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interfaces) pour les aspects physico-chimiques et les tests électrochimiques, le LMOPS

## Introduction

---

(Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques) pour la synthèse de nouveaux matériaux, l'IMN (Institut des Matériaux de Nantes) spécialiste des charges conductrices minérales, et deux industriels, ERAS Labo pour les modifications chimiques des polymères et enfin Batscap, pour son expertise de l'extrusion industrielle.

Ce mémoire s'articule autour de 5 parties :

Dans le chapitre I, une étude bibliographique présente le principe de fonctionnement d'une pile à combustible et les différents types de piles. Cette synthèse est focalisée sur les membranes échangeuses de protons, leur rôle dans la pile, les membranes perfluorosulfoniques et leurs alternatives. Les connaissances relatives aux polysulfones et aux techniques d'élaboration des membranes à base de polysulfones sont établies.

Le chapitre II présente les techniques expérimentales mises en oeuvre dans cette étude pour caractériser les produits de base puis les produits formulés, d'un point de vue physico-chimique. Nous décrivons également le procédé utilisé pour la préparation des mélanges de polymère et de plastifiant, de polymère et de charges, etc. Les techniques rhéométriques sont explicitées, nous décrivons la rhéométrie rotative, utilisée pour la caractérisation de nombreux échantillons dans ce travail, et la rhéométrie capillaire, qui reproduit les conditions d'écoulement en sortie d'extrudeuse et permet la fabrication des films. Nous détaillons également les techniques de microscopie électronique à balayage, nous permettant d'observer l'homogénéité des mélanges constitués de polymères et de charges.

L'objet du chapitre III est d'étudier la faisabilité de la première voie d'obtention des membranes pour piles à combustible. Il s'agit d'extruder un polysulfone sous forme de film puis de réaliser la sulfonation de ce film. Cette première voie présente l'avantage d'éviter le risque d'une désulfonation lors de l'extrusion du polymère du fait de la dégradation thermique. Deux possibilités ont été envisagées pour optimiser cette première voie. Dans la première, on utilise un polysulfone commercial, disponible immédiatement et de coût faible. L'autre possibilité est de synthétiser un macromonomère dont les propriétés sont choisies en adaptant les masses molaires et les températures de transition vitreuse, pour qu'il soit compatible avec le procédé d'extrusion, et puisse être réticulé en sortie d'extrudeuse.

La deuxième voie d'obtention des membranes est présentée dans la partie IV. Elle consiste à extruder directement les polysulfones préalablement sulfonés. Aucun article de la littérature ne mentionne jusqu'à présent l'étude de l'extrusion de polymères sulfonés, ce travail est donc totalement innovant. Nous montrerons que l'extrusion est impossible sans plastifiant. Celui-ci doit être compatible avec chaque polymère et les concentrations optimales de chacun des composés seront choisies de façon à extruder dans des conditions habituelles de température et de cisaillement.

## Introduction

---

Enfin, dans la partie V, nous présentons des résultats préliminaires relatifs à l'incorporation des charges conductrices protoniques au polysulfone. Cette étude est commune aux deux voies d'obtention des membranes présentées dans les parties III et IV. Notons qu'en plus de doper la capacité d'échange de protons à travers la membrane, cette charge devrait également augmenter les propriétés de tenue mécanique de la membrane. La sulfonation, qui a lieu en milieu acide, peut induire des coupures des chaînes polymères et ainsi une diminution des propriétés mécaniques. Pour une conductivité donnée, l'ajout de charge conductrice permettrait de moins sulfoner et ainsi de conserver des propriétés mécaniques proches de celles du polymère commercial. Dans le cas où la charge conductrice n'apportait pas le gain escompté en matière de tenue mécanique, des charges de renfort seront ajoutées.

Pour conclure, nous ferons le bilan de la faisabilité de chacune des voies explorées. Nous proposerons des perspectives à ce travail.

### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: O.Savadogo, Emerging membranes for electrochemical systems: (I) solid polymer electrolyte for fuel cell systems, Journal of New Materials for fuel cell systems, 1998, 1, pp.47-66
- [2]: C.Iojoiu, F.Chabert, M.Maréchal, N.El Kissi, J.Guindet, J-Y.Sanchez, From polymer chemistry to membrane elaboration. A global approach of fuel cell polymeric electrolytes, soumis à Journal of power sources
- [3]: B.Baradie, C.Poinsignon, J-Y.Sanchez, Y.Piffard, G.Vitter, N.Bestaoui, D.Foscallo, A.Denoyelle, D.Delabouglise, M.Vaujany, Thermostable ionomeric filled membrane for H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell, Journal of power sources, 1998, 74, pp.8-16
- [4]: F.Lufrano, G.Squadrito, A.Patti, E.Passalacqua, Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cell, Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77, pp.1250-1257
- [5]: P.Genova-Dimitrova, B.Baradie, D.Foscallo, C.Poinsignon, J-Y.Sanchez, Ionomeric membranes for proton exchange fuel cell (PEMFC): Sulfonated polysulfone associated with phosphoantimonic acid, Journal of membrane science, 2001, 185, pp.59-71
- [6]: M-W.Park, J.Yang, H-S.Han, Y-G.Shul, T-H.Lee, Y-L.Cho, Heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> incorporated solid polymer electrolyte for PEMFC, Denki-Kagaku, 1996, 64, pp.743-748
- [7]: C.Iojoiu, F.Chabert, M.Maréchal, J-Y.Sanchez, The mastery of chemical modifications of aromatic polysulfones: Crucial for membranes in fuel cell applications, soumis à Fuel Cell



**CHAPITRE I :  
PRÉSENTATION DU DOMAINE DE L'ÉTUDE**



# INTRODUCTION

---

Face à la consommation d'énergie en croissance constante et à la raréfaction des combustibles fossiles, les recherches concernant la diversification des sources d'énergie ont été très actives ces deux dernières décennies. Parmi les solutions envisagées, les piles à combustible apparaissent comme une technologie prometteuse : elles sont efficaces en terme de rendement, elles produisent de l'énergie sans rejet polluant et sans nuisance sonore.

Parmi les différents types de pile, nous nous intéresserons aux piles à électrolyte polymère solide appelées PEMFC (proton exchange membrane fuel cell). Peu encombrantes, légères, ce sont celles qui concernent le plus large domaine d'application, de la téléphonie mobile au domaine automobile. Des prototypes de PEMFC sont déjà en fonctionnement. Cependant, des verrous technologiques subsistent, liés à l'approvisionnement en combustible et au coût des piles. Ce coût élevé est dû au catalyseur utilisé sur les électrodes, aux plaques bipolaires et surtout à la membrane.

La membrane constitue l'électrolyte, c'est à dire le cœur de la pile. Pour les piles PEMFC, l'électrolyte est une membrane polymère solide ionique de type acide. En général, il s'agit d'une membrane perfluorée sur laquelle sont greffés des groupements acides sulfonates  $\text{SO}_3^-$ . Le modèle de référence est actuellement le Nafion<sup>®</sup> commercialisé par Du Pont de Nemours. Ce matériau, très performant en terme de conductivité et de durée de vie, présente des inconvénients, en particulier son coût élevé. D'autres matériaux sont actuellement à l'étude pour trouver une alternative moins coûteuse.

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes technologies des piles à combustible. Nous ferons le point sur les membranes Nafion<sup>®</sup> et les problèmes qu'elles posent. Les nouveaux matériaux proposés comme alternatives seront étudiés. Nous verrons ensuite les polysulfones, qui sont une des solutions proposées en substitution du Nafion<sup>®</sup>. Enfin les procédés de fabrication de films et membranes à base de polysulfones seront décrits et comparés.



## I LA PILE A COMBUSTIBLE

Une pile à combustible est un générateur électrique autonome qui convertit directement de l'énergie chimique en énergie électrique. Son principe est simple: réaliser la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau, en combinant des atomes d'hydrogène et d'oxygène pour produire de l'électricité, de la chaleur et de l'eau. Grâce à ce principe, la pile ne produit ni particules, ni oxyde d'azote, ni bruit. C'est donc un mode de production d'énergie très respectueux de l'environnement. Son utilisation est semblable à celle d'un moteur thermique puisque la pile à combustible fonctionne dès qu'on l'alimente en combustible.

### I.1 LE PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA PILE A COMBUSTIBLE

Une pile à combustible est un assemblage de plusieurs cellules élémentaires. Sur la figure 1 est représenté le schéma d'une cellule élémentaire pour une pile à hydrogène. Une cellule élémentaire est constituée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte, en orange sur la figure et de plaques bipolaires de part et d'autre des électrodes, qui ne sont pas représentées sur le schéma. L'électrolyte est un milieu liquide ou solide qui permet la conduction des ions. Les électrodes sont indispensables à la réaction chimique d'oxydoréduction qui produit l'énergie. Les plaques bipolaires sont des éléments qui distribuent l'hydrogène et l'oxygène aux électrodes.

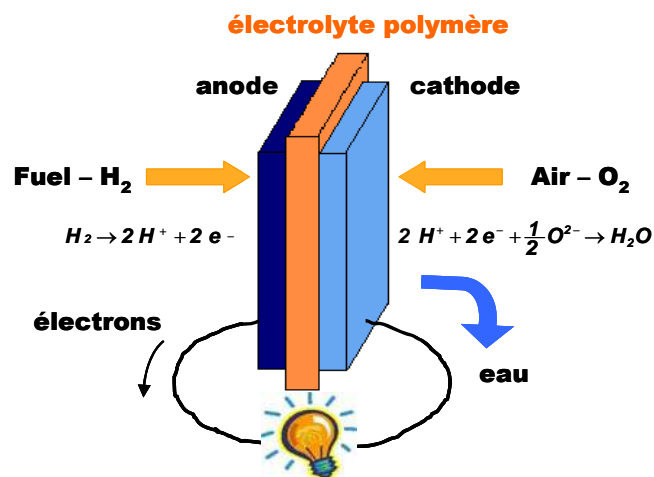
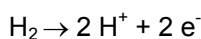


Figure 1: Schéma d'une cellule élémentaire pour la pile à combustible à électrolyte polymère [1]

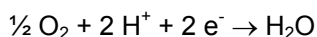
Pour illustrer le principe de fonctionnement d'une pile à combustible, intéressons-nous à la pile à hydrogène, la plus répandue.

La pile est alimentée en hydrogène et en oxygène. A l'anode, l'hydrogène H<sub>2</sub> se sépare en deux protons H<sup>+</sup> et deux électrons selon la réaction d'oxydation suivante:



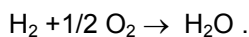
## Chapitre I : Présentation du domaine de l'étude

Les protons passent à travers l'électrolyte et ils se recombinent à la cathode avec l'oxygène O<sub>2</sub> en le réduisant pour donner de l'eau selon:



Les électrons ne peuvent pas passer à travers l'électrolyte pour des raisons d'incompatibilité chimique. Ils atteignent aussi la cathode mais par un circuit extérieur, ce qui produit du courant alternatif par l'intermédiaire d'un inverseur.

Les deux demi-réactions d'oxydoréduction sont catalysées. La réaction globale s'écrit :



La réaction est exothermique, c'est à dire que la pile produit de la chaleur en plus de l'énergie électrique.

Les cellules élémentaires sont assemblées les unes aux autres en série ou en parallèle pour former un stack. La puissance du stack dépend du nombre de cellules et de leur surface et on peut ainsi couvrir un large spectre de puissance de quelques kW à plusieurs MW.

### I.2 LES DIFFERENTS TYPES DE PILES ET LEURS APPLICATIONS

Il existe plusieurs types de piles à combustible, qui peuvent être classés selon la nature de l'électrolyte et la température de fonctionnement [2]. Ces deux paramètres vont conditionner le type de matériau constituant les électrodes et le catalyseur. La comparaison des conditions de fonctionnement des différentes piles est résumée dans le tableau suivant [2]:

	SOFC	MCFC	PAFC	AFC	PEMFC
Electrolyte	Céramique (solide)	Sels carbonate fondus (liquide)	Acide phosphorique (liquide)	Alcalin KOH (liquide)	Polymère (solide)
Température de fonctionnement	750-1000°C	620-660°C	160-220°C	60-90°C	60-90°C
Combustible	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> /air	H <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Comburant	O <sub>2</sub> /air	CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /air	O <sub>2</sub> /air	O <sub>2</sub> /air	O <sub>2</sub> /air
Rendement	45-55%	50-60%	40-50%	55-60%	40-50%
Applications	Stationnaire Transport	Stationnaire	Stationnaire	Aérospatiale Transport	Portable Stationnaire Transport
Puissance actuelle	1kW-10MW	500kW-10MW	200kW-10MW	1-100 kW	100mW-1MW

Tableau 1 : Les différents types de piles à combustible et leurs paramètres de fonctionnement

On distingue deux catégories de piles: les piles à haute température, fonctionnant à température supérieure à 600°C, avec pour électrolyte du carbonate fondu (**MCFC** pour Molten Carbonate Fuel Cell) ou des oxydes solides (**SOFC** pour Solid Oxyde Fuel Cell) et celles qui fonctionnent à température inférieure à 200°C. Celles-ci ont pour électrolyte des membranes polymères (**PEMFC** pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell) ou de l'acide phosphorique (**PAFC** pour Phosphoric Acid Fuel Cell). On peut encore citer un nouveau type de PEMFC: les piles à méthanol à combustion directe (**DMFC** pour Direct Methanol Fuel Cell) qui fonctionnent au méthanol, actuellement produit à partir de gaz naturel, de pétrole, de charbon ou de la biomasse, et qui pourraient bénéficier de l'infrastructure existante pour l'essence. On se dispense ainsi du problème du reformage et/ou du stockage de l'hydrogène.

### I.2.1 Piles fonctionnant à haute température

Les piles fonctionnant à haute et moyenne température (600-1000°C) comme les SOFC et les MCFC semblent promises à des applications stationnaires car elles nécessitent un ensemble d'auxiliaires encombrants: turbines, réformeur, etc. On les utilisera ainsi pour la production d'électricité décentralisée ou la cogénération, domaine couvrant des puissances de 1 kW à quelques dizaines de MW. Les piles à hautes températures trouveront aussi une application dans la propulsion navale ou terrestre (trains, camions...)

Ces hautes températures de fonctionnement présentent plusieurs avantages: Elles permettent l'utilisation directe d'hydrocarbures comme combustibles, ce qui supprime une opération de reformage pour obtenir l'hydrogène. A ces températures, l'utilisation de catalyseurs à base de métaux précieux, très onéreux, n'est pas nécessaire. Les températures de fonctionnement élevées offrent la possibilité d'utiliser la chaleur produite sous forme de vapeur pour le chauffage urbain, les procédés industriels ou la cogénération, c'est à dire l'utilisation d'une turbine à vapeur pour produire de l'électricité.

Un inconvénient des piles à hautes température réside dans un temps de démarrage long: la montée en température est assurée par des sources auxiliaires jusqu'à atteindre la température de fonctionnement. Ceci complique toute utilisation à cycles courts et répétitifs. En plus, les composants de la pile doivent résister à ces températures très élevées, et au milieu corrosif de la pile en fonctionnement. Les matériaux adaptés à ces conditions sont coûteux.

### I.2.2 Piles fonctionnant à basse température

Les piles fonctionnant à basse température trouvent une application dans la cogénération de moyenne puissance, jusqu'à 200 kW pour des applications stationnaires. Dans le domaine des transports, des modèles de voitures équipés de PEMFC et AFC sont déjà au point. Les piles fonctionnant à basse température sont également adaptées aux applications portables, en

particulier les PEMFC (Proton exchange membrane fuel cell) car elles sont légères et peu encombrantes. Le domaine du portable concerne des objets de grandes séries, essentiellement les téléphones mobiles (consommation moyenne de 400 mW) et les ordinateurs portables (consommation moyenne de 10 W).

Les faibles températures de fonctionnement des PAFC, AFC et PEMFC, de 60 et 200°C permettent un démarrage rapide, une grande souplesse de fonctionnement et une meilleure gestion thermique car il y a moins de chaleur à évacuer que dans le cas des piles à haute température. Les faibles températures permettent également un choix plus large des matériaux.

La température de fonctionnement étant faible, la présence de catalyseurs est indispensable pour que le rendement de la réaction soit acceptable. Ces catalyseurs sont à base de métaux précieux (argent, platine, or ou palladium), ils induisent un coût élevé. Ils sont en outre très sensibles à la présence de poisons comme l'oxyde de carbone et le dioxyde de carbone présents en faible quantité dans le combustible, qui bloquent l'activité du catalyseur [3]. Ceci implique une purification poussée de l'hydrogène, du combustible et du comburant pour éliminer le CO et le CO<sub>2</sub>.

De nombreux acteurs de la filière comme la société canadienne Ballard, leader sur le marché des piles à combustible, le CEA, le Réseau français PACo, etc. s'accordent à dire que les PEMFC sont promises à un développement dans les années à venir.

En plus des avantages cités ci-dessus et communs à toutes les piles fonctionnant à basse température, les PEMFC présentent l'avantage d'un électrolyte solide:

- L'électrolyte ne s'évapore pas, donc pas de diminution des performances au cours du temps.
- Les électrolytes solides ne sont pas concernés par les problèmes de corrosion comme les piles à électrolytes liquides telles que les AFC et PAFC.
- La composition solide de l'électrolyte facilite la fabrication des piles et les rend plus sûres (pas de problème de mauvaise étanchéité).

Au Japon, aux Etats-Unis et en Europe, différents programmes d'essais ont déjà montré le fonctionnement des PEMFC à l'échelle réelle. Ces tests concernent le domaine de l'équipement stationnaire et des transports.

Dans le secteur des véhicules urbains par exemple, plusieurs prototypes de bus ont été construits à partir de 1993. La compagnie canadienne Ballard Power Systems a fait office de pionnier avec six autobus équipés de PEMFC qui ont aujourd'hui achevé leurs tests en service à Chicago, Vancouver et quatre autres villes d'Amérique du Nord. Chacun des bus a circulé pendant 1 an et a parcouru 20000 km. Ces tests ont permis un gain de poids de 50% du système complet de la pile à combustible.

En Europe, dans le cadre du programme CUTE (Clean Urban Transport for Europe), 10 villes européennes comme Barcelone, Londres et Stuttgart expérimentent des bus de Mercedes-Benz-Citaro équipés de piles Ballard depuis novembre 2003. L'objectif de ces essais est de mettre en place les premières infrastructures du réseau d'hydrogène dans ces villes.

Cependant, les PEMFC n'ont pas encore apporté la preuve de leur fiabilité à long terme. Pour cela, les essais devront être poursuivis pendant plusieurs années.

Par ailleurs, les piles à combustible doivent pouvoir être commercialisées à des coûts comparables à ceux des produits concurrents comme les moteurs à combustion, les turbines à gaz, etc.

Dans l'objectif d'améliorer leur longévité et de diminuer leur coût, les principaux verrous technologiques ont été identifiés [4,5]. L'un d'eux, et sur lesquels doivent porter prioritairement les efforts de recherche est la membrane.

Elle doit pouvoir fonctionner à des températures supérieures à 90°C pour améliorer le rendement des piles, l'objectif étant d'atteindre 120°C ou même 150°C. Le coût actuel de la membrane devra être divisé par 10 au minimum. Sa tenue au vieillissement et plus généralement celui de l'assemblage électrode-membrane sous sollicitations thermiques et mécaniques doit être améliorée.

## **II LES MEMBRANES DES PEMFC**

---

Pour les piles PEMFC, la membrane est considérée par tous les experts comme un verrou technologique car elle doit opérer en milieu aqueux acide pendant plusieurs milliers d'heures et à des températures de l'ordre de 80 degrés aujourd'hui, à terme, à température supérieure à 120°C. L'électrolyte est une membrane polymère ionique de type acide. Il s'agit en général d'une membrane perfluorée sur laquelle sont greffés des groupements acides sulfonates  $\text{SO}_3^-$ .

Nous étudierons dans ce paragraphe la membrane électrolyte avec son rôle dans la pile, les matériaux constituant les membranes actuelles et les problèmes qu'ils posent. La dernière partie est consacrée aux nouveaux matériaux étudiés actuellement.

### **II.1 LE ROLE DE LA MEMBRANE ET SES PROPRIETES**

L'électrolyte d'une PEMFC est une membrane polymère de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur. Pour un fonctionnement en pile à combustible, la membrane électrolyte polymère requiert les caractéristiques suivantes:

- **Conductivité électronique négligeable**

La membrane comporte des fonctions anioniques qui empêchent la diffusion des électrons de l'anode vers la cathode à travers la membrane. Les électrons sont alors contraints de passer par un circuit externe pour rejoindre la cathode, ce qui génère le courant électrique.

- **Conductivité protonique supérieure à  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$**

Dans l'électrolyte, les protons sont mobiles. Une forte conductivité protonique augmente la cinétique des réactions électrochimiques et diminue la résistance interne. Le résultat est une amélioration de l'efficacité de la pile. La conductivité ionique de la membrane dépend de la température, de la concentration en groupements acides de la membrane, c'est à dire la capacité d'échange ionique, et du taux d'hydratation de la membrane.

- **Stabilité chimique et électrochimique**

La membrane doit résister aux acides forts, à l'oxydation, à la réduction et à l'hydrolyse et être compatible avec les autres composants de la pile, c'est à dire être inerte.

- **Tenue thermique à 120°C**

La température de fonctionnement est couramment inférieure à 80°C. Toutefois, il est souhaitable d'augmenter sa température à 120 ou 150°C, ce qui permettrait d'augmenter l'activité des catalyseurs et de limiter leur empoisonnement à l'anode par le monoxyde de carbone. Les membranes actuelles ne retiennent plus l'eau au-delà de 80°C et n'assurent plus une migration

suffisamment rapide des protons. Pour augmenter la température de fonctionnement, il faut sélectionner de nouveaux matériaux polymères résistants à ces températures.

- **Résistance mécanique**

En plus de matériau fonctionnel, la membrane assure la structure du cœur de la pile. La durée de vie de la membrane est liée à ses propriétés mécaniques.

- **Imperméabilité à H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>**

Le rendement de la pile est également lié à la diffusion du combustible dans la membrane: la perméabilité doit être faible aux espèces réactives H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> pour éviter les pertes. En réalité, il est quasiment impossible d'éviter la diffusion du dihydrogène mais son oxydation à l'anode est très rapide. Par contre, la réduction du dioxygène est beaucoup plus lente et il peut diffuser à travers la membrane.

- **Perméabilité à H<sub>2</sub>O**

La perméabilité à l'eau est mise en évidence par des mesures de gonflement. La membrane est un isolant en l'absence d'eau, la conductivité étant assurée par l'eau présente dans la membrane. L'eau, produite par la pile, assure d'une part la dissociation des paires d'ions et la mobilité du proton. Un dessèchement de la membrane provoque donc une augmentation de la résistance interne de la pile. A l'inverse un excès d'eau affaiblit les propriétés mécaniques de la membrane et peut noyer la pile, abrégeant de ce fait sa durée de vie. L'eau a une forte constante diélectrique ( $\epsilon = 79$ ) qui favorise la dissociation des groupes ioniques, un nombre donneur élevé qui favorise la solvataion des protons et un nombre accepteur élevé ce qui entraîne une bonne solvataion des anions. L'eau a également une viscosité faible ( $\eta = 10^{-3}$  Pa.s à 20°C). Ces propriétés font de l'eau un solvant de choix pour la conduction protonique.

- **Épaisseur régulière entre 10 et 200  $\mu\text{m}$**

Pour un niveau de conductivité donné, la diminution de l'épaisseur de la membrane permet de limiter la contribution de la résistance interne de la pile. Ainsi, quand l'épaisseur diminue, l'efficacité de la pile est améliorée. Toutefois, l'épaisseur est limitée par deux paramètres. D'une part, la membrane doit conserver des propriétés mécaniques excellentes, d'autre part, la perméabilité au dioxygène doit rester faible, car la diffusion du dioxygène à travers la membrane entraîne une chute du rendement de la pile.

- **Coût de production**

Le prix de la membrane doit être suffisamment faible pour que la PEMFC puisse concurrencer les autres systèmes de production d'énergie. Dans le domaine de l'aérospatiale par exemple, le coût des matériaux et des techniques utilisées n'est pas un facteur limitant, mais pour des produits de grande consommation, le prix est essentiel pour pouvoir remplacer les batteries existantes dans les applications portables ou les moteurs thermiques des véhicules légers.

- **Toxicité**

La membrane de la pile sera fabriquée à l'échelle industrielle sans utiliser et générer de produits toxiques pour l'homme ou polluants pour l'environnement. Il faut également qu'elle puisse être recyclée en fin de vie.

En résumé, la membrane est élaborée dans un matériau isolant électrique, dont la conductivité protonique est élevée, chimiquement inerte, qui est utilisable en continu à 120°C et qui conserve de bonnes propriétés mécaniques à cette température. Le matériau doit être imperméable aux gaz et perméable à l'eau. Il doit être non toxique et peu coûteux. Pour sélectionner le matériau adéquat, il s'agira de trouver un compromis entre ces différentes caractéristiques.

Une famille de polymères répond à ces spécifications, ce sont des polymères possédant des fonctions arylsulfoniques. Ces fonctions sont obtenues par une modification chimique des chaînes polymères, appelée sulfonation. La sulfonation est l'introduction du groupement  $-SO_2OH$  dans un composé organique aromatique, en substitution d'un atome d'hydrogène. La réaction est généralement obtenue par action de l'acide sulfurique. Le taux de 100% de sulfonation correspond à un groupement  $-SO_2OH$  par motif de répétition du polymère. Le taux de sulfonation dépend de la concentration en réactif, de la température et de la durée de la réaction.

## II.2 LES MEMBRANES ACTUELLES

Dans les années soixante, les piles développées pour le secteur spatial par General Electric utilisaient des membranes obtenues par copolymérisation de styrène et de divinylbenzène avec sulfonation des groupements aromatiques. Un peu plus tard, en 1969, Du Pont de Nemours met au point la membrane ionomère perfluorée Nafion<sup>®</sup>, qui remportera un vif succès puisqu'elle porte de 500 à 57000 heures la durée de fonctionnement des PEMFC pour les missions spatiales Gemini [6].

Le Nafion<sup>®</sup> appartient à la famille des superacides perfluoroalkylsulfoniques de formule  $C_nF_{2n+1}SO_3H$ . C'est un copolymère de tétrafluoroéthylène et perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxa-7-octène-1-fluorure sulfonique). La figure 2 schématise la structure chimique de la chaîne polymère, où X est un groupement sulfonique et M est un cation métallique dans sa forme alcaline ou un proton dans sa forme acide. La chaîne principale est constituée de groupements  $CF_2$  sur laquelle viennent se greffer des ramifications terminées par un groupement sulfonique  $SO_3H$ .



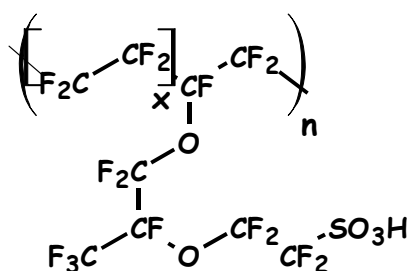


Figure 2: Structure du polymère Nafion<sup>®</sup>

Le polymère est obtenu par polycondensation. La fonction ionique est créée par transformation des groupes pendants  $\text{SO}_2\text{F}$  en  $\text{SO}_3\text{Na}$  en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium, suivi d'un échange acide par une solution d'acide nitrique pour obtenir la forme finale  $\text{SO}_3\text{H}$  [7]. La capacité d'échange ionique ou degré de sulfonation est compris entre 0,67 et 1,25 meq.kg<sup>-1</sup>. La société Du Pont de Nemours reste imprécise concernant la méthode de fabrication de la membrane de Nafion<sup>®</sup>. Un procédé continu d'extrusion-coulage a été mis au point pour fabriquer ces membranes, d'épaisseur généralement supérieure à 125  $\mu\text{m}$ . Il s'agit de dérouler un film pré-extrudé qui sert de base sur laquelle est déposée la solution de Nafion<sup>®</sup>. Le film obtenu est séché puis conditionné dans un film protecteur [7].

Le Nafion<sup>®</sup> est actuellement la membrane la plus utilisée dans les piles à combustible. De nombreuses PEMFC ont été ou sont en tests actuellement avec ce type de membrane. Les résultats des tests se mesurent en terme de conductivité et de durée de vie des membranes. La conductivité de la membrane de Nafion<sup>®</sup> est égale à 0,1 S.cm<sup>-1</sup> à 80°C et 100% d'humidité. Quand la membrane Nafion<sup>®</sup> 117 est testée en piles  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , ces performances électrochimiques sont stables pendant plus de 2500 heures à 80°C avec une densité de courant de 0,8 A.cm<sup>-2</sup> [7]. Certaines études annoncent même 50 000 heures de fonctionnement en pile [8]. Il faut prendre ces résultats avec précaution car en fonctionnement réel, la pile doit supporter les variations d'intensité dues aux arrêts et reprises lors de l'utilisation.

D'autres compagnies fabriquent maintenant le même type de membrane perfluorée, comme Asahi Glass Company, Gore, Dow Chemical. Leur part de marché reste minoritaire.

Malgré leurs bonnes performances, les membranes Nafion<sup>®</sup> posent trois problèmes essentiels :

- **Le coût**

Le prix excessif des membranes Nafion<sup>®</sup>, environ 300 €.m<sup>-2</sup> [8] est un frein pour la technologie des piles à combustible. En effet, une pile de 50 kW pour la traction d'un véhicule léger nécessite une dizaine de mètres carrés de membrane, ce qui revient autour de 60 €.kW<sup>-1</sup> pour la membrane seule [9]. Avec les autres composants de la pile, le prix de revient du système PEMFC complet est dix fois trop élevé pour une application aux véhicules légers. Le prix des membranes Nafion<sup>®</sup> est dû au coût des monomères et au procédé d'élaboration des membranes, multi-étapes. Les fabricants se multiplient, ce qui a tendance à faire diminuer le prix. Selon Du Pont, ce prix pourrait

être divisé par dix si la production atteignait 250 000 véhicules à équiper par an [9]. La production actuelle est confidentielle et le gain reste donc insuffisant.

- **Les performances à température supérieure à 100°C**

La conductivité de ces membranes est très dépendante de la présence d'eau dans le système électrochimique. L'électrolyte doit toujours rester saturé d'eau pour permettre le déplacement des ions  $H^+$ . Il serait utile de pouvoir augmenter la température, en travaillant sous pression, car les transferts électrochimiques seraient facilités et donc le rendement de la pile meilleur. Les PEMFC actuelles ne peuvent fonctionner qu'à une température de 60 à 80°C, car quand la température atteint 80°C à la pression atmosphérique, la conductivité décroît de façon significative, ce qui est dû à la déshydratation de la membrane Nafion® [8].

- **La toxicité**

Les composés fluorés de la membrane Nafion® sont toxiques et non recyclables. En effet, le fluor et ses dérivés sont classés comme polluants atmosphériques par le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA). Certaines de ces substances présentent également une toxicité élevée pour l'homme, et peuvent provoquer en particulier des lésions pulmonaires selon l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS). Le problème des composés fluorés se pose lors de la synthèse du polymère et également en fin de vie de la membrane.

Les membranes perfluorées présentent à ce jour les meilleurs résultats en terme de rendement et de longévité mais leur coût, leurs performances à température supérieure à 80°C et leur toxicité freinent le développement des PEMFC, c'est pourquoi la recherche s'est étendue à d'autres matériaux. Dans la suite de ce travail, nous allons examiner les nouveaux matériaux à l'étude actuellement, envisagés pour remplacer les membranes Nafion®.

### II.3 LES MATERIAUX DE SUBSTITUTION

L'objectif est d'obtenir des matériaux dont les performances seraient supérieures au Nafion®, non toxiques et à un coût dix fois moindre au minimum.

De nombreux matériaux à base de polymères peuvent être envisagés pour une application comme membrane de piles à combustible. Ils diffèrent par la nature chimique des polymères, l'utilisation de monomères déjà sulfonés ou non, l'incorporation de charges minérales conductrices ou de renforts mécaniques, etc.

L'état actuel de la recherche concernant les membranes électrolytes polymères a été traité dans plusieurs articles de revue [8,10]. On en tire plusieurs éléments importants:

- Les polyimides, polyetherethercétones et polysulfones sont les trois types de polymères les plus étudiés. Ce sont des matériaux de choix du fait de leur stabilité thermique et pour certains, des facilités de sulfonation des cycles aromatiques.
- Pour plusieurs matériaux, la recherche est au stade de la synthèse du polymère, par conséquent les membranes n'ont pas été élaborées et nous ne pouvons les comparer en terme de résultats électrochimiques.
- Dans les études où les membranes sont préparées, le procédé utilisé est la coulée-évaporation.
- Les tests électrochimiques pratiqués sur les membranes sont des mesures de conductivité protonique, qui dépend de la capacité d'échange ionique, en fonction de la température et l'humidité, et des essais en pile  $H_2/O_2$  en fonctionnement continu.
- Après les tests en pile, la membrane est dégagée des électrodes. Son état est constaté par des observations visuelles.

Nous présentons brièvement les trois types de polymères les plus étudiés. Pour les études où les essais électrochimiques des membranes ont été effectués, les résultats seront présentés en terme de conductivité et éventuellement de durée de vie dans une pile  $H_2/O_2$ .

Il est important de remarquer qu'une mesure de conductivité est dépendante du système expérimental dans lequel elle est effectuée. Ainsi, le Nafion<sup>®</sup> qui sert de référence, n'a pas de valeur de conductivité "absolue". Pour chaque étude, il serait nécessaire d'établir la conductivité du Nafion<sup>®</sup> avant de mesurer celle d'une autre membrane. Dans les faits, la conductivité du Nafion<sup>®</sup> n'est pas toujours précisée.

Par ailleurs, le fonctionnement d'une pile à combustible requiert la maîtrise d'un tel grand nombre de paramètres qu'une étude complète serait nécessaire pour l'optimiser. Les paramètres influant sur les performances de la pile sont par exemple, les températures, les pressions d'entrée et de sortie des gaz, l'humidification des gaz, le type d'électrodes, le moyen d'assemblage de la membrane avec les électrodes, la tension imposée, etc. Dans certaines études, le fonctionnement de la pile n'a pas été optimisé [11,12], il est alors difficile d'évaluer la durabilité de la membrane.

### a) Les polyétherimides sulfonées

Les polyétherimides sont des polymères amorphes, leur température de transition vitreuse est égale à 215°C. Les polyimides sont connus pour leur thermostabilité, ils peuvent par exemple être utilisés pendant 1000 heures à 250°C sans modification de leurs propriétés mécaniques [13]. Leurs bonnes propriétés mécaniques sont dues à leur structure aromatique. Toutefois, ils sont sensibles à l'hydrolyse, ils perdent alors leurs propriétés mécaniques.

La synthèse de polymères de formulation originale comme les polyétherimides sulfonées est d'abord engagée par le LMOPS en collaboration avec le CENG. En 2001, Genies [14] synthétise plusieurs polyimides par polycondensation et sous forme d'une alternance de blocs hydrophiles et

hydrophobes. La conductivité maximale de ces polyimides est égale à  $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  pour une capacité d'échange ionique de  $1,3 \text{ mol H}^+.\text{kg}^{-1}$ , à température ambiante et 100% d'humidité. Cette conductivité est inférieure d'un facteur 2 à la valeur minimale acceptable pour faire concurrence au Nafion<sup>®</sup>, c'est à dire  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ .

En 2004, Watari [15] a synthétisé des polyétherimides sulfonées dont les capacités d'échange ionique sont très élevées, entre 2 et 3  $\text{mol H}^+.\text{kg}^{-1}$ . Les conductivités à 50°C et 100% d'humidité valent jusqu'à  $0,2 \text{ S.cm}^{-1}$ , elles sont donc proches de celle du Nafion<sup>®</sup>.

Les membranes de Watari [15] sont testées en pile  $\text{H}_2/\text{O}_2$  à 90°C, sous une pression d'hydrogène de 0,3 MPa et avec une densité de courant de  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ . Parallèlement, les membranes de Nafion<sup>®</sup> sont testées dans les mêmes conditions. Après 300h, les tests sont stoppés. Une faible dérive de tension avec le temps est observée pour la membrane de polyimide sulfoné, de 20  $\mu\text{V}$  par heure, alors que la tension du Nafion<sup>®</sup> est parfaitement stable sur la même durée. L'auteur ne donne pas d'information quant à l'aspect de la membrane après les tests en pile.

Les polyétherimides sulfonées constituent sans doute un matériau capable de se substituer au Nafion<sup>®</sup>. Au stade du laboratoire, ces membranes offrent des résultats électrochimiques satisfaisants. Néanmoins, les tests en pile n'ont pas été poursuivis au-delà de 300 heures. Leur sensibilité à l'eau laisse prévoir une diminution des performances électrochimiques sur des durées plus importantes. Enfin, les polyimides sont relativement coûteux.

### b) Membranes de polyétheréthercétone

La polyétheréthercétone (PEEK) est un thermoplastique doté d'excellentes propriétés mécaniques inhérentes à son squelette polyaromatique et à sa cristallinité. Il est résistant en température du fait des températures de transition vitreuse (143°C) et de fusion (334°C) élevées.

Cependant, le squelette des polyetherethercétones est insoluble dans les solvants organiques, de ce fait, elles sont difficiles à modifier chimiquement. La sulfonation a lieu dans l'acide sulfurique très concentré [11,16,17]. La dangerosité de ce réactif constitue un frein à la transposition à l'échelle industrielle. De plus, la sulfonation dans l'acide sulfurique peut entraîner des coupures des chaînes polymères, ce qui a pour conséquence la diminution des propriétés mécaniques des membranes.

Les membranes de PEEK préparées par Bauer [11] en 2000 sont sulfonées entre 0,2 et 1,6  $\text{mol H}^+.\text{kg}^{-1}$ . Une de ces membranes, dont la capacité d'échange ionique n'est pas précisée, présente une conductivité maximale de  $2 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à 100°C et 100% d'humidité. Même si la conductivité du Nafion<sup>®</sup> dans les mêmes conditions est dix fois plus élevée, égale à  $0,2 \text{ S.cm}^{-1}$ , les résultats de conductivité du PEEK sont encourageants.

Les tests des membranes élaborées par Bauer [11] en pile  $\text{H}_2/\text{O}_2$  sont menés entre 90 et 110°C, sous une pression d'hydrogène de 3,5 bars. Les performances électrochimiques du Nafion<sup>®</sup> dans

les mêmes conditions ne sont pas précisées. On note qu'avec la polyétheréthercétone sulfonée, la température de fonctionnement de la pile peut être étendue à 110°C, contre 80°C pour une membrane de Nafion®. Après plusieurs jours de test en fonctionnement continu, l'auteur constate visuellement le bon état de la membrane. Il note cependant que les membranes de PEEK sulfonées peuvent se fissurer quand la pile est démontée.

Pour améliorer la tenue mécanique des membranes, des renforts sont ajoutés. Deux types de renfort sont utilisés, il s'agit d'un mat de fibres de verre ou d'un support tissé de polyetherethercétone non sulfoné [11]. La solution de PEEK sulfonée dans un solvant organique est coulée sur le tissu de renfort. La présence de ces renforts n'a pas d'effet sur les propriétés électrochimiques des membranes et permet d'améliorer leur tenue mécanique.

D'autres types de membranes composites sont élaborées à partir des PEEK sulfonées. Il s'agit des PEEK sulfonées dans lesquelles des charges minérales sont incorporées, dans l'objectif d'améliorer les conductivités des membranes: On peut citer par exemple les membranes de Bonnet [17], à base de silice, de phosphate de zirconium ou de sulfophénylphosphonate de zirconium et celles de Chang [16] à base de silicates.

Bonnet [17] prépare plusieurs membranes par coulée-évaporation en incorporant jusqu'à 40% en masse de charges conductrices protoniques dans une solution de PEEK sulfonée dans un solvant organique.

Les résultats des études électrochimiques et mécaniques sont optimales pour les membranes chargées à 10% en masse.

Quelle que soit la nature de la charge, les conductivités des membranes chargées sont supérieures d'un facteur 2 aux conductivités des membranes de PEEK sulfonée sans charges. Dans les conditions de 100°C et 100% d'humidité, la conductivité de la PEEK sulfonée est égale à  $6.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ , la conductivité de la PEEK chargée de 10% de silice est d'environ  $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ . La conductivité de la membrane de PEEK chargée de 10% de silice est stable à  $6.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  entre 80 et 140°C. Au-delà de 80°C, la membrane de Nafion® se déshydrate et sa conductivité chute. Les PEEK sulfonées chargées seraient donc des matériaux capables de maintenir un niveau de conductivité élevé pour des températures supérieures à 80°C.

Les tests en pile  $\text{H}_2/\text{O}_2$  sont menés à température croissante, sous une pression d'hydrogène de 3,5 bars. Même si, selon l'auteur, les conditions de fonctionnement n'ont pas été optimisées, la pile a fonctionné jusqu'à 130°C.

Les membranes élaborées par Chang [16] sont des composites à matrice de PEEK sulfonées à  $1,7 \text{ mol H}^+.\text{kg}^{-1}$  dans lesquelles des silicates de type Laponite et Montmorillonite sont dispersées. Ces charges ne sont pas des conducteurs protoniques, comme dans l'étude précédente, mais elles ont la capacité de retenir l'eau. L'effet attendu est alors une hydratation élevée de la membrane composite, et ainsi une augmentation de la conductivité pour les températures proches de 100°C.

Les membranes sont préparées par coulée-évaporation, en incorporant les charges dans la solution de PEEK sulfonée dans un solvant organique. Les concentrations en charges minérales sont comprises entre 5 et 10% en masse.

Finalement, l'ajout des charges, Laponite ou Montmorillonite, n'apporte pas l'effet escompté: la conductivité d'une membrane de PEEK sulfonée à 100°C et 100% d'humidité est égale à  $0,32 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ . Pour la membrane chargée de 10% de Laponite, la conductivité vaut  $0,02 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  dans les mêmes conditions, ce que l'auteur explique par le fait que l'argile bloque la mobilité des protons dans la membrane. La membrane de PEEK sulfonée chargée de 10% de Laponite est ensuite acidifiée par trempage de la membrane dans un bain d'acide sulfurique pendant 10 heures, ce qui permet l'échange des ions sodium de l'argile par les protons. En résultat, la membrane acidifiée conduit les protons autant que la membrane de PEEK sulfonée non chargée.

Pour conclure, la PEEK sulfonée montre des conductivités similaires à celles obtenues avec le Nafion® et avec l'avantage que la température de fonctionnement peut être étendue à 120°C. Les tests en pile n'ayant pas été réellement effectués avec ces membranes, nous n'avons pas d'information quant à leur durée de vie.

### c) Membranes à base de polysulfones

La famille des polysulfones comprend le polysulfone, le polyéthersulfone et le polyphénylsulfone. Ce sont des polymères amorphes qui présentent d'excellentes propriétés mécaniques, une bonne stabilité thermique du fait de leur transition vitreuse élevée, jusqu'à 230°C, et une résistance à l'hydrolyse et à l'oxydation. Par ailleurs, du fait de sa solubilité dans de nombreux solvants halogénés, le polysulfone est facile à sulfoner [10,12].

Lufrano [12] en 2000 prépare des membranes à base de polysulfone sulfoné, dont la capacité d'échange ionique est de  $1,1 \text{ mol H}^+.\text{kg}^{-1}$ . La conductivité est mesurée à  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à 80°C et 100% d'humidité. Ces résultats sont suffisants pour que le matériau puisse être envisagé comme électrolyte. Néanmoins, la conductivité de la membrane de polysulfone sulfonée est inférieure d'une décade à celle du Nafion® dans les mêmes conditions. Lufrano attribue ces résultats au mauvais contact entre les électrodes et la membrane lors des mesures de conductivité. On peut également les expliquer par la faible capacité d'échange ionique de ce polysulfone sulfoné.

Baradie [18,19] puis Genova-Dimitrova [20] préparent des membranes en dispersant une charge minérale conductrice, l'acide phosphoantimonique dans une matrice de polysulfone sulfoné. Ce nouveau matériau a fait l'objet d'un brevet déposé par Peugeot-Renault-Citroën [21]. Les résultats de ces études sont concordants:

La conductivité d'une membrane sans charge, sulfonée à  $1,4 \text{ mol H}^+.\text{kg}^{-1}$  est mesurée à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à 80°C et 100% d'humidité [19].

Pour un taux de sulfonation fixé, l'ajout de charge entraîne une augmentation de conductivité d'un facteur 2: à 50°C et 100% d'humidité relative pour une membrane de polysulfone sulfoné, la

conductivité vaut  $0,06 \text{ S.cm}^{-1}$ . Si dans cette membrane, 8% de charges d'acide phosphoantimonique sont dispersées, la conductivité augmente jusqu'à  $0,14 \text{ S.cm}^{-1}$  [20].

Des tests en pile  $\text{H}_2/\text{O}_2$  sont réalisés avec une membrane de polysulfone sulfoné chargé d'acide phosphoantimonique, à  $80^\circ\text{C}$  et sous une pression d'hydrogène de 4 bars. La durée de vie de la membrane est de 500 heures [19], bien inférieure à celle de la membrane de Nafion<sup>®</sup> testée dans les mêmes conditions, qui résiste 10000 heures. Baradie [18] explique cette durée de vie limitée par l'hétérogénéité de la membrane composite, élaborée par coulée évaporation.

Le polysulfone apparaît comme une alternative intéressante aux membranes perfluorées: Leur stabilité chimique, thermique et résistance mécanique sont suffisantes. Les mesures de conductivités des membranes de polysulfone sulfoné sont légèrement inférieures à celles du Nafion<sup>®</sup> dans les mêmes conditions. Quand une charge minérale protonique est incorporé à la matrice de polysulfone sulfoné, les conductivités atteignent celle du Nafion<sup>®</sup>. La durée de vie de la membrane dans les tests en pile  $\text{H}_2/\text{O}_2$  atteint 500 heures.

Pour conclure, parmi les matériaux envisagés comme alternative aux membranes perfluorées, les polyétherimides, polyétheréthercétones et polysulfones sulfonés présentent des conductivités proches de celles du Nafion<sup>®</sup>. La stabilité des performances des membranes a été montrée lors des essais en pile en fonctionnement continu, sur 300h pour les membranes de polyétherimides sulfonées et 500 heures pour les polysulfones sulfonés.

Les polysulfones sulfonés se distinguent par la conservation de bonnes propriétés mécaniques en milieu aqueux, alors que la sensibilité à l'hydrolyse des polyétherimides laisse prévoir leur affaiblissement mécanique en fonctionnement dans la pile. De plus, les polysulfones sont totalement amorphes, leurs propriétés mécaniques ne dépendent donc pas du taux de cristallinité comme pour les polyétheréthercétones.

Par ailleurs, les polysulfones sont facilement sulfonables, ce qui n'est pas le cas des polyétheréthercétones.

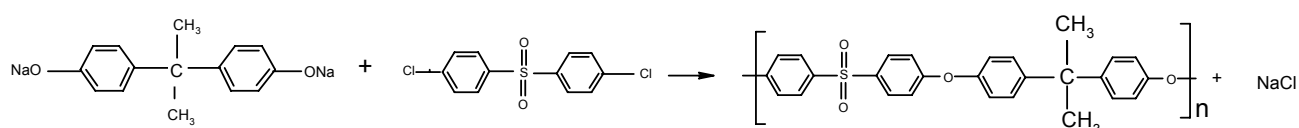
Enfin, l'incorporation d'une charge minérale conductrice dans une matrice de polysulfone sulfoné semble améliorer la durabilité de la membrane lors des tests en pile, comparativement aux membranes de polysulfone sulfoné non chargée. C'est vers cette voie que s'orientera ce travail.

### III LES POLYSULFONES

#### III.1 LES PRODUITS COMMERCIAUX

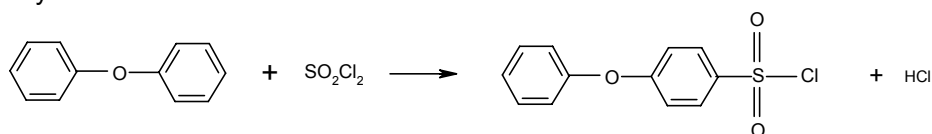
##### III.1.1 Les structures chimiques des polysulfones et les marques commerciales

Il existe trois types de polymère à base du groupement fonctionnel sulfone, que l'on regroupe sous le terme "polysulfone". Il s'agit en fait du polysulfone, du polyéthersulfone et du polyphénylsulfone. Les monomères de base du polysulfone sont le sel disodique du bisphénol A et le 4,4-dichlorodiphénylsulfone. La réaction de polymérisation est résumée ci-dessous :

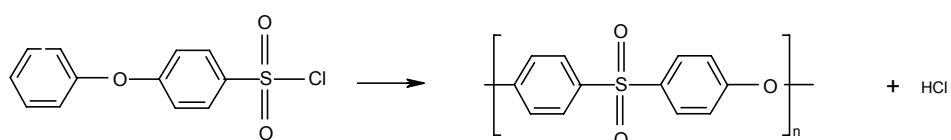


Le polyéthersulfone est obtenu par la réaction de Friedel-Craft, entre le diphenyléther et le chlorure de sulfuryle pour la synthèse du monomère et celle du polymère.

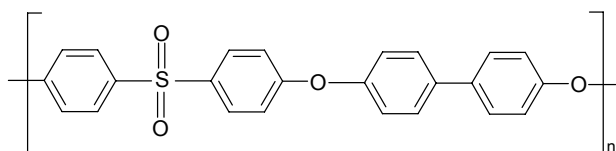
synthèse du monomère:



synthèse du polymère:



Le polyphénylsulfone est le plus récent des polymères à base de soufre, sa structure chimique est la suivante:



En 1965, Union Carbide introduit les polysulfones UDEL [22]. En 1983, Amoco introduit le polyphénylsulfone RADEL.

Le marché des polysulfones reste très minoritaire en volume, comparativement au total des matières plastiques utilisées dans le monde. Quatre fabricants se partagent le marché: SOLVAY qui commercialise les marques UDEL, RADEL A, RADEL R (respectivement polysulfone, polyéthersulfone et polyphénylsulfone), SUMITOMO CHEMICAL sous la marque SUMIKAEXCEL



(polyéthersulfone) et enfin BASF, qui vend ULTRASON S, ULTRASON E (polysulfone et polyéthersulfone). Ces polymères se présentent sous forme de granulés cylindriques de longueur 2 mm environ, naturels ou chargés de fibres de verre, pour renforcer leur rigidité, leur résistance à la traction et au fluage, leur stabilité dimensionnelle et leur résistance chimique (documents fournisseurs).

### III.1.2 Leurs propriétés

Un tableau récapitulatif des propriétés générales des polysulfones commercialisés par SOLVAY, BASF et SUMITOMO CHEMICAL est présenté en annexe 1.

- **Propriétés thermiques**

Ce tableau présente en particulier les transitions vitreuses des polysulfones, qui donne une indication sur leur résistance thermique.

Les polysulfones ont des températures de transition vitreuse élevées. La transition vitreuse du polysulfone est égale à 187°C pour l'ULTRASON S ou 190°C pour l'UDEL, la transition vitreuse du polyphénylsulfone RADEL vaut 220°C et celle du polyéthersulfone SUMIKAEXCEL atteint 225°C.

Cette caractéristique leur confère une résistance thermique élevée. Les fabricants ne donnent pas d'indication quant aux températures de dégradation des polysulfones.

- **Propriétés mécaniques à l'état solide**

Leurs propriétés mécaniques en tension, flexion et en élongation à l'état solide sont également indiquées dans le tableau en annexe 1.

Pour tous les polysulfones, le taux d'élongation à la rupture est supérieur à 50%, ce qui signifie qu'ils peuvent être étirés facilement. Cette propriété est primordiale pour la fabrication de films, qui pourront être étirés pour réduire leurs épaisseurs.

Considérons maintenant la résistance à la rupture en traction. Pour le polyéthersulfone ULTRASON E la résistance à la rupture est égale à 90 MPa. Pour un polyéthylène basse densité (PEBD), la résistance à la rupture est largement inférieure: 0,7 MPa [13]. Celle de l'aluminium est de 100 MPa, c'est à dire comparable à celle de l'ULTRASON E.

Considérons par exemple l'UDEL, le fabricant SOLVAY annonce la stabilité de ses propriétés mécaniques sur une large gamme de température entre -100 et 150°C. L'étude de Roovers [23] montre la conservation des propriétés mécaniques du RADEL R de -124 à 240°C.

Après les polyétheréthercétone, les polysulfones sont les matières plastiques les plus résistantes en terme de propriétés mécaniques, en traction et en compression.

- **Propriétés en écoulement**

Les indices de fluidité des polysulfones présentés dans le tableau 1 donnent une indication de la viscosité de chaque polysulfone à une température précise, comprise entre 343 et 365°C. Cet essai normalisé, utilisé dans l'industrie, consiste à mesurer la masse de polymère qui s'écoule à travers une filière pendant 10 minutes à une température fixée. Les données fournies dans le tableau sont imprécises et sont exprimées pour des températures différentes. De ce fait, la comparaison des indices de fluidité des polysulfones entre eux est impossible.

Dans la littérature, peu d'études concernent la rhéologie des polysulfones. On note les travaux de Shaw [24], Roovers [23] et ceux des fabricants de polymère.

SOLVAY étudie l'UDEL à 240°C et 300°C. Dans la gamme de cisaillement de  $10^{-2}$  à  $10^1$  s<sup>-1</sup>, le polysulfone se comporte comme un fluide newtonien, c'est à dire que sa viscosité est indépendante des conditions de déformation.

A taux de cisaillement supérieur à  $10^1$  s<sup>-1</sup>, un écart du régime newtonien est observé. La viscosité apparente de l'UDEL P3500 est mesurée à 300°C par SOLVAY. Pour un gradient de cisaillement de 10 s<sup>-1</sup>, elle est égale à 4000 Pa.s, quand le gradient de cisaillement vaut  $10^3$  s<sup>-1</sup>, la viscosité chute à 800 Pa.s.

Des polysulfones synthétisés en laboratoire, de différentes masses, comprises entre 17000 et 80000 g.mol<sup>-1</sup> sont caractérisés à l'aide d'un rhéomètre capillaire CIL par Shaw [24]. Leur comportement en écoulement pour des températures comprises entre 275 et 375°C, est déterminé pour des gradients de cisaillement entre 0,3 et  $10^3$  s<sup>-1</sup>. Il observe que les polysulfones sont peu rhéofluidifiants comparativement aux polystyrènes par exemple.

Les polyéthersulfones RADEL et polyphénylsulfone SUMIKAEXCEL ont un comportement newtonien à taux de cisaillement inférieur à 10 s<sup>-1</sup>. Pour des cisaillements supérieurs, leur comportement est rhéofluidifiant. (source : SOLVAY et SUMITOMO CHEMICAL)

Les masses molaires de plusieurs lots de RADEL sont mesurées par Roovers [23], au maximum Mw vaut 76000 g.mol<sup>-1</sup>. En dépit de leurs faibles masses, les viscosités des UDEL et RADEL sont très élevées, par rapport à celle des polystyrènes de masse équivalente. Cela peut s'expliquer par la force des interactions entre les groupements aromatiques des chaînes polymères, qui sont bien supérieures aux interactions dans une chaîne hydrocarbonée.

- **Résistance chimique**

Une propriété importante pour l'utilisation des polysulfones comme électrolyte polymère est leur stabilité chimique. Tous les polysulfones résistent à des conditions chimiques très dures: oxydation, hydrolyse, acides inorganiques, bases et solutions salines. (source : SOLVAY et SUMITOMO CHEMICAL)

### III.1.3 Leurs utilisations

Les polysulfones commerciaux sont mis en forme par les techniques classiques de transformation des matières plastiques comme l'injection, l'extrusion, le soufflage, etc.

Les polymères thermostables comme les polysulfones sont réservés à des usages spécialisés, en raison de leur coût, 10 à 20 fois supérieur à celui des polymères de grande consommation comme les polyéthylènes ou polypropylènes.

Leur stabilité dimensionnelle, les indiquent pour des pièces de tolérances précises, comme par exemple des engrenages dans le domaine de l'automobile. Les polysulfones sont souvent en concurrence avec le verre, l'acier inoxydable, le laiton et le nickel, en apportant l'économie de la mise en œuvre des matières plastiques et leur faible poids.

Dans le domaine médical, les polysulfones constituent une grande part du matériel hospitalier car ils sont stérilisables jusqu'à 150°C: plateaux et conteneurs chirurgicaux, vaporisateurs, humidificateurs, masques respiratoires. Les membranes poreuses de polysulfones sont utilisées pour l'hémodialyse [25], pour des applications pharmaceutiques, en particulier pour la filtration stérile [26].

Dans l'industrie alimentaire, ils sont approuvés par les organismes sanitaires pour le contact avec les aliments : vaisselle pour four à micro-ondes, machines à boissons, membranes de clarification de la bière, du vin, des jus de fruits [27]...

Dans le domaine sanitaire : raccords pour eau chaude, cartouches de mélangeurs, débitmètre, membranes de purification d'eau [28], de séparation de gaz...

Dans le secteur électrique et électronique : fusibles, isolation d'alternateurs, culots d'ampoule, supports de circuits intégrés, etc.

## **III.2 LES POLYSULFONES SULFONES**

La sulfonation des polysulfones a pour but d'apporter les propriétés de conduction protonique au matériau, le polymère commercial étant isolant comme la plupart des matériaux plastiques. Après sulfonation, les conductivités peuvent atteindre  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à 20°C et 98% d'humidité relative [20].

### III.2.1 Définition

La sulfonation est une réaction de substitution électrophile très courante en chimie organique, qui consiste à faire réagir un agent de sulfonation sur une molécule constituée d'un ou de plusieurs groupements aromatiques. Ainsi, tous les polymères contenant des groupements aromatiques peuvent être sulfonés.

Le mécanisme de la réaction est explicité avec le benzène, sur la figure 3 [29]. Cette réaction conduit à un dérivé sulfoné noté  $\text{Ar-SO}_3\text{H}$ .

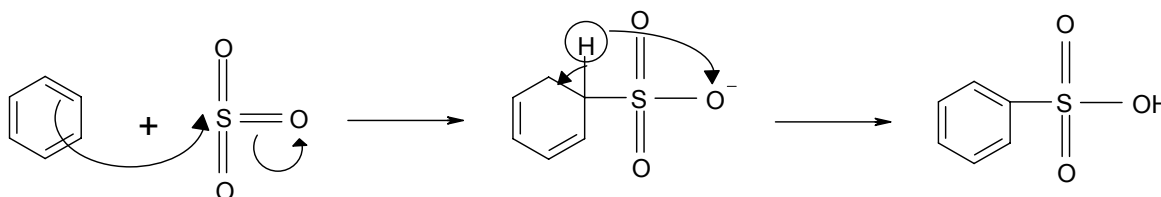


Figure 3 : Mécanisme réactionnel de la sulfonation du benzène

Cette réaction présente deux particularités par rapport aux autres substitutions électrophiles :

- Elle est réversible, le dérivé sulfoné peut être hydrolysé en milieu aqueux et/ou sous l'effet de la température.
- L'espèce électrophile n'est pas un cation, mais la molécule  $\text{SO}_3$  présente dans le réactif dont l'atome de soufre est rendu très déficitaire, donc électrophile, par la forte électronégativité des atomes d'oxygène qui l'entourent. L'atome de soufre se lie alors à l'un des carbones du cycle aromatique et l'intermédiaire de la réaction est globalement neutre. Le proton libéré dans la seconde étape subit seulement une migration au sein de cet intermédiaire.

Si le rapport stœchiométrique est respecté, c'est à dire que le nombre de mole de  $\text{SO}_3$  est égal au nombre de moles de benzène, toutes les molécules de benzène seront sulfonées. Pour une chaîne polymère constituée de groupements aromatiques adjacents, comme dans le cas des polysulfones, il est impossible de sulfoner tous les groupements aromatiques pour des raisons d'encombrement stérique. En effet, tous les groupements sulfoniques n'auraient pas suffisamment d'espace pour se fixer. On opère donc toujours avec un déficit en mole de  $\text{SO}_3$ . La difficulté réside alors dans le fait de fixer les groupements  $\text{SO}_3\text{H}$  sur certains des groupements aromatiques de façon régulière, les paramètres de la réaction (température, concentration en eau...) pouvant induire une position préférentielle des groupements sulfoniques.

Les méthodes de sulfonation diffèrent selon l'agent de sulfonation utilisé (acide sulfurique, acide chlorosulfonique, triméthylsilylchlorosulfonate...), le solvant dans lequel a lieu la réaction, la température et la durée de la réaction.

La capacité d'échange ionique ou taux de sulfonation représente le nombre des groupements  $\text{SO}_3\text{H}$  fixés sur la chaîne polymère, et s'exprime en mole de proton par mole d'unité structurale du polymère,  $f$ , ou par kg de polymère  $F$ , la relation entre les deux est donnée par la relation suivante :

$$F = \left( \frac{f}{M_0 + 80f} \right) \times 1000$$

$M_0$  étant la masse molaire de l'unité structurale du polymère, elle vaut  $400 \text{ g.mol}^{-1}$  pour le RADEL, et  $442 \text{ g.mol}^{-1}$  pour l'UDEL.

### III.2.2 Effet de la sulfonation sur les propriétés des polysulfones

Si la sulfonation agit sur les propriétés électrochimiques des polymères en augmentant leur conductivité, d'autres propriétés sont également modifiées. Il s'agit de la solubilité, des propriétés mécaniques et des propriétés thermiques.

- **La solubilité**

La solubilité des polymères sulfonés est différente de celle des polymères de départ. Les polysulfones de type UDEL sont solubles dans de nombreux solvants organiques, notamment les dichlorométhane et dichloroéthane et les solvants aprotiques polaires (diméthylformamide, méthylpyrrolidone, etc.). Par contre, le polysulfone sulfoné sous ses deux formes est seulement soluble dans les solvants polaires (diméthylformamide, méthylpyrrolidone, diéthylène glycol monoéthylether, etc.) [18].

- **Les propriétés mécaniques**

La conductivité protonique est proportionnelle à la concentration en protons, autrement dit au taux de sulfonation. Pour remplacer le Nafion<sup>®</sup> dans les piles à combustible, il suffirait de sulfoner suffisamment le polysulfone pour atteindre la conductivité souhaitée. Cependant, plusieurs études [20,30,31] ont montré qu'un taux de sulfonation élevé entraînait des coupures des chaînes polymères. La diminution des masses molaires des polysulfones sulfonés est mise en évidence par des mesures de viscosité intrinsèque des polymères sulfonés en solution [12,19].

Ces coupures de chaînes sont à éviter car elles entraînent une diminution des propriétés mécaniques du polysulfone, et par conséquent la durée de vie de la membrane en fonctionnement dans la pile sera inférieure.

Les études de Lufrano [12], Baradie [18], Genova-Dimitrova [20] et Jojoiou [30] démontrent qu'en utilisant le triméthylsilylchlorosulfonate comme agent de sulfonation, les coupures de chaînes peuvent être contrôlées, pour des capacités d'échange ionique inférieures à  $1,8 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Les propriétés mécaniques des membranes de polysulfones sulfonées à l'état solide ne semblent pas avoir été étudiées. Dans les études où les membranes sont testées en pile, leur état est constaté par des observations visuelles quand la pile est démontée.

- **Les propriétés thermiques**

L'augmentation de la température de transition vitreuse du polysulfone sulfoné par rapport au polymère non sulfoné est observé dans toutes les études concernant la sulfonation des polysulfones.

Lufrano [12] observe une augmentation de la température de transition vitreuse après sulfonation. Il remarque que la transition vitreuse est difficile à mesurer car elle a lieu dans la même gamme de température que la désulfonation, les deux phénomènes se superposant.

Cette augmentation de la transition vitreuse peut être attribuée, selon lui, à l'effet des groupements sulfoniques qui augmente l'encombrement stérique. La mobilité et la flexibilité de la chaîne principale seraient alors réduites.

Lojoiu [30] mesure la température de transition vitreuse de polyphénylsulfones sulfonés à différents taux de sulfonation. La transition vitreuse du polyéthersulfone de départ, le RADEL vaut 220°C. Elle augmente avec le taux de sulfonation, de 243 à 250°C quand le taux de sulfonation passe de 1 à 1,65 mol H<sup>+</sup>.kg<sup>-1</sup>. Par ailleurs, la température de transition vitreuse augmente avec le caractère ionique du substituant, du proton aux ions alcalins. A taux de sulfonation égal, la transition vitreuse du polysulfone sulfoné sous forme sodée est supérieure de plusieurs dizaines de degrés à celle du polysulfone acide.

Selon Lojoiu [30] des raisons autres que l'encombrement stérique peuvent expliquer l'augmentation de la transition vitreuse, comme le renforcement des interactions entre les chaînes par les liaisons hydrogènes, et le caractère ionique du substituant. Quand le polysulfone sulfoné est sous forme acide, des interactions entre les atomes d'hydrogène des groupements sulfoniques et d'autres groupements sulfoniques ou des éthers de la chaîne polymère peuvent entraîner une rigidification du polysulfone.

La résistance thermique du polysulfone sulfoné est également affectée par la sulfonation. Les mesures en analyse thermogravimétrique sont effectuées sous air, avec une montée en température de 5°C par minute. La désulfonation du polysulfone UDEL sulfoné commence entre 200 et 300°C sous air pour Lufrano [12], à 245°C sous argon pour Genova-Dimitrova [20]. La désulfonation du RADEL sulfoné a lieu à partir de 250°C selon Lojoiu [30].

## **IV L'ÉLABORATION DE MEMBRANES DE POLYSULFONES**

---

La recherche bibliographique, menée sur les publications scientifiques et les brevets d'invention fait apparaître deux procédés principaux pour élaborer les membranes à base de polysulfones: la coulée-évaporation et l'extrusion.

### **IV.1 DESCRIPTIONS DES PROCÉDES DE MISE EN FORME**

Le procédé de coulée-évaporation consiste à dissoudre le polysulfone dans un solvant approprié, à filtrer la solution obtenue, à la couler sur un support non adhésif et à faire évaporer le solvant. Le solvant du polymère est choisi tel que son point d'ébullition ne soit ni trop bas, pour que l'évaporation du solvant ne soit pas trop rapide, ni trop haut, sinon son élimination sera difficile à pression atmosphérique. La concentration en polysulfone dans la solution est généralement de 10% en masse [12,25], jusqu'à 20 % [32]. La solution doit rester peu visqueuse pour faciliter son coulage, qui se fait sous l'effet de la gravité. Le support non adhésif est généralement une surface de verre, plus rarement de polypropylène ou du polyester. Le séchage de la membrane a lieu entre la température ambiante et quelques degrés au-dessous de la température de transition vitreuse du polymère dans un four, pour une durée allant de quelques heures à une semaine.

L'extrusion est un procédé continu qui consiste à forcer un polymère thermoplastique à l'état fondu à travers une filière qui donne la forme à l'objet. L'extrusion des films est suivie d'un étirage contrôlé en sortie de filière pour diminuer l'épaisseur des films, à température légèrement supérieure à la température de transition vitreuse du polymère extrudé [33]. Un traitement thermique est souvent pratiqué après l'étirage, pour supprimer les tensions internes [34] et réduire les défauts d'aspects [33], à la même température que celle utilisée pour l'étirage [34,35]. L'étirage est suivi d'une phase de refroidissement à température contrôlée.

En terme d'épaisseur, les deux procédés d'extrusion et de coulée-évaporation permettent d'obtenir des épaisseurs régulières. Les épaisseurs minimales atteintes sont du même ordre de grandeur, de 10  $\mu\text{m}$  pour les films extrudés [13,33], et jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  pour les films coulés [36].

Indépendamment du procédé utilisé, les films sont généralement lisses, transparents et sans défaut d'aspect [33].

La coulée-évaporation est un procédé facilement utilisable en laboratoire car il nécessite peu de matériel, il est donc peu coûteux. Néanmoins, il est difficilement transposable à l'échelle industrielle à cause de l'utilisation de solvants, qu'il faut récupérer et éliminer. A l'opposé, l'extrusion est un procédé non polluant, déjà très répandu dans l'industrie de transformation des matières plastiques.

### IV.2 PREPARATION DES MEMBRANES A BASE DE POLYSULFONES COMMERCIAUX

- **Extrusion des polysulfones commerciaux**

Toutes les études mettent en évidence la difficulté d'extruder les polysulfones du fait de leur température de transition vitreuse élevée. Les polysulfones sont extrudés à  $T_g+100^\circ\text{C}$  ou supérieur [34], autrement dit vers  $400^\circ\text{C}$ , c'est à dire à la température maximale de fonctionnement des extrudeuses. Malgré ces températures de mises en forme élevées, l'extrusion des polysulfones est faisable et déjà pratiquée dans l'industrie de transformation des matières plastiques.

L'ajout d'un solvant permet d'abaisser les températures d'extrusion du polysulfone. L'invention de ALTHIN MEDICAL [37] porte sur l'extrusion d'un mélange ternaire composé d'une matrice de polysulfone, d'un polymère de faible masse introduit pour créer une porosité dans la membrane, et d'un solvant, par exemple le sulfolane pour réduire la viscosité du mélange. La concentration en solvant est choisie telle que la température d'extrusion du mélange ternaire soit inférieure à  $200^\circ\text{C}$ .

Les polysulfones chargés de particules minérales sont également extrudés. Ces charges minérales, des particules sphériques ou des fibres, augmentent la tenue thermique et mécanique des polysulfones. Elles servent aussi à créer des pores, en immergeant la membrane dans un solvant des charges minérales.

Dans tous les travaux, notamment les brevets de CPC [28] et BOLLORÉ [38], l'ajout de charges minérales est toujours associé à la présence d'un second polymère de viscosité inférieure à celle du polysulfone, tenant le rôle de plastifiant pour maintenir la viscosité du mélange à un niveau suffisamment faible pour permettre la mise en forme à des températures d'extrusion habituelles, de l'ordre de  $200^\circ\text{C}$

Le mélange de polysulfone, de solvant et de charge est effectué à froid, les trois composants du mélange étant sous forme de poudres [28]. Le mélange est ensuite chauffé à température supérieure à la transition vitreuse du polysulfone, puis extrudé sous forme de film.

- **Coulée-évaporation des polysulfones commerciaux**

Pour l'élaboration des films par coulée-évaporation, les polysulfones, polyéthersulfones ou polyphénylsulfones sont solubilisés dans le diméthylformamide (DMF) [32], le N méthylpyrrolidone (NMP) [39] ou le DMSO [40], par agitation magnétique pendant plusieurs heures.

D'après nos recherches bibliographiques, les membranes composites, dans lesquelles une charge minérale est incorporée dans une matrice de polymère commercial, semblent ne pas être



préparées par coulée-évaporation, sans doute le procédé d'extrusion donne de meilleurs résultats en terme de dispersion de la charge dans la membrane.

### IV.3 PREPARATION DES MEMBRANES A BASE DE POLYSULFONES SULFONES

Dans les publications scientifiques et les brevets d'invention, il semble que les membranes de polysulfones sulfonés soient élaborées uniquement par coulée-évaporation. A notre connaissance, l'extrusion n'est jamais mentionnée pour la mise en forme des polysulfones sulfonés.

Le solvant utilisé pour la préparation des membranes est généralement le DMF [26], la NMP [36] comme dans le cas des polysulfones commerciaux, et également le dichloroéthane [20] ou le N,N, diméthylacétamide (DMAc) [12].

N'ayant pas d'alternative, les membranes composites constituées de polysulfone sulfoné et de charges minérales sont élaborées par le procédé de coulée-évaporation.

Dans le cadre des membranes de piles à combustible, les conductivités peuvent être augmentées par l'incorporation d'une charge minérale conductrice dans la matrice polymère. Dans les travaux de Park [41] et Baradie [18] la proportion des charges est de 10% en masse. Les solutions sont coulées puis séchées. Park constate visuellement l'homogénéité de sa membrane, alors que Baradie, observant sa membrane par microscopie électronique à balayage, note une anisotropie dans l'épaisseur, qu'il explique par la sédimentation des charges dans la solution au cours du séchage de la membrane.

### IV.4 CONCLUSION

Deux procédés sont couramment utilisés pour fabriquer des membranes, l'extrusion et la coulée-évaporation.

Même si la coulée-évaporation est un procédé facile à mettre en œuvre, il est difficilement transposable à l'échelle industrielle à cause de l'utilisation de solvants, qu'il faut récupérer et éliminer. Le procédé d'extrusion, très répandu dans l'industrie des plastiques, est lui, non polluant.

Pour la mise en forme des polysulfones, ces deux techniques donnent des résultats comparables en terme d'homogénéité de l'épaisseur et les membranes obtenues sont lisses et sans défaut.

Si nous considérons maintenant les membranes composites, constituées de polysulfone et de charges, l'extrusion permet d'obtenir des membranes à l'intérieur desquelles la dispersion des charges est plus homogène. C'est donc ce procédé que nous examinerons pour l'élaboration des membranes composites pour piles à combustible.

## **Chapitre I : Présentation du domaine de l'étude**

---

Les polysulfones sulfonés ont toujours été mis en forme par coulée-évaporation, ce que l'on explique par le fait que ces matériaux sont relativement nouveaux et leur mise en forme n'avait pas été envisagée jusqu'à présent au niveau industriel.

### CONCLUSION

---

Parmi les différents types de pile, nous avons vu les avantages des piles à électrolyte polymère solide appelées PEMFC (proton exchange membrane fuel cell). Ces piles ont déjà fait leurs preuves: des prototypes de PEMFC sont en fonctionnement. Cependant, des verrous technologiques subsistent, liés notamment au coût des piles. Ce coût élevé est dû principalement à la membrane utilisée actuellement, le Nafion<sup>®</sup>. Ce matériau, un acide perfluorosulfonique, est coûteux, non recyclable, et ses performances diminuent quand la température de fonctionnement des piles dépasse 80°C.

Le développement de nouvelles membranes électrolytes, pour trouver une alternative au Nafion<sup>®</sup> est un thème de recherche très actif. De nombreux matériaux polymères, à condition que la chaîne macromoléculaire porte la fonction sulfonique, peuvent être utilisés comme électrolyte pour PEMFC. Parmi les nouveaux matériaux proposés, les membranes à base de polysulfones sulfonés ont démontré des performances électrochimiques équivalentes au Nafion<sup>®</sup> et une tenue mécanique suffisante pour résister aux conditions de fonctionnement dans une pile.

Il faut maintenant mettre en forme le matériau sélectionné pour obtenir des membranes. Pour tous ces nouveaux matériaux polymères destinés à remplacer le Nafion<sup>®</sup>, les membranes sont actuellement fabriquées par coulée-évaporation. Ce procédé est long et donc coûteux. Pour réduire le prix de revient de ces nouvelles membranes, nous envisageons d'utiliser l'extrusion, un procédé couramment utilisé pour la mise en forme des matières plastiques. Nous avons vu que l'extrusion des polysulfones purs ou chargés ne pose pas de problèmes majeurs. L'extrusion des polysulfones sulfonés, et de manière générale, des polymères sulfonés, est une idée totalement nouvelle, c'est une des voies que nous envisageons dans cette étude.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1]: J-Y.Sanchez, C.Chauvin, M.Maréchal, J.Saunier, F.Chabert, N.Glandut, C.Iojoiu, F.Alloin, A-S. My Ahmed Said, A.Dufresne, N.El Kissi, J.Guindet, L'électrolyte polymère pour batteries lithium et piles à combustible: Un élément clé, Proceeding SEE, Congrès des Matériaux du Génie Electrique, Grenoble, 2003, 9, pp.39-42

[2]: <http://www.fuelcelltoday.com>

[3]: <http://www.annso.freesurf.fr>

[4]: <http://veille.reseaupaco.org>

[5]: R.Gallet, C.Gatignol, Rapport sur les perspectives offertes par la technologie des piles à combustible, Rapports de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2001, [www.assemblee-nationale.fr/rap-oecst/pile\\_combustible/r3216.asp](http://www.assemblee-nationale.fr/rap-oecst/pile_combustible/r3216.asp)

[6]: <http://www.grc.nasa.gov>

[7]: D.E.Curtin, R.D.Lousenberg, T.J.Henry, P.C.Tangeman, M.E.Tissack, Advanced materials for improved PEMFC performance and life, Journal of Power Sources, 2004, 131, pp.41-48

[8]: O.Savadogo, Emerging membranes for electrochemical systems: (I) solid polymer electrolyte for fuel cell systems, Journal of New Materials for fuel cell systems, 1998, 1, pp.47-66

[9]: Pour la Science, 263, 1999

[10]: C.Iojoiu, F.Chabert, M.Maréchal, N.El Kissi, J.Guindet, J-Y.Sanchez, From polymer chemistry to membrane elaboration. A global approach of fuel cell polymeric electrolytes, soumis à Journal of power sources

[11]: B.Bauer, D.J.Jones, J.Roziere, L.Tchikaya, G.Alberti, M.Casciola, L.Massinelli, A.Peraio, S.Besse, E.Ramunni, Electrochemical characterisation of sulfonated polyetherketone membranes, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2000, 3, pp.93-98

[12]: F.Lufrano, G.Squadrito, A.Patti, E.Passalacqua, Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cell, Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77, pp.1250-1257

[13]: J-P.Trotignon, J.Verdu, A.Dobraczynski, M.Piperaud, Matières plastiques, structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation, Nathan, 2000

[14]: C.Genies, R.Mercier, B.Sillion, N.Cornet, G.Gebel, M.Pineri, Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes, Polymer, 2001, 42, pp.359-373

[15]: T. Watari, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, T. Hirano, Synthesis, water stability and proton conductivity of novel sulfonated polyimides from 4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl-3,3'-disulfonic acid, Journal of membrane science, 2004, 230, pp.111-120

[16]: J.Chang, J-H.Park, G-G.Park, C-S.Kim, O-O.Park, Proton-conducting composite membranes derived from sulfonated hydrocarbon and inorganic materials, Journal of Power Sources, 2003, 124, pp.18-25

[17]: B.Bonnet, D-J.Jones, J.Roziere, L.Tchikaya, G.Alberti, M.Casciola, L.Massinelli, B.Bauer, A.Peraio, E.Ramunni, Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2000, 3, pp.87-92

[18]: B.Baradie, Membranes ionomères composites pour piles à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, élaboration et caractérisation, thèse INPG, 1997

- [19]: B.Baradie, C.Poinsignon, J-Y.Sanchez, Y.Piffard, G.Vitter, N.Bestaoui, D.Foscallo, A.Denoyelle, D.Delabouglise, M.Vaujany, Thermostable ionomeric filled membrane for H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell, Journal of power sources, 1998, 74, pp.8-16
- [20]: P.Genova-Dimitrova, B.Baradie, D.Foscallo, C.Poinsignon, J-Y.Sanchez, Ionomeric membranes for proton exchange fuel cell (PEMFC): Sulfonated polysulfone associated with phosphoantimonic acid, Journal of membrane science, 2001, 185, pp.59-71
- [21]: European Patent n° EP0818841, PEUGEOT; RENAULT; CITROEN SA, 1998
- [22]: US patent n°4,108,837, UNION CARBIDE, 1965
- [23]: J.Roovers, R.Ethier P.M. Toporowski; The properties of RADEL R polysulfone; High Performance Polymers, 1990, 2, pp.151-163
- [24]: M.T. Shaw , J.C.Miller, The rheology of polysulfone, Polymer Engineering and Science, 1978, 18, pp.372-377
- [25]: International Patent n° WO 00/45942, OSMONICS INC, 2000
- [26]: Brevet n° 2 668 077, Commissariat à l'Energie Atomique, 1990
- [27]: International Patent n°WO99/02248, USF FILTRATION AND SEPARATIONS GROUP INC., 1998
- [28]: European Patent Application n°0477 689 A1, CPC ENGINEERING CORPORATION, 1992
- [29]: P.Arnaud, Cours de chimie organique, éditions Dunod, 1994
- [30]: C.Iojoiu, F.Chabert, M.Maréchal, JYSanchez, The mastery of chemical modifications of aromatic polysulfones: crucial for membranes in fuel cell applications, soumis à Fuel Cell
- [31]: Y.Xin, S.Wang, An investigation of sulfonated polysulfone humidity-sensitive materials, Sensors and Actuators A, 1994, 40, pp.147-149
- [32]: C.Barth, M-C.Goncalves, A-T-N.Pires, J.Roeder, B-A.Wolf, Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: Effect of thermodynamic conditions during formation on their performance, Journal of Membrane Science, 2000, 169, pp.287-299
- [33]: International Patent n° WO00/00537, BP AMOCO CORPORATION, 1999
- [34]: International Patent n° WO 99/25464, LG CHEMICAL, LTD, 1998
- [35]: Brevet n° 2 593 511, KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA, 1986
- [36]: International Patent n° WO98/5273, HOECHST RESEARCH AND TECHNOLOGY JAPAN LIMITED, 1998
- [37]: International Patent n° WO 98/29478, ALTHIN MEDICAL INC, 1997
- [38]: European Patent n° 0 845 501 A1, SUMITOMO CHEMICAL COMPAGNY, 1997
- [39]: European Patent n° 0 528 582 A1, KOCH MEMBRANES SYSTEM INC, 1992
- [40]: European Patent Application n° 0 509 663A1, TORAY INDUSTRIES INC, 1992
- [41]: M-W.Park, J.Yang, H-S.Han, Y-G.Shul, T-H.Lee, Y-L.Cho, Heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> incorporated solid polymer electrolyte for PEMFC, Denki-Kagaku, 1996, 64, pp.743-748

**CHAPITRE II :  
TECHNIQUES EXPERIMENTALES**



Ce chapitre présente les techniques expérimentales mises en œuvre pour la caractérisation physico-chimique des polymères commerciaux, des plastifiants, et des mélanges formulés. Nous verrons ensuite le procédé de préparation des mélanges, les techniques rhéométriques utilisées et enfin le moyen d'observation des échantillons.

### I. TECHNIQUES PHYSICOCHIMIQUES

---

#### I.1 MESURE DE DENSITE PAR PYCNOMETRIE

La mesure des densités réelles des poudres, c'est à dire leur masse sans vide est effectuée à l'aide d'un pycnomètre. La méthode consiste à peser l'échantillon de poudre dans un liquide d'immersion de façon à éliminer l'air entre les grains. Nous avons utilisé l'éthanol, car sa tension de surface étant plus faible, il mouille l'échantillon davantage que l'eau.

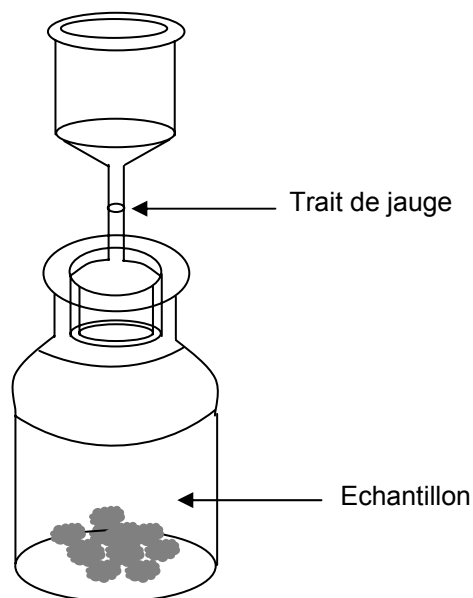


Figure 4: Schéma du pycnomètre

La figure 4 représente le schéma d'un pycnomètre. Il s'agit d'une fiole ou d'un flacon dont le col est suffisamment large pour permettre l'introduction d'échantillon sous forme solide. Il est surmonté d'un tube capillaire jauge par lequel le liquide est introduit dans le pycnomètre. Le volume de l'ensemble est connu précisément, il est égal à  $50 \text{ cm}^3$  pour notre étude.

La mesure s'effectue de la façon suivante: Le pycnomètre est pesé vide et sec ( $m_0$ ) à l'aide d'une balance précise à 0.1 mg, puis le pycnomètre contenant l'échantillon est pesé, on obtient ( $m_0 + m_{\text{échantillon}}$ ). On immerge l'échantillon avec l'éthanol jusqu'au trait de jauge du pycnomètre, on pèse alors la masse ( $m_0 + m_{\text{échantillon}} + m_2$ ).



D'autre part, le pycnomètre est pesé rempli d'éthanol, sans l'échantillon, ce qui donne  $(m_0+m_1)$ . Connaissant le volume du pycnomètre, nous pouvons calculer la densité de l'éthanol  $\rho_{\text{éthanol}}$  par le rapport  $m_1/V_{\text{pycnomètre}}$ .

Sachant que le volume du pycnomètre est constant, il suffit d'égaliser les expressions des volumes obtenus d'une part pour l'éthanol seul, c'est à dire  $V_{\text{pycnomètre}} = m_1/\rho_{\text{éthanol}}$ , et d'autre part pour l'éthanol et l'échantillon, c'est à dire  $V_{\text{pycnomètre}} = m_2/\rho_{\text{éthanol}} + m_{\text{échantillon}}/\rho_{\text{échantillon}}$ .

La masse volumique de l'échantillon est alors : 
$$\rho_{\text{échantillon}} = \frac{m_0 \rho_{\text{éthanol}}}{m_1 - m_2}$$

Cette technique nous permet d'avoir accès à la densité des polysulfones sous forme de poudre. Pour la réalisation des mélanges de polymère et plastifiant ou de polymère et de charge, il est indispensable de connaître leur densité pour contrôler la proportion de chaque composant dans le mélange.

### I.2 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

La RMN permet de déterminer la nature des groupements chimiques par l'étude de l'environnement chimique de noyaux possédant un moment magnétique nucléaire, comme  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ... Lorsqu'un noyau est placé dans un champ magnétique, il peut occuper des niveaux d'énergie différents. Des transitions entre ces niveaux peuvent être induites en excitant les noyaux par une radiation électromagnétique dont la fréquence, proportionnelle à l'intensité du champ magnétique, est comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de MHz. L'absorption de cette énergie par les noyaux se traduit par un signal de résonance. La position du signal s'appelle le déplacement chimique du ou des protons responsables de ce signal et elle est caractéristique de sa localisation dans la molécule. Les intensités relatives des signaux sont proportionnelles au nombre de noyaux, ce qui facilite leur identification.

Les spectres sont enregistrés sur le spectromètre BRUCKER AC200, à 20°C, les polymères étant dissous dans le diméthyl-d6-sulfoxyde (DMSO D6). Pour notre étude, la RMN est utile pour s'assurer que les produits élaborés, comme les polymères sulfonés ou les macromonomères, ont bien la structure chimique prévue. Elle nous sert également à identifier les composants d'un mélange.

Ainsi, après l'extrusion des membranes, le plastifiant incorporé dans le polymère pour en faciliter la mise en œuvre est éliminé par immersion dans l'eau. La RMN est un moyen de vérifier que le plastifiant n'est plus présent dans la membrane, en comparant le spectre du plastifiant seul, à celui de la membrane dont le plastifiant a été éliminé dans l'eau.

### I.3 VISCOSIMETRIE INTRINSEQUE

La viscosimétrie intrinsèque est une technique de mesure permettant la détermination de la viscosité intrinsèque et de la masse molaire moyenne d'un polymère. L'appareil utilisé est un

viscosimètre capillaire d'Ubbelohde. Il s'agit d'un ensemble de tubes gradués, comme le montre la figure 5.

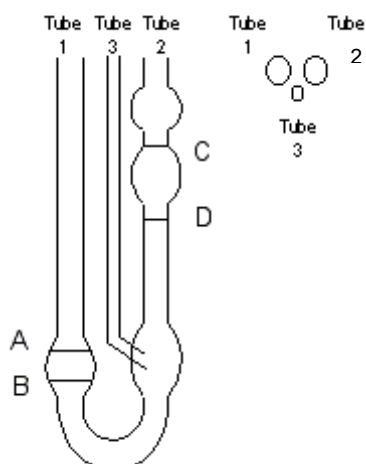


Figure 5: Schéma du viscosimètre capillaire d'Ubbelohde

Les tubes sont placés dans un bain d'eau thermostaté. On procède de la manière suivante:

- Un solvant organique est sélectionné, qui soit un bon solvant du polymère à étudier.
- Le solvant est introduit dans le tube 1 jusqu'à ce que le niveau du liquide se situe entre les marques A et B. Le tube 3 est bouché puis le solvant est aspiré dans le tube 2 à l'aide d'une pompe, jusqu'à ce que le niveau du liquide soit situé dans le réservoir le plus haut. Le tube 3 est ouvert pour que le liquide s'écoule par gravitation. On mesure le temps d'écoulement, noté  $t_{\text{solvant}}$ , du solvant entre les 2 marques C et D.
- Des solutions de polymère dans le solvant organique sélectionné sont préparées au nombre de 4 au minimum, à différentes concentrations.
- On procède avec chaque solution de polymère comme précédemment pour le solvant: La solution de polymère est introduite dans le tube 1 jusqu'à ce que le niveau du liquide se situe entre les marques A et B. Le tube 3 est bouché puis la solution est aspirée dans le tube 2 à l'aide d'une pompe, jusqu'à ce que son niveau soit situé dans le réservoir le plus haut. Le tube 3 est ouvert pour que le liquide s'écoule par gravitation. On mesure le temps d'écoulement, noté  $t_{\text{polymère+solvant}}$ , du solvant seul puis de la solution de polymère entre les 2 marques C et D.

La viscosité spécifique du polymère est obtenue par le rapport des mesures des temps d'écoulement du solvant et d'une solution de polymère [1]:

$$\eta_{sp} = \frac{t_{\text{polymère+solvant}} - t_{\text{solvant}}}{t_{\text{solvant}}}$$

Ainsi, à chaque solution de polymère, correspond une concentration et une viscosité spécifique.

La viscosité intrinsèque notée  $[\eta]$  s'exprime par la relation de Huggings:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C$$

Si on représente graphiquement le rapport de la viscosité spécifique sur la concentration, en fonction de la concentration pour chaque solution de polymère, on obtiendra une droite dont l'ordonnée à l'origine donne la viscosité intrinsèque, que l'on exprime de la façon suivante:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{spécifique}}}{C}$$

Expérimentalement, la viscosité intrinsèque apparaît dépendante de la masse molaire en nombre  $M_n$ , par la relation de Mark-Houwink-Sakurada [1]:

$$[\eta] = KM_n^a$$

où  $M_n$  est la masse molaire moyenne du polymère,  $K$  et  $a$  sont des constantes caractéristiques du couple polymère-solvant à une température donnée. Les valeurs de  $K$  et  $a$  pour les couples polymère-solvant sont tabulées dans le "Polymer Handbook".

La viscosimétrie intrinsèque permet de déterminer la masse molaire  $M_n$  avec une précision d'environ 20 %.

Les mesures de viscosité intrinsèques des polysulfones sulfonés sont réalisées à 25°C dans le diméthylformamide (DMF). La concentration maximale des solutions de polysulfone est de 8 g.l<sup>-1</sup>. Les polyélectrolytes en solution ont tendance à former des liaisons hydrogène, les chaînes s'agrègent entre elles.

Pour éviter ce phénomène, un sel fondu est ajouté dans les solutions de polymère de manière à fixer la force ionique et écranter la dissociation du polyélectrolyte, ceci quelle que soit la concentration en polyélectrolyte. Le sel utilisé est le NaI à la concentration de 0,1 M dans le DMF.

### I.4 CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STÉRIQUE (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique nous permet de mesurer les masses moyennes en nombre  $M_n$ , et en masse  $M_w$ , des polymères, ainsi que l'indice de polymolécularité, qui caractérise la dispersion des masses autour de leur masse moyenne.

La chromatographie d'exclusion stérique est une technique qui sépare les chaînes polymères en solution diluée selon les valeurs décroissantes de leur volume hydrodynamique. Le volume hydrodynamique est le volume qu'occupe la molécule dans le solvant. Il est proportionnel à sa masse molaire [1].

Pour séparer les différentes molécules, la solution de polymère est éluée dans une colonne contenant un milieu poreux. Ce milieu est constitué de billes poreuses dont le diamètre des pores varie de 4 à 500 nm.

Les molécules de polymère en solution sont en équilibre par diffusion entre l'extérieur et l'intérieur des billes poreuses. Les petites molécules ont accès à la majorité du volume de la bille tandis que

les grosses molécules n'ont accès qu'à une petite fraction du volume de la bille. Les très grosses molécules sont totalement exclues des billes. Les molécules les plus grosses se trouvant hors des pores, seront éluées le plus rapidement. Les molécules de plus faibles tailles pouvant s'introduire dans les pores, leur distance moyenne parcourue sera donc plus importante et par conséquent elles sortiront de la colonne en dernier.

Le système chromatographique est tout d'abord étalonné avec des solutions de polystyrènes standards de masses  $M_n$  et  $M_w$  connues avec précision, et de distributions très étroites, dans le tétrahydrofurane (THF), solvant commun à de nombreux polymères.

Pour cela, un volume précis d'une solution de polystyrène dans le THF est injecté dans la colonne. L'injection de la solution correspond au temps  $t=0$ . La solution se trouve alors entraînée par le solvant THF qui circule en continu dans la colonne grâce à une pompe de type Waters 590, à un débit de  $1,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A mesure de leur sortie de la colonne, le réfractomètre différentiel Waters 410 détecte le volume  $V_i$  qu'occupe une molécule de polystyrène  $i$  pour le temps de rétention  $t_i$  associé.

L'enregistreur Waters 745B trace une courbe représentant la somme des volumes  $V_i$  des molécules en fonction de leur temps de rétention.

On peut alors établir une courbe d'étalonnage, qui relie les masses des polystyrènes au temps de rétention.

La solution du polymère à étudier est ensuite injectée dans la colonne.

Les masses mesurées  $M_n$  et  $M_w$  du polymère s'expriment en équivalent polystyrène.

### I.5 CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry) s'utilise pour l'étude de la structure et du comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis à un cycle thermique. Elle permet de connaître les températures de transition, fusion et cristallisation, la chaleur spécifique, le taux de cristallinité des polymères et leur conductibilité thermique. Le principe consiste en l'analyse des différences enthalpiques enregistrées entre un échantillon et une référence inerte qui subissent le même traitement thermique.

La figure 6 présente le dispositif expérimental. Il s'agit d'un four, dans lequel on installe 2 capsules: une contient l'échantillon à étudier et l'autre, vide, sert de référence.

Les capsules sont soumises à un programme contrôlé de température en fonction du temps. Un thermocouple, situé en dessous de chaque capsule, est relié à un ordinateur. Le système mesure la différence  $\Delta T$  entre la température de l'échantillon  $T_E$  et celle de la référence  $T_R$ , et les convertit en flux de chaleur.

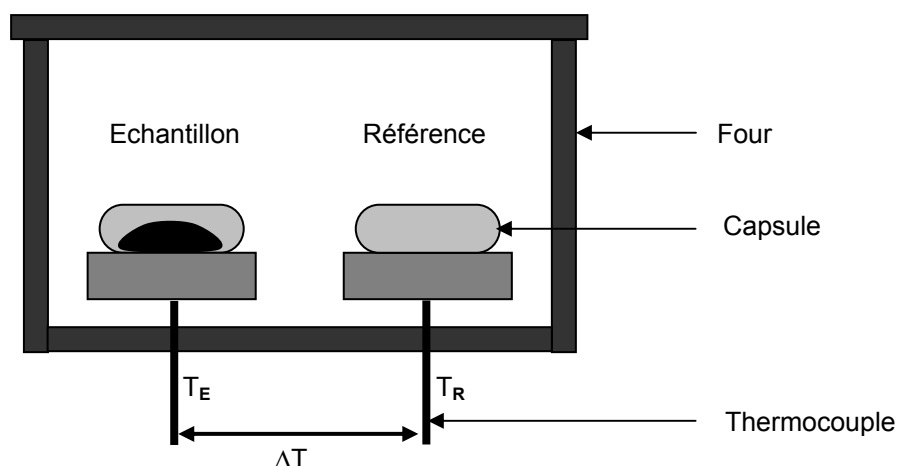


Figure 6: Schéma simplifié du dispositif de la DSC

Classiquement, la température du four est élevée ou abaissée linéairement. En DSC modulée, une oscillation sinusoïdale de la température est superposée à la rampe de température conventionnelle.

Le flux de chaleur est représenté mathématiquement par l'équation suivante:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \left( \frac{dT}{dt} \right) + f(t, T)$$

avec  $\frac{dQ}{dt}$  le flux de chaleur massique,  $\frac{dT}{dt}$  la vitesse de montée en température,  $C_p$  la chaleur spécifique de l'échantillon et  $t$  le temps. La fonction  $f(t, T)$  est dépendante du temps et de la température, elle régit la réponse cinétique des transitions chimiques ou physiques observées.

Cette équation montre que le flux de chaleur total est séparé en deux composantes : l'une dépend de la vitesse de chauffe  $C_p(dT/dt)$  tandis que l'autre ne dépend que de la température absolue  $f(t, T)$ . Autrement dit, la composante de la chaleur spécifique suit directement la vitesse de chauffe modulée alors que la composante cinétique ne la suit pas. La DSC modulée mesure le flux de chaleur total et le sépare en ces deux composantes. Ainsi, la résolution et la sensibilité se trouvent augmentées, ce qui permet d'observer des transitions de faible énergie.

Les appareils utilisés sont une DSC Modulée 2920 CE de TA Instruments et une DSC 7 de Perkin Elmer. L'échantillon, de masse environ 2 mg, est placé dans une capsule en aluminium sertie et non hermétique. Les capsules ne sont pas hermétiques pour que les gaz éventuellement dégagés lors du chauffage puissent s'échapper. En utilisant des capsules hermétiques, la mesure est plus précise car la masse de l'échantillon est constante, mais on s'expose à des risques d'explosion qui pourraient endommager l'appareil. Nos échantillons sont étudiés avec une vitesse de chauffe de  $5^\circ\text{C}.\text{mn}^{-1}$ . C'est la vitesse optimale pour que les essais soient rapides, tout en assurant une bonne résolution des transitions vitreuses. Les paramètres de modulation sont  $\pm 1^\circ\text{C}$  pour l'amplitude et 60 secondes pour la période. Ces valeurs ont été déterminées après plusieurs tests de façon à avoir la meilleure résolution des transitions vitreuses. Les analyses de DSC ont été réalisées sur

des échantillons tels que fournis par Solvay et Sumitomo Chemical. Elles ont également été effectuées sur des échantillons ayant été soumis à une histoire thermomécanique, de manière à établir un état initial identique pour tous les échantillons:

- L'échantillon est chauffé jusqu'à sa fusion complète, ce qui a pour effet de désordonner les chaînes polymères.
- L'échantillon est ensuite refroidit très rapidement par une trempe dans l'azote liquide, pour empêcher une éventuelle recristallisation.
- L'échantillon est soumis à une rampe de température de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$ .

### I.6 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet l'analyse quantitative de la variation de masse en fonction du temps et de la température. Le principe est de peser en continu un échantillon soumis à une rampe de température.

Cette caractérisation peut fournir des informations sur les aspects cinétiques des réactions chimiques, les mécanismes de dégradation et les compositions chimiques d'un composé.

En effet, la perte de masse est reliée à l'évaporation ou à la destruction des liaisons chimiques, qui donnent lieu à des dégagements de produits volatils (eau, solvants).

Les expériences ont été réalisées sur l'appareil STA 409 de Netzsch. Deux creusets en alumine sont installés sur des supports en forme de tige, qui sont reliés à une thermobalance. Un des creusets est vide et sert de référence tandis que l'autre creuset contient l'échantillon d'environ 20 mg. Les expériences sont menées sous balayage d'air.

La température de dégradation des polysulfones est déterminée dans les conditions suivantes: La température est stabilisée à  $20^{\circ}\text{C}$  pendant 5 minutes puis la montée en température est de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de la température ambiante jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$ . La température de dégradation est la température à laquelle la courbe de perte de masse commence à décroître.

Ces résultats doivent être interprétés avec prudence car plus la montée de température est rapide, plus la température de dégradation sera décalée vers des températures supérieures. En effet, la température dans l'échantillon n'a pas le temps de se stabiliser. On peut donc croire que sa résistance thermique est augmentée. Néanmoins, en adoptant toujours le même protocole, nous pouvons comparer les échantillons entre eux.

Les cinétiques d'évaporation des plastifiants ont également été déterminées par analyse thermogravimétrique. Des essais sont effectués à  $70$  et  $200^{\circ}\text{C}$ . L'échantillon de plastifiant est chauffé rapidement de la température ambiante jusqu'à la température de l'essai. La perte de masse est mesurée en fonction du temps, la température étant constante pendant la durée de l'essai.

### I.7 ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE (DMA)

L'analyse dynamique mécanique ou spectrométrie mécanique permet de déterminer les propriétés viscoélastiques des matériaux.

Le principe consiste à soumettre un échantillon à une déformation harmonique en traction et à mesurer sa réponse. La déformation imposée  $\varepsilon^*$  est sinusoïdale en fonction du temps  $t$ , d'amplitude  $\varepsilon_0$  et de fréquence  $\omega$ .

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(i\omega t)$$

Les sollicitations sont d'amplitudes  $\varepsilon_0$  faibles, c'est à dire telles que la contrainte  $\sigma^*$  correspondant à la déformation  $\varepsilon^*$  soit une fonction linéaire de la déformation.

Les polymères sont des matériaux avec un comportement qui n'est ni parfaitement élastique ni parfaitement visqueux. En conséquence, si l'on impose une déformation harmonique sinusoïdale, la réponse de l'échantillon à cette déformation sera déphasée d'un angle  $\phi$  par rapport à la déformation. Elle s'exprimera, en fonction d'une amplitude  $\varepsilon_0$ , sous la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(i\omega t - \phi)$$

On définit alors deux grandeurs :  $E'$  et  $E''$  qui représentent respectivement le module élastique en traction, et le module de perte en traction.  $E'$  est en phase avec la déformation, tandis que  $E''$  est en déphasage avec celle-ci. Habituellement, dans un test de déformation harmonique, on introduit une grandeur complexe  $E^*(\omega)$ , qui est une fonction algébrique de la fréquence appelée module de rigidité complexe, et qui s'écrit :

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$$

$$\text{avec } E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \phi \quad \text{et} \quad E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \phi$$

Le coefficient de frottement intérieur  $\tan \phi$  est défini par le rapport des modules  $E'$  et  $E''$ .  $\tan \phi$  représente la proportion d'énergie dissipée sous forme de chaleur dans un échantillon par rapport à l'énergie élastique mise en jeu au cours du cycle.

Les variations du module complexe  $E^*(\omega)$  et de  $\tan \phi$ , en fonction de la température font apparaître les relaxations des chaînes moléculaires. La chute brutale de  $\tan \phi$  est la manifestation mécanique dynamique de la transition vitreuse du matériau.

En pratique, l'échantillon, de forme parallélépipédique est installé entre 2 mors, dont l'un est fixe et l'autre est mobile. Le mors mobile impose la déformation par des sollicitations en traction. La force de traction  $F$  nécessaire pour appliquer la déformation fixée est mesurée par un capteur relié au mors fixe.

Le module dynamique  $E^*(\omega)$  est calculé par l'expression suivante,  $S$  étant la section de l'échantillon:

$$E^*(\omega) = \frac{F}{S \varepsilon^*}$$

Le spectromètre mécanique utilisé, DMA de TA Instruments, utilise des fréquences comprises entre  $10^{-5}$  Hz et 5 Hz sur un domaine de température de  $-170^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$ .

Il est possible de travailler en contrainte imposée ou en déformation imposée. Nous avons réalisé les mesures en déformation imposée sur des membranes extrudées en filière plate de largeur  $l$  égale à 16 mm et d'épaisseur  $e$  800  $\mu\text{m}$ . La longueur  $L$  des échantillons est égale à 20 mm.

### I.8 MESURE DE CONDUCTIVITE

La spectroscopie d'impédance est une généralisation de la mesure de la résistance électrique par la loi d'Ohm. L'impédance  $Z$  permet de caractériser un circuit électrique par l'expression:

$$Z = \frac{U}{I}$$

$U$  étant la tension et  $I$  l'intensité du courant électrique. Les mesures d'impédance sont réalisées dans une cellule électrochimique, constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte.

Le principe consiste à appliquer une tension sinusoïdale de faible amplitude, c'est à dire de quelques millivolts à une cellule électrochimique, autour de sa tension d'équilibre afin de rester dans un domaine de linéarité de la réponse. Pour un système linéaire, une sollicitation à la fréquence  $\omega$  donne une réponse à cette même fréquence et seulement à cette fréquence. Il n'y a donc pas apparition d'harmoniques. La réponse que nous mesurons est une réponse en courant. L'amplitude du courant ainsi que le déphasage  $\varphi$  permettent de remonter aux composantes réelles et imaginaires de l'impédance selon les expressions suivantes [2] :

$$Z = Z_R + iZ_I$$

$$U = U_0 e^{i\omega t}$$

$$I = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \quad \text{d'où} \quad Z = \frac{U_0}{I_0} e^{-i\varphi}$$

Nous pouvons alors tracer l'impédance du système dans le plan de Nyquist, c'est-à-dire la partie réelle de l'impédance en abscisse et l'opposé de la partie imaginaire en ordonnée.

La figure 7 présente le diagramme d'impédance complexe dans le plan de Nyquist pour le cas idéal: les électrodes sont bloquantes, c'est à dire qu'elles ne sont pas conductrices ioniques,



l'électrolyte est parfaitement homogène et relativement peu conducteur, le contact entre les électrodes et l'électrolyte est parfait.

Vis-à-vis d'une faible sollicitation sinusoïdale, une cellule électrochimique s'assimile à un circuit électrique équivalent, représenté à droite sur la figure 7. Dans ce circuit équivalent, les électrodes sont assimilées à des capacités et l'électrolyte à une résistance et une capacité en parallèle.

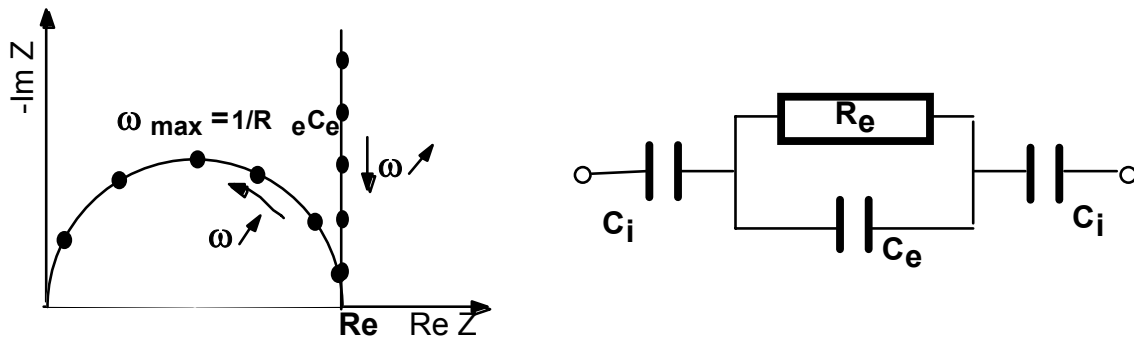


Figure 7 : Représentation complexe d'une cellule électrochimique idéale à électrodes bloquantes et circuit équivalent [2]

L'impédance due à l'électrolyte est donnée par l'expression suivante:

$$Z(p) = \frac{R_e}{1 + pR_e C_e}$$

$R_e$  est la résistance de l'électrolyte et  $C_e$  peut être attribuée à la relaxation des espèces présentes dans l'électrolyte.

Dans le diagramme d'impédance complexe dans le plan de Nyquist, la courbe idéale se traduit par un demi-cercle. Le demi-cercle est représentatif des propriétés de l'électrolyte :  $R_e$  est sa résistance et  $C_e$  peut être attribuée à la polarisation des électrodes ou à la relaxation des espèces présentes dans l'électrolyte. L'intersection du demi-cercle avec l'axe des réels donne  $R_e$ .

Les électrolytes testées dans ce mémoire sont trop conducteurs, le diagramme d'impédance complexe dans le plan de Nyquist ne représente pas un demi-cercle, mais seulement le début du demi-cercle puis une partie verticale caractéristique du caractère bloquant des électrodes. Le diagramme d'impédance est corrigé des effets des électrodes, la courbe obtenue est alors un demi-cercle. Son intersection avec l'axe des réels donne  $R_e$ , la résistance de l'électrolyte.

A partir de  $R_e$ , la conductivité de l'électrolyte  $\sigma_e$  est donnée par l'expression:

$$\sigma_e = \frac{e}{R_e \cdot S}$$

$e$  et  $S$  étant respectivement l'épaisseur du film électrolyte et la surface de contact avec les électrodes.

## **Chapitre II : Techniques expérimentales**

---

Les mesures sont effectuées avec un impédancemètre Hewlett Packard 4192A, dans la gamme 5Hz - 13MHz. Les électrodes utilisées sont des disques en or et la cellule est placée dans une atmosphère contrôlée en humidité à 98% et en température à 20°C. La précision des mesures est de l'ordre de 20% et dépend de la surface réellement en contact avec les électrodes [2].

## II. PRÉPARATION DES MÉLANGES

---

Les mélanges de polymère sulfoné et de plastifiant, avec ou sans charge, ainsi que les mélanges de polymères commerciaux et de charge sont préparés à l'aide d'un mélangeur interne à rotors contrarotatifs.

### II.1 DESCRIPTION DU RHEOMIX 600

Le mélangeur Rheomix 600 (HAAKE) est constitué d'une chambre de 70 cm<sup>3</sup> et de rotors contrarotatifs de diamètre 25 mm. La vue en coupe du malaxeur est présentée sur la figure 8. La chambre, représentée en rouge, est surmontée d'une trémie par laquelle on effectue le remplissage. Les produits à mélanger sont introduits dans la chambre à l'aide d'un piston. La température peut être réglée de la température ambiante jusqu'à 450°C.

Les rotors sont mis en mouvement par un arbre relié à un moteur. La vitesse de rotation des rotors est variable de 1 à 150 tr.min<sup>-1</sup>, sachant que la vitesse de l'un des rotors vaut les 2/3 de l'autre. Un capteur de force mesure le couple engendré par la résistance des produits à mélanger. Le couple peut atteindre 160 N.m au maximum avec cette configuration de rotors.

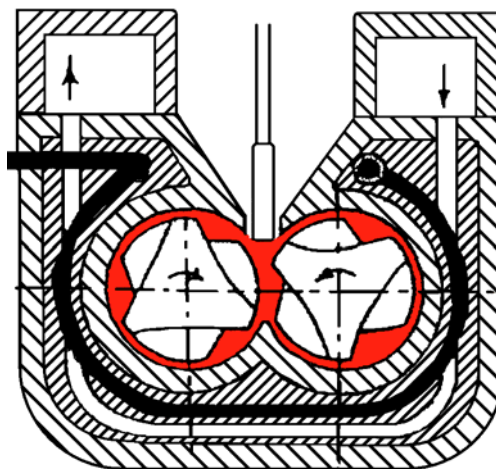


Figure 8 : Vue en coupe du Rheomix 600

Pour réaliser les mélanges de polymère sulfoné ou non, de plastifiant et/ou de charge, on procède de la façon suivante:

Le polymère sulfoné est broyé manuellement dans un mortier puis tamisé. Plus la granulométrie est faible, plus la diffusion du plastifiant dans les grains de polymère sera rapide et meilleure sera l'homogénéité du mélange. Néanmoins, les opérations de broyage et tamisage sont longues. La taille des grains de polysulfone sulfoné de 300µm, est un compromis entre la durée des opérations de broyage et tamisage et la qualité du mélange obtenu.

Les quantités pesées de polymère et de plastifiant, éventuellement de charge, sont mélangées à l'aide d'une spatule dans un bécher puis ce mélange est introduit par la trémie dans le mélangeur, dont la température est stabilisée au préalable. Les rotors sont actionnés à une vitesse fixe

pendant une durée programmée. Le mélange obtenu est ensuite récupéré et conservé en étuve jusqu'à sa caractérisation.

### II.2 DETERMINATION DU TAUX DE CISAILLEMENT

Le gradient de cisaillement subi par le mélange est directement proportionnel à la vitesse de rotation des rotors du malaxeur. Ce paramètre influe sur la qualité du mélange, sachant que plus le cisaillement est élevé, meilleure sera la dispersion [3]. Toutefois, un cisaillement fort peut provoquer un échauffement du mélange, ce qu'il faut éviter si les produits mélangés sont thermosensibles.

Pour connaître les conditions de cisaillement lors de la préparation des mélanges, nous devons déterminer la relation entre la vitesse de rotation des rotors ( $N$ ) et le gradient de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ).

Pour cela, notre analyse se base sur les travaux de Bousmina [4], qui assimile chaque rotor du mélangeur à un rhéomètre à cylindres concentriques de type Couette. Cette analogie est représentée sur la figure 9, où  $R_e$  est le rayon extérieur ou rayon de la chambre du mélangeur et  $R_i$  le rayon intérieur ou rayon équivalent.

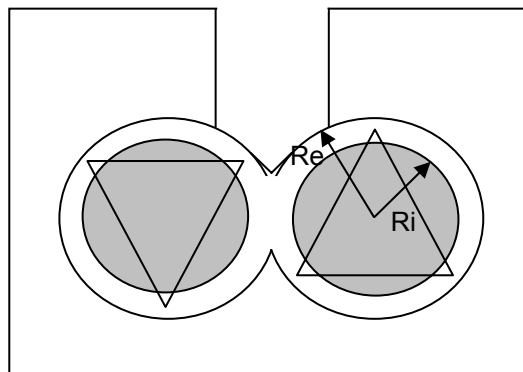


Figure 9: Représentation du mélangeur, rayons interne  $R_i$  et externe  $R_e$

De plus, l'étude de Bousmina [4] se base sur les hypothèses suivantes:

- l'écoulement est laminaire, stable et isotherme
- le fluide adhère à la paroi, autrement dit la vitesse du fluide est nulle à la paroi
- le fluide est incompressible

Nous verrons dans le chapitre III que ces hypothèses sont vérifiées pour les polysulfones commerciaux.

Quand l'entrefer est faible par rapport au rayon  $R_i$ , c'est à dire  $(R_e - R_i)/R_i \ll 1$ , on peut considérer que le fluide est cisailé de façon homogène dans la chambre. Le gradient de cisaillement moyen peut être assimilé au gradient de cisaillement évalué au rayon  $(R_e + R_i)/2$ .

Le gradient de cisaillement au rayon  $(R_e + R_i)/2$  est lié à la vitesse de rotation des rotors par l'expression:

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi N}{\ln(\beta)} \quad (1)$$

où  $\beta$  est égal au rapport  $Re/Ri$ . Cette expression est valable autant pour les fluides newtoniens que pour les fluides dont le comportement obéit à une loi de puissance  $\dot{\gamma} = M\eta^n$ , avec  $M$  la consistance du fluide et  $n$  son index de rhéofluidification.

Les rayons  $Re$  et  $Ri$  sont reliés entre eux par la relation:

$$R_i = \frac{R_e}{\left[ 1 + \frac{4\pi N}{n} \left( 2\pi M L R_e^2 * \frac{1+g^{n+1}}{\Gamma} \right)^{1/n} \right]^{n/2}}$$

Les paramètres  $Re$ ,  $L$  et  $g$  sont dépendant de la géométrie du mélangeur.  $Re$ , le rayon de la chambre du mélangeur est mesuré à 19,50 mm,  $L$  est la longueur de la chambre, mesurée à 48 mm.  $g$  est le rapport entre les vitesses de rotation des rotors, indiqué par le constructeur du Rheomix, il vaut 2/3.

Par ailleurs,  $n$ ,  $M$  et le couple  $\Gamma$  sont des variables associées à un fluide. L'index de rhéofluidification  $n$  et la consistance  $M$  sont inhérentes à un fluide rhéofluidifiant dont le comportement suit la loi de puissance.  $\Gamma$  est le couple engendré par la résistance du fluide à mélanger.

Pour calculer  $Ri$ , nous utilisons un fluide rhéofluidifiant connu, un polymère étalon dont l'index de rhéofluidification  $n$  est égal à 0,184 et la consistance  $M$  vaut 10 Pa.s. Les granulés de ce polymère sont introduits dans la chambre du mélangeur. En fixant la vitesse des rotors à  $N = 5$  tr.min<sup>-1</sup>, le couple  $\Gamma$  mesuré est égal à 50 N.m.

Avec ces valeurs, le calcul de  $Ri$  donne 17,84.

Nous vérifions maintenant que l'entrefer est faible par rapport au rayon  $Ri$ :

$$(Re-Ri)/Ri = 0,085 \ll 1$$

Il est donc justifié d'utiliser la relation (1)

Ensuite, l'évolution du gradient de cisaillement moyen en fonction de la vitesse de rotation des rotors peut être représenté graphiquement. Les résultats sont représentés sur la figure 10.

Comparativement aux gradients de cisaillement mis en jeu dans une extrudeuse, environ  $10^4$  s<sup>-1</sup>, les gradients sont ici très faibles. La vitesse maximale est 150 tr.min<sup>-1</sup>, ce qui signifie que les gradients de cisaillement les plus élevés seront de 165 s<sup>-1</sup>.

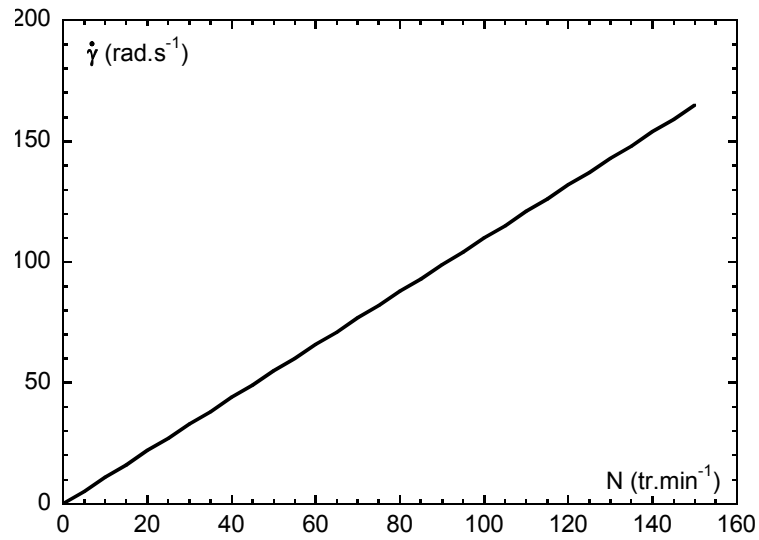


Figure 10: Taux de cisaillement en fonction de la vitesse de rotation des rotors

Pour la préparation de nos mélanges, les vitesses utilisées varient de 5 à 100  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ , ce qui représente des cisaillements de 4 à 120  $\text{s}^{-1}$ .

### **III. TECHNIQUES RHÉOMÉTRIQUES**

---

Les polysulfones commerciaux et les mélanges de polymère sulfoné et de plastifiant, avec ou sans charge, ainsi que les mélanges de polymères commerciaux et de charge sont caractérisés par rhéométrie rotative et capillaire.

#### **III.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS**

La rhéométrie capillaire ne nécessite pas de préparation des échantillons. Les grains de polymère préalablement étuvés sont introduits dans un réservoir où ils sont fondus.

Pour la rhéométrie rotative, généralement le produit est installé sur l'outil inférieur et il s'étale au contact de l'outil supérieur. Dans notre cas, pour que les échantillons coulent, il faudrait appliquer une force très importante pendant un temps long à une température élevée. Or, ces échantillons sont sensibles à la température, ils se dégradent ou le plastifiant s'évapore. Nous avons dû préparer des échantillons sous forme de pastille aux faces parallèles à l'extérieur du rhéomètre. Pour cela, les morceaux de polymère étuvé sont placés dans un moule constitué d'une plaque sur laquelle sont usinées des empreintes de 25 mm et d'une plaque lisse, fixées ensemble par des vis. Le moule est placé au four préchauffé à une température égale à  $T_g + 50^\circ\text{C}$ . Cette température est choisie de façon à ce que le matériau coule suffisamment, et pas trop élevée pour éviter la dégradation ou l'évaporation. Au fur et à mesure de la fusion du polymère, les vis sont serrées pour presser le polymère dans le moule jusqu'à ce que l'épaisseur des pastilles soit égale à 1mm. On laisse le moule au four encore une heure de façon à réduire les contraintes résiduelles provoquées par le pressage. Après refroidissement, les pastilles sont découpées puis limées sur les bords pour obtenir un tour sans défaut.

#### **III.2 RHEOMETRIE CAPILLAIRE**

Le premier type de rhéomètre employé est un rhéomètre capillaire, le Gottfert 1500, dont le schéma simplifié est présenté sur la figure 11. Dans cet appareil, l'échantillon est initialement contenu dans un réservoir maintenu à température constante dans lequel coulisse un piston. Il est ensuite forcé dans un capillaire, le mouvement du piston étant effectué à vitesse constante. C'est donc le débit volumique moyen qui est contrôlé, la pression étant mesurée par des capteurs en amont de la contraction. En connaissant la géométrie de la filière, on peut calculer la viscosité du fluide pour un gradient de cisaillement connu.

L'extrusion de joncs permet de déterminer la viscosité apparente de l'échantillon. Il est ensuite nécessaire d'effectuer des corrections sur les mesures réalisées afin de tenir compte des effets d'entrée et de sortie du tube, et également de la rhéofluidification du polymère. On peut ensuite déterminer la viscosité réelle du polymère étudié.

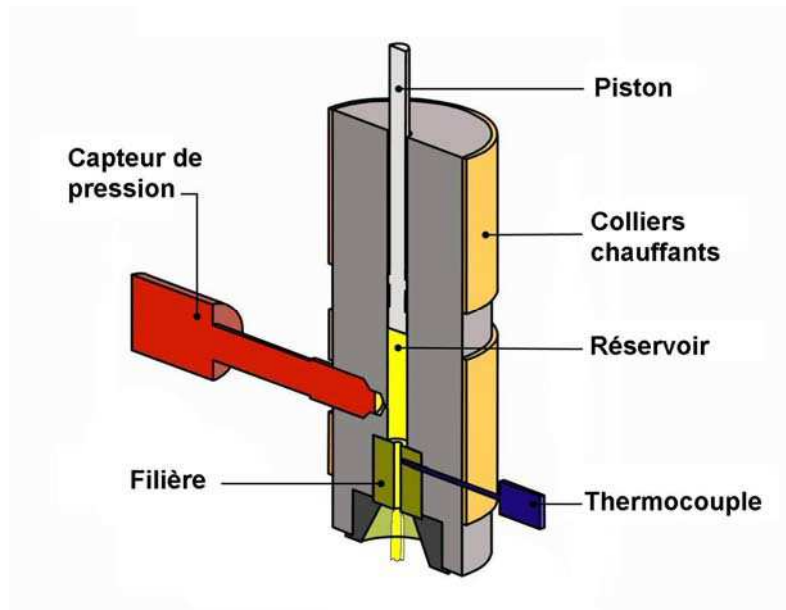


Figure 11: Schéma du rhéomètre capillaire

Dans le rhéomètre capillaire, le débit  $Q$  dans le réservoir cylindrique vaut [5] :

$$Q = \frac{\pi \cdot D_r^2}{4} \cdot V_p$$

avec  $D_r$  le diamètre du réservoir en mm et  $V_p$  la vitesse du piston en  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Le taux de cisaillement apparent  $\dot{\gamma}_a$  vaut [5] :

$$\dot{\gamma}_a = \frac{32 \cdot Q}{\pi \cdot d_f^3}$$

avec  $d_f$  le diamètre de la filière en mm

A l'aide de la différence de pression mesurée entre les extrémités du capillaire, on peut calculer la contrainte de cisaillement apparente à la paroi du capillaire  $\tau_a$ :

$$\Delta P = \frac{4 \cdot L_f \cdot \tau_a}{d_f}$$

avec  $\Delta P$  la perte de charge mesurée entre l'entrée et la sortie de la filière en bar,  $L_f$  étant la longueur de la filière en mm, et  $d_f$  le diamètre de la filière en mm

Ce qui permet de déterminer finalement la viscosité apparente  $\eta_a$ :

$$\eta_a = \frac{\tau_a}{\dot{\gamma}_a}$$



- **Correction de Couette-Bagley**

A l'intérieur de la filière, le profil de vitesse n'est pas établi immédiatement. Il faut donc effectuer une correction sur les effets d'entrée et de sortie. La correction de Couette-Bagley permet de déterminer la contrainte de cisaillement réelle qui tient compte de ces effets de sortie et d'entrée.

On utilise pour cela une filière courte, également appelée orifice mince, de même diamètre  $d_f$  que la filière longue utilisée pour effectuer les mesures de pressions. La longueur de l'orifice mince est négligeable, et en son sein, le profil de vitesse a à peine le temps de s'établir avant que la substance ne sorte du tube. Ainsi, on peut considérer que les mesures effectuées avec cet orifice mince ne prennent en compte que les effets de sortie et d'entrée de la filière longue de même diamètre.

En supposant que ces effets sont indépendants de la longueur du tube, il suffit donc de soustraire la différence de pression correspondant à l'écoulement à travers l'orifice mince à celle obtenue lors de l'écoulement à travers la filière longue pour déterminer la différence de pression nécessaire à l'écoulement dans la zone de profil de vitesse établi dans le capillaire long.

On a donc la contrainte de cisaillement réelle  $\tau_{réelle}$  qui vaut:

$$\tau_{réelle} = \frac{\Delta P_{filière} - \Delta P_{orifice}}{4 \cdot L_f / d_f}$$

avec  $\Delta P_{orifice}$  et  $\Delta P_{filière}$  les pertes de charge mesurées de part et d'autre de l'orifice mince et de la filière longue (en bar),  $L_f$  et  $D_f$ , les longueurs et diamètres de la filière longue en mm.

- **Correction de Rabinowitsch-Mooney**

Les échantillons étudiés sont des polymères, qui sont des fluides non newtoniens à caractère rhéofluidifiant. Pour tenir compte de ce comportement, on effectue la correction de Rabinowitsch-Mooney [10]. Pour cela, on représente les variations de  $\tau_{réelle}$  en fonction de  $\dot{\gamma}_a$ . La différenciation logarithmique de cette courbe permet de déterminer le gradient de cisaillement réel :

$$\dot{\gamma}_{réel} = \frac{\dot{\gamma}_a}{4} \left( 3 + \frac{d [\ln \dot{\gamma}_a]}{d [\ln \tau_{réel}]} \right)$$

On peut donc déterminer la valeur de la viscosité réelle  $\eta_{réelle}$ :

$$\eta_{réelle} = \frac{\tau_{réelle}}{\dot{\gamma}_{réel}}$$

La courbe d'évolution de la viscosité réelle en fonction du gradient de cisaillement réel peut alors être tracée.

### III.3 RHEOMETRIE ROTATIVE

Une autre technique expérimentale pour étudier le comportement d'un matériau sous un écoulement maîtrisé est la rhéométrie rotative. D'ailleurs, cette technique est la plus répandue car elle donne accès aux propriétés en écoulement ainsi qu'aux propriétés au repos du produit testé en dépendant du type de sollicitation employée. Dans les tests de rhéométrie rotative, le produit est inséré entre deux surfaces coaxiales, l'une fixe et l'autre animée d'un mouvement de rotation imposé par un couple ou une vitesse. Ce mouvement de rotation peut être simple ou harmonique. Avec un mouvement de rotation simple, on obtiendra les propriétés en écoulement. Un mouvement harmonique permettra d'obtenir les propriétés viscoélastiques du produit testé.

Pour les travaux présentés dans ce mémoire, nous considérons uniquement des essais où l'on impose une faible sollicitation harmonique. Par faible, on entend des sollicitations suffisamment petites pour que la contrainte soit une fonction linéaire de la déformation.

Les polymères sont des matériaux dont le comportement n'est ni parfaitement élastique ni parfaitement visqueux. En conséquence, si l'on impose une déformation harmonique sinusoïdale de fréquence  $\omega$  et d'amplitude,  $\gamma_0$ , qui peut être décrite par:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

La contrainte subie par l'échantillon  $\tau$ , sera déphasée d'un angle  $\theta$  par rapport à la déformation. Elle s'exprime, en fonction d'une amplitude  $\tau_0$ , sous la forme [5] :

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \theta)$$

On définit alors deux grandeurs :  $G'$  et  $G''$  qui représentent respectivement le module élastique, ou de conservation, et le module de perte, ou visqueux.  $G'$  est en phase avec la déformation, tandis que  $G''$  est en déphasage avec celle-ci. Habituellement, dans un test de cisaillement harmonique, on introduit une grandeur complexe  $G^*(\omega)$ , qui est une fonction algébrique de la fréquence  $\omega$ , appelée module de rigidité complexe, et qui s'écrit :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

Du module complexe on peut déduire un viscosité complexe,  $\eta^*$ , définie par

$$\eta^* = \frac{|G^*|}{\omega}$$

Pour les essais, nous avons utilisé un rhéomètre ARES de Rheometrics avec des outils en configuration plan-plan. C'est-à-dire que les deux outils sont des disques parallèles de même rayon  $R$  distants d'un entrefer de hauteur,  $h$ , qui correspond à l'épaisseur de l'échantillon. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 12:

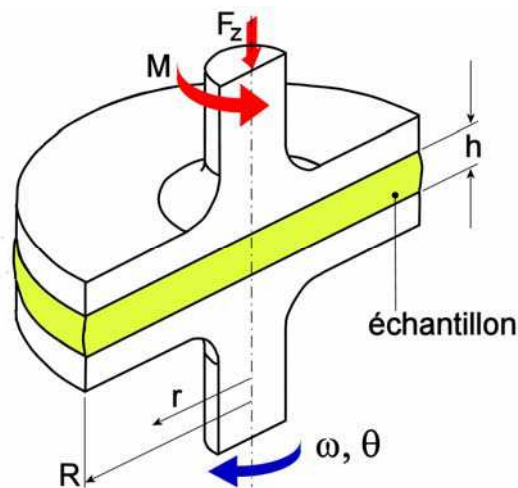


Figure 12: Schéma des outils du rhéomètre rotatif

Le mouvement de rotation est imposé à l'échantillon par l'outil inférieur relié à un moteur, imposant une rotation à vitesse contrôlée. Le couple transmis,  $M$ , est mesuré à l'aide d'une barre de torsion connectée à l'outil supérieur par un palier à air. Ceci permet de réduire considérablement les frottements parasites. Un capteur de force, permet de mesurer la force normale,  $F_z$ , de l'échantillon sur l'outil supérieur.

Avec les hypothèses suivantes :

- Le régime est établi, l'écoulement est laminaire et isotherme
- Les composantes radiales et axiales de la vitesse sont nulles.
- Le bord de l'échantillon est cylindrique
- Le fluide adhère aux outils

On peut relier les mesures expérimentales du couple,  $M$ , et de la vitesse de rotation,  $\omega$ , à la contrainte de cisaillement,  $\tau$ , et au gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$  respectivement par

$$\dot{\gamma} = \frac{r\omega}{h}$$

et

$$\tau = \frac{2rM}{\pi R^4} \left[ 3 + \frac{d \ln M}{d \ln \dot{\gamma}} \right]$$

De ces expressions, on observe que le cisaillement et la contrainte ne sont pas homogènes dans le volume de l'échantillon. Le cisaillement est nul sur l'axe de rotation et maximal sur les bords de l'échantillon.

Pour que l'échantillon soit à température constante, l'ensemble outils et échantillon est placé dans un four sous atmosphère contrôlée d'azote, qui permet de minimiser la dégradation thermique, ou d'air pour se rapprocher des conditions réelles de mise en forme des polymères.

Dans les travaux présentés dans ce mémoire, l'objectif de l'étude rhéométrique est de trouver les conditions de température et de gradients de cisaillement les plus favorables à l'extrusion des polymères. Pour cela, on a suivi le protocole expérimental suivant:

Tout d'abord, pour une température donnée, la zone dans laquelle le matériau a un comportement linéaire est déterminée en effectuant un balayage en déformation à une fréquence fixe. La gamme des déformations utilisées va de 0,1% à 100%. La fréquence, pour tous les essais, est fixée à 10 rad.s<sup>-1</sup>. La limite du régime linéaire est marquée par une forte chute du module élastique G'.

Quand le régime linéaire est déterminé, on peut étudier la réponse du matériau en fonction de la fréquence. Pour cela, des balayages en fréquence à température et déformation fixées ont été réalisés. La gamme de fréquences couverte est de 100 rad.s<sup>-1</sup> à 0,01 rad.s<sup>-1</sup>. Pour une meilleure précision des mesures, la gamme totale est divisée en deux balayages indépendants : un premier balayage pour les fréquences entre 100 et 1 rad.s<sup>-1</sup> avec une déformation de 1%, et un deuxième balayage pour les fréquences de 10 à 0,01 rad.s<sup>-1</sup> avec une déformation de 10%. Les mesures étant faites sur deux intervalles qui se chevauchent, leur reproductibilité est vérifiée.

La gamme de fréquences est limitée par le rhéomètre à 100 rad.s<sup>-1</sup>, mais on peut étendre la fenêtre expérimentale en faisant appel au principe de superposition temps-température. Ce principe consiste à admettre que tous les temps de relaxation du polymère sont affectés de la même manière par un changement de température [6]. Ce qui permet de créer une courbe maîtresse à une température de référence, T<sub>r</sub>, moyennant une translation des courbes obtenues à différentes températures T.

La translation est faite avec deux facteurs de décalage. Un facteur de translation vertical, b<sub>T</sub>, qui affecte les modules, et un facteur de translation, a<sub>T</sub>, qui affecte la fréquence, autrement dit les temps de relaxation.

b<sub>T</sub> est défini par  $b_T = \frac{T_r \rho_r}{T \rho}$  où  $\rho_r$  est la masse volumique de l'échantillon à la température de

référence et  $\rho$  est la masse volumique à la température T. Le facteur de décalage a<sub>T</sub> est trouvé empiriquement de façon à ce que la superposition soit la meilleure possible. En général, le facteur a<sub>T</sub> est très important par rapport à b<sub>T</sub> et une superposition satisfaisante est obtenue avec la seule utilisation de a<sub>T</sub>.

Pour des températures très supérieures de la transition vitreuse, l'évolution du facteur de translation varie exponentiellement en suivant la loi d'Arrhenius [5]. Cette loi est basée sur la théorie du saut d'une particule entre une barrière de potentiel d'énergie d'activation E<sub>a</sub>. Elle se traduit par la relation :

$$\log(aT) = \frac{-E_a}{RT}$$

Quand les chaînes macromoléculaires sont très compactes, la fraction de volume libre est faible, il faudra une énergie importante pour mouvoir les chaînes. Si la fraction de volume libre augmente, il faut moins d'énergie pour les bouger. A partir de ce raisonnement, William, Landel, et Ferry ont

donné une explication théorique à une expression empirique, trouvée auparavant, qui est valable pour un grand nombre de polymères pour des températures comprises entre la température de transition vitreuse  $T_g$  et  $T_g + 100$  [5]. Cette expression, appelée l'équation WLF s'exprime par:

$$\log(a_T) = \frac{c_1(T - T_r)}{c_2 + T - T_r}$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont deux constantes caractéristiques du polymère.

## IV. OBSERVATION: MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A BALAYAGE

---

La microscopie électronique à balayage est un moyen pour décrire de nombreux aspects des matériaux: leur topographie et si le microscope est équipé de diffusion de rayonnement X, leur composition chimique.

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique; balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur.

La figure 13 représente un schéma général du microscope électronique à balayage qui comporte deux parties distinctes: la colonne à gauche du schéma et l'écran cathodique à droite. Les électrons sont produits par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température puis extraits au niveau du "Wehnelt" qui a pour fonction, grâce au dessin de ses lignes de champ, de focaliser les électrons en un point ("cross over") qui sera l'équivalent d'une source lumineuse ponctuelle dans la suite [7].

Les électrons sont accélérés par la différence de potentiel entre le Wehnelt et une anode (diaphragme). Les tensions d'accélération, typiquement de 10 à 50 kV, fixent l'énergie des électrons qui forment un faisceau presque monocinétique. On sait que la trajectoire d'un électron en mouvement est déviée quand il traverse un champ électrique ( $F = -e.E$ ) ou magnétique ( $F = m.dv/dt = -ev \wedge B$ ). Dans le microscope électronique, on utilise un diaphragme placé à proximité du point de focalisation pour éliminer les électrons dont l'énergie n'a pas la valeur nominale ou qui divergent trop par rapport à l'axe du système. Le contrôle du balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de déflexion, alimentées par une source électrique délivrant un courant en dents de scie (déviations en x) et un courant en escalier (déviations en y): le faisceau se déplace donc sur la surface de l'échantillon suivant des lignes  $xx'$  qui se décalent parallèlement à elles-mêmes selon la direction y. La colonne du microscope est maintenue sous vide pour deux raisons: d'une part pour éviter l'oxydation de la source, d'autre part pour éviter le freinage et la déviation des électrons par collision avec les molécules d'air. L'introduction de l'échantillon se fait à travers un sas pour éviter de casser le vide dans la colonne.

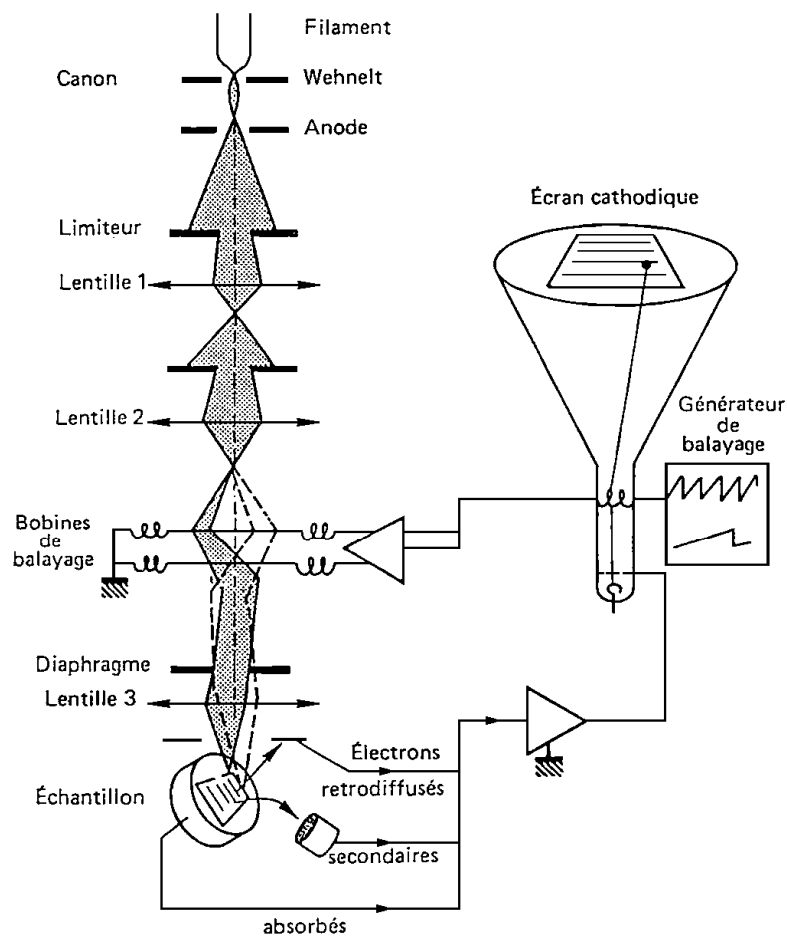
Les résultats de l'interaction des électrons d'énergie primaire notée  $E_p$  avec la matière conduit à une distribution d'électrons d'énergies différentes. Cette distribution se divise comme suit [7]:

- Les électrons rétrodiffusés, d'énergie comparable à celle des électrons incidents permettent d'observer la composition chimique des échantillons par contraste atomique.
- Les électrons secondaires, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, ont une énergie beaucoup plus faible. En mode secondaire, les images obtenues font apparaître la topographie de l'échantillon. La profondeur de pénétration des électrons dans l'échantillon est mise en évidence par une différence d'intensité lumineuse. Les zones les plus claires sont des objets plus proches de l'observateur, les plus sombres sont à la surface du porte-échantillon.

- Les électrons Auger, de très faible énergie, ne pouvant être étudiés que dans des conditions d'ultra-vide, permettent l'analyse de surface.

Le microscope utilisé, le Jeol 840 ALGS possède 3 détecteurs : un pour les électrons secondaires, un pour les électrons rétro-diffusés et un pour les photons de rayonnement X, qui permet l'identification des éléments chimiques de l'échantillon.

Les matériaux observés sont les mélanges de polymères commerciaux et des charges conductrices et les mélanges de polymères sulfonés plastifiés et chargés.



SCHEMA DE PRINCIPE DU M.E.B.

Figure 13: Représentation schématique d'un MEB [8]

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: M.Fontanille, Y.Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, 2002
- [2]: M.Maréchal, Polyélectrolytes pour piles à combustible : outils et méthodes de caractérisation, thèse INPG, 2004
- [3]: H.R.Dennis, D.L.Hunter, D.Chang, S.Kim, J.L.White, J.W.Cho, D.R.Paul, Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organo-clay-based composites, Polymer, 2001, 42, pp.9513-9522
- [4]: M.Bousmina, A.Ait-Kadi, J.B.Faisant, Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data, Journal of Rheology, 1999, 43, pp.415-433
- [5]: C.W.Macosko, Rheology, Principles, measurements and applications, Wiley VCH, 1994
- [6]: J.Ferry, Polymeric fluids, New York: Wiley, 1970
- [7]: C.Le Gressus, Microscopie électronique à balayage, Les Techniques de l'Ingénieur
- [8]: <http://www.ujf-grenoble.fr/PHY/UFR/html/experimentation/diaporama/Meb/principe.html>





**CHAPITRE III :  
VOIE 1, SULFONATION POST-EXTRUSION**



### INTRODUCTION

---

L'objet de ce chapitre est d'étudier la faisabilité de la première voie d'obtention des membranes pour piles à combustible. Il s'agit d'extruder un polymère sous forme de film qui sera ensuite sulfoné. L'avantage est que le risque de dégradation par perte de la fonction sulfonique par dégradation thermique est supprimé puisque la sulfonation intervient après l'opération d'extrusion. Cette solution est tout à fait innovante: la sulfonation de films n'a jamais été étudiée.

Une première possibilité est d'utiliser un polymère commercial, disponible immédiatement et de coût faible. Plusieurs polysulfones ont été sélectionnés parmi les polymères commerciaux selon des critères de tenue en température, de résistance mécanique et aux produits chimiques, de façon à répondre au fonctionnement en pile à combustible. Leur capacité à être mis en forme est également primordiale puisque les membranes devront être fabriquées par extrusion pour réduire les coûts de production. Ces polymères ont été caractérisés afin de connaître leur comportement sur une large gamme de température et de cisaillement. Nous comparons leurs propriétés physico-chimiques et rhéométriques afin de sélectionner les mieux adaptés à la mise en œuvre par extrusion.

Une deuxième possibilité est d'extruder des macromonomères de polyélectrolytes post-réticulables. De plus faible masse que les polymères commerciaux, donc de viscosité beaucoup plus faible, ils pourront être extrudés à plus basse température. La post-réticulation à l'issue de l'extrusion leur permettra d'avoir des propriétés de résistance mécanique similaires aux polymères commerciaux. Ces macromonomères, extrudés sous forme de film, seront ensuite sulfonés pour leur conférer les propriétés de conduction protonique. Ces nouveaux matériaux sont synthétisés par le Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques, à Vernaison. Comme pour les polymères commerciaux, ces macromonomères ont été caractérisés sur les aspects physico-chimique et rhéométrique.

Nous présentons dans la première partie la caractérisation des polymères commerciaux et leurs conditions d'extrusion. L'étude de la sulfonation des films extrudés est également décrite, ainsi que les résultats électrochimiques des membranes obtenues par cette voie.

Le deuxième partie concerne l'étude des nouveaux matériaux synthétisés, les macromonomères post-réticulables. Après avoir présenté leurs caractérisations physico-chimiques et rhéométriques, nous concluons sur leur capacité à être extrudés.

## I ÉTUDE DES POLYMÈRES COMMERCIAUX

Dans le paragraphe I.3, les polymères commerciaux subiront des contraintes thermomécaniques comme pendant l'extrusion, ils seront sulfonés, mélangés à une charge acide, etc. Ces traitements sont susceptibles de modifier leur structure. Une caractérisation des polysulfones commerciaux avant ces traitements nous permettra de mettre en évidence une éventuelle modification, en terme de transition vitreuse, de stabilité thermique et de masses molaires.

### I.1 PRESENTATION DES PRODUITS UTILISES

Les polysulfones sont une famille de polymères thermoplastiques, transparents, rigides et durs. Ils contiennent des groupes sulfones et des groupements benzéniques dans la chaîne principale. Ces groupements dont la structure chimique est rappelée dans le tableau 2 confèrent une rigidité à la chaîne polymère supérieure à celle de la plupart des thermoplastiques. Ils sont également parmi les polymères les plus résistants en température. Ils ont l'avantage d'être flexibles, ce qui renforce leurs propriétés mécaniques.


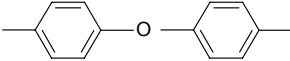
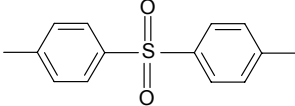
Nom	Formule chimique
groupement aromatique (benzénique)	
éther aromatique	
diphénylsulfone	
groupe sulfone	-SO <sub>2</sub> -

Tableau 2: Nom et formule des principaux groupements chimiques cités

Nous nous intéresserons aux trois polysulfones les plus courants. Le terme générique "polysulfone" regroupe en fait le polysulfone lui-même, le polyéthersulfone, le polyphénylsulfone, appelé aussi polyarylsulfone et d'autres polymères non commercialisés. Les structures chimiques et les principales propriétés des trois polysulfones cités précédemment sont présentées ci-dessous :

- **Le polysulfone (noté PSU)**

Il est amorphe, rigide, résistant aux chocs, peu sensible au fluage jusqu'à sa température de transition vitreuse égale à 190°C. Il est utilisable en continu jusqu'à 150°C.

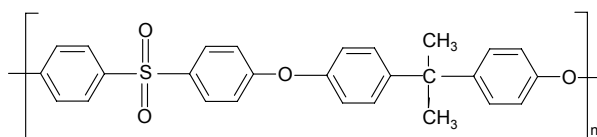


Figure 14: Formule chimique du polysulfone

- **Le polyéthersulfone (PESU)**

Le polyéthersulfone, plus résistant à l'oxydation que le polysulfone présente des caractéristiques similaires avec une transition vitreuse de 225°C. Il est utilisable en continu jusqu'à 175°C.

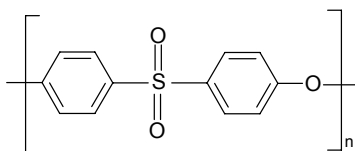


Figure 15: Formule chimique du polyéthersulfone

- **Le polyphénylsulfone (PPSU)**

Le polyphénylsulfone, plus résistant à l'oxydation et au choc que le polysulfone, présente des propriétés similaires mais avec une transition vitreuse à 220°C, d'où une tenue en température à 180°C en continu.

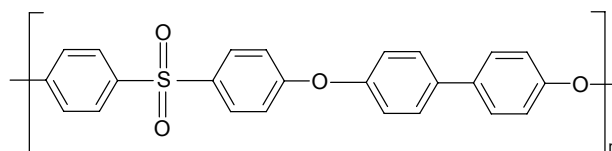


Figure 16: Formule chimique du polyphénylsulfone

Lors de la synthèse des polymères, le choix des groupements chimiques et leur proportion dans la chaîne conditionnent les propriétés finales. Il s'agit de trouver un compromis entre la stabilité thermique, les propriétés mécaniques d'une part et la processabilité d'autre part.

- **Résistance thermique supérieure à 120°C**

Les polysulfones contiennent des éthers aromatiques dont la structure est rappelée dans le tableau 2, ce qui leur confère une stabilité thermique remarquable. La tenue en température vient également du fait que les liaisons chimiques du groupe diphenylsulfone sont fortes. Ces liaisons fortes sont dues au niveau de résonance élevé des électrons. Sous l'effet de la résonance, les atomes qui composent le groupe diphenylsulfone sont fixés dans une configuration spatiale stable et rigide. De ce fait, une quantité importante d'énergie apportée sous forme de chaleur ou de radiation peut être dissipée sans qu'il n'y ait des coupures de chaînes. Pour renforcer cette stabilité

thermique, l'élément diphénylesulfone doit être lié avec d'autres groupes qui résistent à la chaleur. La fonction éther et dans une moindre mesure, la fonction isopropyle jouent ce rôle [1].

- **Résistance mécanique**

Les polysulfones sont résistants au choc et au frottement, ils sont parmi les thermoplastiques les plus rigides. Les éthers aromatiques sont responsables de cette dureté. Les fonctions éther et isopropyle liées au diphénylesulfone apportent aussi une certaine flexibilité au squelette du polymère. Cette flexibilité a pour effet d'augmenter encore leur résistance aux chocs et de leur donner des propriétés d'élongation [1].

- **Stabilité chimique et électrochimique**

Les polysulfones sont stables en milieu acide, basique et oxydant. Ils sont insolubles dans de nombreux solvants organiques. La stabilité chimique des polysulfones est due à la présence des éthers aromatiques. Pour renforcer cette stabilité, l'élément diphénylesulfone doit être lié avec d'autres groupes qui résistent à l'hydrolyse, c'est le cas des fonctions éthers et dans une moindre mesure, des fonctions isopropyles. Par ailleurs, les effets électroniques du groupement sulfone et des cycles benzéniques donnent au polymère une bonne résistance à l'oxydation puisqu'il ne peut céder que difficilement des électrons à un oxydant [1].

- **Extrudable**

Les polysulfones sont extrudables et certains grades sont spécialement conçus pour l'extrusion de films, selon les fabricants.

- **Non toxique et recyclable**

Les polysulfones ne contiennent que des éléments chimiques inertes, ils sont agréés pour le contact avec les produits alimentaires. Lors de la mise en forme, ils ne dégagent pas de gaz toxique. Comme tous les thermoplastiques, ils sont recyclables.

Nous avons étudié deux grades de polysulfone : UDEL P3500 et UDEL P1700, un polyphénylesulfone : RADEL R5000, et un polyéthersulfone : SUMIKAEXCEL 5200P. Ces polysulfones commerciaux ont été caractérisés dans le but de sélectionner le mieux adapté à la mise en forme par extrusion.

Leurs principales propriétés mécaniques et thermiques sont rassemblées dans le tableau 3.

Ces polymères sont comparables en terme de propriétés mécaniques : leur taux d'élongation à la rupture (environ de 100%), leur force de flexion (environ 100MPa) sont proches. Ils diffèrent par leur température de transition vitreuse.

Leurs propriétés rhéométriques ont été peu étudiées jusqu'à présent, les seules études, partielles, ont été effectuées par les fabricants. Pour les UDEL, nous connaissons leur indice de fluidité, et la viscosité réduite en solution pour le SUMIKAEXCEL.

Nom commercial	UDEL P1700	UDEL P3500	RADEL R5000	SUMIKA 5200P
Tg (°C)	190	190	220	225
Densité	1,24	1,24	1,29	1,37
Indice de fluidité (g/10min)	6,5 (343°C)	3,5 (343°C)		
Viscosité réduite (1% dans DMF)				0,52
Absorption d'eau (% en 24h)	0,30	0,30	0,54	0,43
Elongation à la rupture (%)	50-100	50-100	60-120	40-80
Force de flexion (MPa)	106,2	106,2	105	129

Tableau 3 : Quelques propriétés des polymères étudiés [documents Amoco, Sumitomo Chemical]

L'UDEL P1700 est recommandé pour le moulage par injection, l'UDEL P3500 est adapté à l'extrusion car sa masse molaire et sa viscosité sont plus élevées que pour l'UDEL P1700. Le RADEL R5000 est recommandé pour l'extrusion, selon le fabricant.

## I.2 MESURES PHYSICO-CHIMIQUES

### I.2.1 Etuvage avant mise en forme

Les polysulfones doivent être étuvés avant mise en forme [1,2]. Dans le cas contraire, nous avons observé des bulles et des traces blanchâtres sur des plaques réalisées par pressage à chaud. La température et le temps optimaux d'étuvage ont été déterminés par pesées successives des granulés de polymère placés dans une étuve. On peut voir dans le tableau 4 le protocole adopté pour tous les essais thermiques et rhéométriques. Après étuvage selon ces conditions, les polymères sont conservés à l'étuve à 100°C jusqu'à leur utilisation.

Quand les échantillons sont placés à température ambiante, ils absorbent l'eau rapidement. Leur reprise d'humidité au cours du temps a été mesurée par pesage à l'aide d'une balance précise à 0,1 mg. Par exemple, l'UDEL P1700 absorbe jusqu'à 0,7% en masse en 2 heures à l'ambiante.



Polymère	Température (°C)	Durée (heures)
UDEL P3500	135	24
UDEL P1700	130	24
RADEL R5000	150	24
SUMIKAEXCEL 5200P	160	24

Tableau 4: Procédure d'étuvage des polymères

### I.2.2 Transition vitreuse des polymères commerciaux

La température de transition vitreuse - Tg - d'un polymère amorphe conditionne la température de mise en œuvre et sa connaissance est donc nécessaire. En général, l'extrusion a lieu au-delà de  $T_g + 100^\circ\text{C}$ . Pour vérifier les températures de transition vitreuse indiquées par les fournisseurs, des expériences de calorimétrie sont réalisées au moyen d'une DSC modulée et d'une DSC classique. Chaque échantillon, préalablement étuvé selon les conditions décrites précédemment, a été encapsulé puis monté à  $5^\circ\text{C}$  par minute de  $20^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$ . A cette température tout l'échantillon est fondu.

L'influence de l'histoire thermo-mécanique de l'échantillon sur les résultats en DSC a également été analysée en comparant les résultats entre des échantillons :

- bruts, tels que fournis par l'industriel.
- ayant subi une histoire thermique: montée en température à  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $20^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$ , refroidissement à  $200^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à la température initiale du test de DSC, puis nouvelle montée en température jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  à  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ce traitement thermique permet de figer le désordre moléculaire du polymère.
- ayant subi une histoire mécanique, c'est à dire un certain nombre de cycles d'extrusions, susceptibles de modifier leur structure.

Quand la transition vitreuse n'est pas visible en utilisant une montée en température de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , nous avons mis en œuvre une montée en température à la vitesse de  $40^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , qui est celle couramment utilisée pour visualiser la transition vitreuse.

Les résultats de DSC modulée pour le polysulfone UDEL P3500 sont reportés sur la figure 17. Le flux de chaleur est enregistré en fonction de la température, à  $5^\circ\text{C}$  par minute sous air. La transition vitreuse se lit sur la courbe rouge, qui représente le flux de chaleur des transitions réversibles. La Tg est de  $185^\circ\text{C}$  pour l'échantillon brut, au lieu de  $190^\circ\text{C}$  annoncé par le fabricant. La transition est très nette et étroite, elle s'étend sur seulement  $5^\circ\text{C}$ , ce qui représente une polymolécularité faible. En effet, une transition large signifierait une importante dispersité dans la longueur des chaînes. En même temps, quand l'indice de polymolécularité est élevé, la rhéofluidification est plus prononcée, car les chaînes courtes peuvent jouer le rôle de plastifiant.

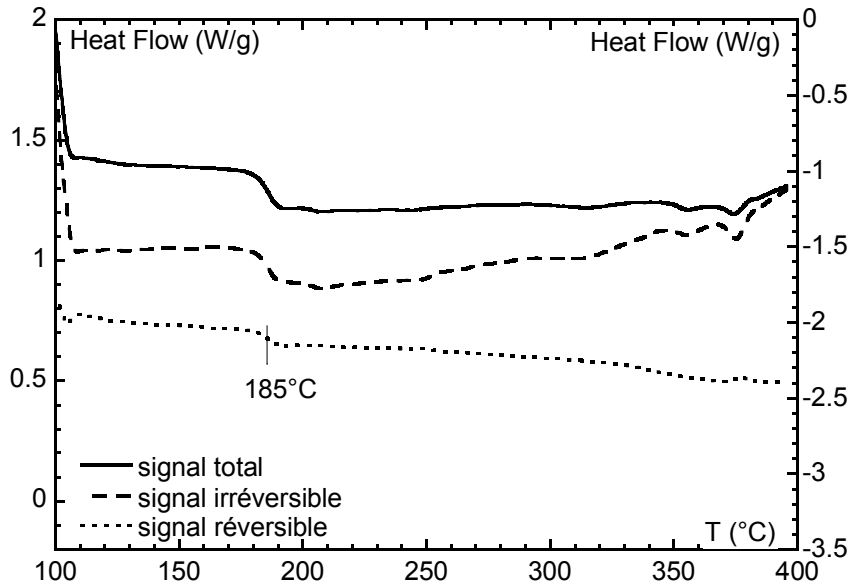


Figure 17: Thermogramme DSC de l'UDEL P3500,  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sous azote

Les résultats de DSC classique pour le polysulfone UDEL P3500 sont présentés sur la figure 18. Les mesures sont réalisées à  $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous air, car aucune transition n'est visible à  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  en DSC classique. L'influence de l'histoire thermomécanique sur la transition vitreuse est étudiée, en comparant les thermogrammes de différents échantillons :

- un échantillon brut, seulement étuvé
- un échantillon ayant subi un traitement thermique, qui initialise la structure du matériau pour éviter la cristallisation éventuelle,
- un échantillon extrudé à  $300^{\circ}\text{C}$ ,
- deux échantillons ayant subi 2 cycles d'extrusion à  $300^{\circ}\text{C}$ .

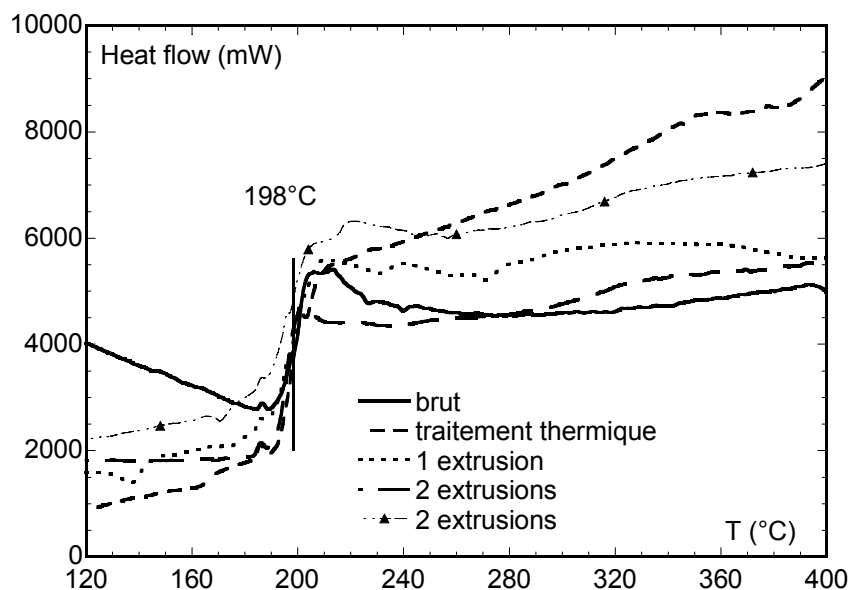


Figure 18: Thermogramme DSC de l'UDEL P3500

Tous ces échantillons ont une transition vitreuse d'environ 198°C. Le traitement thermique n'a pas d'effet sur la transition vitreuse. Un ou deux cycles d'extrusion n'ont pas d'effet sur la transition vitreuse. Finalement, la sollicitation thermomécanique typique des conditions de mise en forme par extrusion n'a pas d'influence sur la transition vitreuse du polymère.

Comparons les résultats des figures 17 et 18. En utilisant la DSC modulée avec une vitesse de montée en température de 5°C.min<sup>-1</sup>, la transition vitreuse est mesurée à 185°C. En DSC conventionnelle avec une vitesse de montée en température de 40°C.min<sup>-1</sup>, la transition vitreuse est décalée vers les températures plus élevées, on la mesure à 198°C.

Cet écart de 13°C s'explique par les différentes vitesses de montée en température étudiées. En DSC, les expériences sont généralement conduites à 5 ou 10°C.min<sup>-1</sup>. Néanmoins, quand le signal de la transition vitreuse est trop faible, une solution consiste à utiliser une vitesse de montée en température plus élevée, de l'ordre de 40 ou 50°C.min<sup>-1</sup>. En utilisant une vitesse de montée en température élevée, la sensibilité se trouve augmentée. La transition vitreuse sera alors plus large, mais décalée de quelques degrés vers les températures supérieures [3].

Finalement, la valeur de transition vitreuse retenue sera celle mesurée par DSC modulée, à 185°C pour l'UDEL P3500.

Les autres polysulfones UDEL P1700, RADEL R5000, RADEL R5500 et SUMIKAEXCEL 5200P ont été étuvés puis étudiés par DSC modulée avec une vitesse de montée en température de 5°C.min<sup>-1</sup>. Les transitions vitreuses sont nettes et peu étendues. Les thermogrammes enregistrés sont visibles en annexe 2. Comme pour l'UDEL P3500, les thermogrammes obtenus sont indépendants de l'histoire thermomécanique du matériau. Les températures de transition vitreuses sont rassemblées dans le tableau 5, elles sont proches des valeurs indiquées par les fournisseurs.

polymère	Tg (°C) DSCm	Tg fournisseur (°C)
UDEL P1700	188	190
UDEL P3500	185	190
RADEL R5000	220	220
SUMIKAEXCEL 5200P	228	225

Tableau 5: températures de transition vitreuse

Nous notons qu'elles sont très élevées pour tous les polymères testés, ce qui implique une bonne résistance en température. Néanmoins, de telles températures de transition vitreuse nécessitent une extrusion à Tg+100°C, soit au-delà de 300°C, ce qui n'est pas courant dans l'industrie.

#### 1.2.3 Stabilité thermique

La connaissance de la température de dégradation est également primordiale pour la mise en œuvre des polymères. La température d'extrusion doit être bien inférieure à la température de dégradation. En cas d'échauffement local, une dégradation du polymère dans l'extrudeuse est possible, ce qui impose un long nettoyage ou un remplacement de certaines parties du fourreau, opérations toutes deux très coûteuses. Il faut donc se placer dans des conditions éloignées de la température de dégradation. Pour déterminer ces conditions, nous utilisons l'analyse thermogravimétrique, qui renseigne sur l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Notons que la dégradation des matériaux peut avoir lieu sans perte de masse. Pour déterminer la température de dégradation de façon rigoureuse, l'analyse thermogravimétrique devrait être couplée avec une étude de RMN.

Le principe de l'analyse thermogravimétrique est décrit dans le chapitre II.

Les analyses ATG sont habituellement réalisées sous gaz inerte (azote, argon ou hélium) ce qui retarde le début de la dégradation. Nos expériences sont menées sous balayage d'air pour se rapprocher des conditions d'extrusion.

La procédure expérimentale consiste à stabiliser l'échantillon à 20°C pendant 5 minutes, puis à le chauffer à la vitesse de 5°C.min<sup>-1</sup> de la température ambiante jusqu'à 500°C.

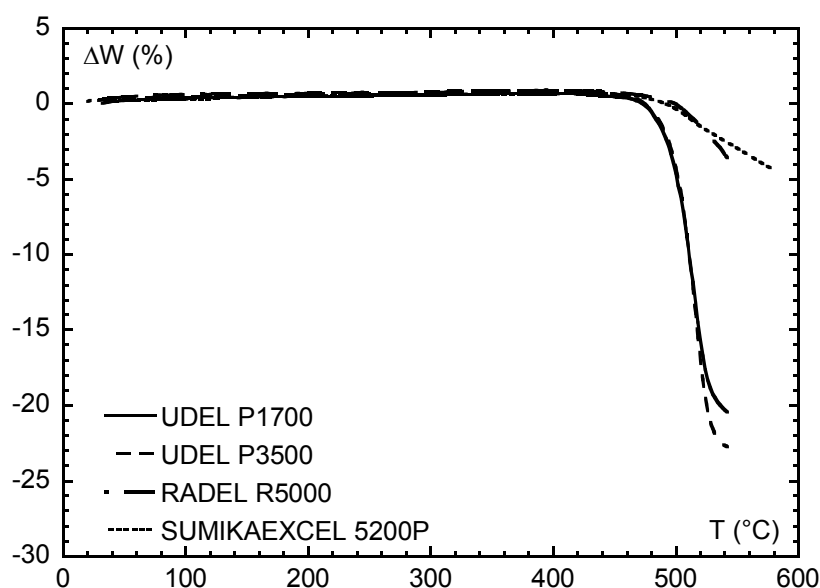


Figure 19: Thermogramme ATG des polymères commerciaux

La figure 19 présente le thermogramme des polysulfones commerciaux étudiés, c'est à dire leur perte de masse en fonction de la température. La température de dégradation est la température à laquelle la courbe de perte de masse commence à décroître. Deux groupes de courbes se distinguent :

- la masse des UDEL décroît à partir de 460°C, la diminution est ensuite très rapide.
- la masse des RADEL et SUMIKAEXCEL décroît à partir de 480°C.

Les polysulfones sont particulièrement stables thermiquement. Ce résultat est important en ce sens qu'il permet d'envisager l'extrusion dans de très bonnes conditions. En effet, l'extrusion a lieu généralement vers  $T_g+100^\circ\text{C}$ . Les échauffements locaux peuvent induire une hausse de la température de plusieurs dizaines de degrés. La température de dégradation devrait être supérieure de  $100^\circ\text{C}$  à la température d'extrusion, de façon à éviter une dégradation en cas d'échauffement local, ce qui sera possible pour les polysulfones.

#### 1.2.4 Mesure des masses molaires

Connaître les masses des polymères commerciaux nous permettra de mettre en évidence l'évolution de la structure des polysulfones, en fonction des traitements chimiques et thermomécaniques qu'ils subiront, en comparant la longueur des chaînes polymères après traitements, par rapport au polymère dans son état initial.

Les masses molaires en masse  $M_w$  et en nombre  $M_n$  sont mesurées par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF, en équivalent polystyrène. Le principe de la chromatographie d'exclusion stérique est explicité dans le chapitre II. La figure 20 présente le chromatogramme de l'UDEL P3000. La présence d'un seul pic, large et centré entre 25 et 26 minutes, met en évidence l'existence d'une seule distribution de masse. La rupture de la ligne de base vers 40 minutes est caractéristique du solvant d'élution.

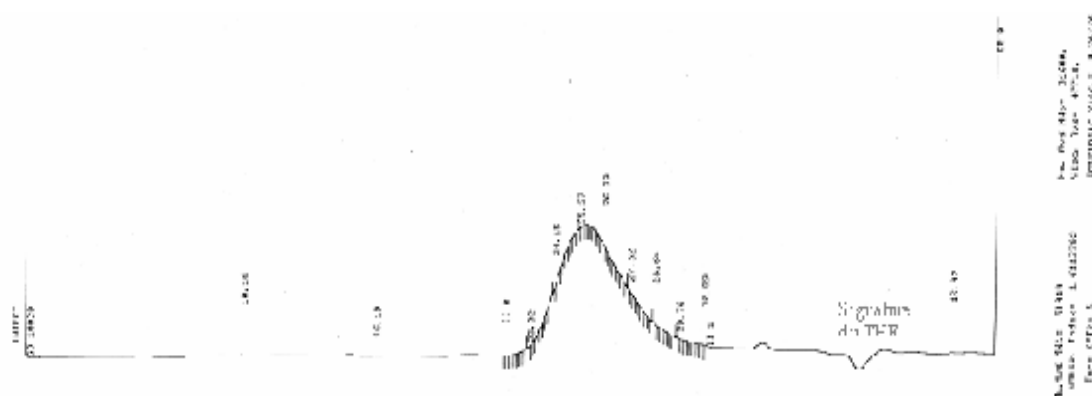


Figure 20: Chromatogramme de l'UDEL P3500

Les résultats sont similaires pour l'UDEL P1700. Le tableau 6 rassemble les résultats des mesures pour les polysulfones UDEL P1700 et UDEL P3500: les masses molaires en masse et en nombre sont voisines. Nos résultats sont en accord avec les travaux de Genova-Dimitrova [4], dans lesquels les masses de ces deux polymères sont également voisines, la  $M_n$  de l'UDEL P1700 étant légèrement inférieure à celle de l'UDEL P3500.

Le fournisseur SOLVAY ne donne pas d'indication sur les masses molaires des polysulfones. Nous savons que l'UDEL P1700 est préconisé pour être injecté, alors que l'UDEL P3500 est recommandé pour l'extrusion. En effet, un polymère mis en forme par injection devra supporter des pressions de l'ordre de 2000 bars, soit 10 fois supérieures aux pressions habituelles en extrusion [2]. Les viscosités des polymères étant directement liées à leurs masses, les masses de l'UDEL P1700 devraient donc être inférieures à celles de l'UDEL P3500. Or, nous voyons dans le tableau 6 que

cette différence n'est pas significative, un écart de 3% est mesuré sur les masses  $M_n$  des deux UDEL.

L'indice de polymolécularité est caractéristique des polymères obtenus par polycondensation, c'est à dire environ 2. En effet, pour un polycondensat,  $I_p=1+p$ ,  $p$  étant de degré d'avancement de la réaction avec  $0,95 < p < 0,99$  en théorie [5]. Dans les travaux de Genova-Dimitrova [4] et également dans notre cas, les indices de polymolécularité sont proches de 1,5, ce que l'on peut expliquer par la purification poussée des polysulfones dans le procédé industriel de production, pour éliminer les masses les plus faibles, ce qui conduit à une augmentation de  $M_n$ .

polymère	$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_n$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Indice de polymolécularité $I_p=M_w/M_n$
UDEL P1700	53400	30700	1,74
UDEL P3500	51000	31700	1,61

Tableau 6: Mesures des masses molaires et indices de polymolécularité des polymères UDEL

Les RADEL et SUMIKAEXCEL ne sont pas solubles dans le THF, par conséquent, leurs masses ne sont pas mesurables avec l'équipement dont nous disposons. Roovers [6] dissout le RADEL R5000 dans le chloroforme puis le reprécipite pour le purifier, il sépare ensuite des fractions de polymère suivant leurs masses, qu'il mesure par CES. Dans la fraction des masses les plus élevées, la masse moyenne en poids vaut 76 000 g.mol<sup>-1</sup>. Les masses des RADEL semblent donc supérieures aux masses des UDEL.

De manière générale, les masses de ces polymères sont relativement faibles, par exemple en comparaison avec les masses des polyéthylènes, de 200 000 g.mol<sup>-1</sup> en moyenne [2]. Malgré ces masses faibles, leur structure chimique aromatique leur confère une résistance mécanique à l'état solide élevée et une viscosité à l'état fondu également importante, ce que montre le paragraphe suivant.

### I.3 ÉTUDE RHEOMETRIQUE DES POLYMERES

Une étude rhéométrique préliminaire a permis de comparer les polymères entre eux et d'en sélectionner deux. Pour cela, nous avons établi leurs courbes de viscosité en fonction du gradient de cisaillement à une température fixée.

Les polymères sont étuvés avant les essais selon la procédure définie dans le paragraphe I.2.1 afin d'éliminer toute trace d'humidité. Un rhéomètre capillaire haute pression, le Göttfert Rheo-Tester 1500 a été utilisé. Le principe de la mesure est explicité dans le chapitre II. Les granulés, d'abord introduits dans un réservoir muni de colliers chauffants, pour fondre le polymère, sont ensuite forcés au travers d'une filière capillaire axisymétrique, au moyen d'un piston dont la vitesse  $V_p$  est contrôlée. Les mesures brutes de pertes de charge permettent de déterminer les courbes

d'écoulement représentant les variations de la contrainte apparente en fonction du gradient de cisaillement apparent à la paroi. Les corrections de Couette Bagley [7], portant sur les effets d'entrée et de Rabinowitch-Mooney [7], qui tiennent compte des propriétés de rhéofluidification, permettent alors d'avoir accès aux variations de viscosité pour le polymère considéré, de comparer les différents produits entre eux et de définir les conditions d'extrusion. Nous présentons en détail les résultats du polysulfone UDEL P3500, puis ceux des autres polymères, de manière plus succincte.

#### I.3.1 UDEL P3500

##### a) Mesure de compressibilité

Les relations utilisées en rhéométrie font l'hypothèse simplificatrice que le fluide est incompressible. Pour s'assurer que ces relations sont applicables sur nos mesures expérimentales, nous avons déterminé le coefficient de compressibilité de l'UDEL P3500.

Les mesures sont effectuées avec le rhéomètre capillaire Göttfert Rheo-Tester 1500, un bouchon obstruant la sortie du réservoir. Le réservoir est rempli de polymère UDEL P3500. Après 5 minutes d'attente pour que le polymère soit fondu, le piston est descendu à vitesse faible pour comprimer le polymère. La pression du fluide est mesurée au fond du réservoir. La figure 21 représente l'enregistrement de la variation de pression en fonction du temps. Nous voyons que la pression augmente linéairement, passant de 0 à 600 bars. Le piston est alors bloqué et la pression est stable.

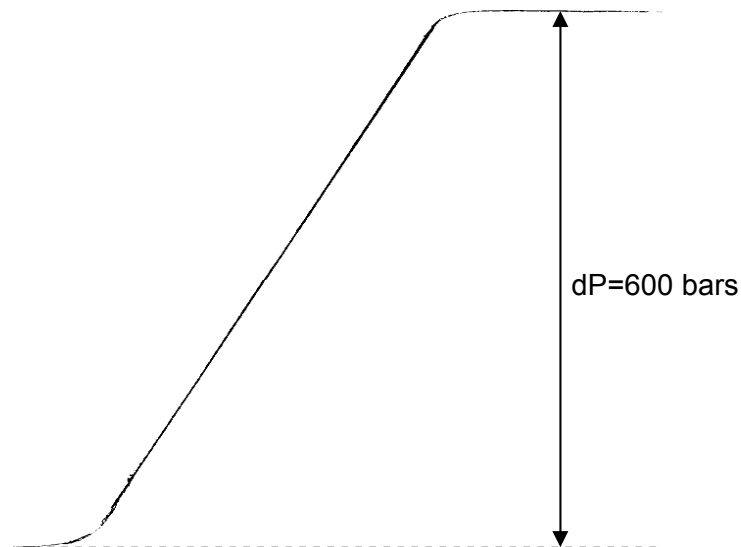


Figure 21: Enregistrement de la pression du fluide dans le réservoir bouché, pour la détermination du coefficient de compressibilité

Nous pouvons mesurer sur l'appareil, la variation de volume associée à cette augmentation de pression. Initialement, le polymère occupait la totalité du réservoir, soit 230 mm de hauteur. A la fin de l'essai, le piston est descendu de 8 mm dans le réservoir.

Le coefficient de compressibilité ( $\chi$ ) est défini par la variation de volume divisé par le gradient de pression mesuré en pascals. Nous calculons le coefficient de compressibilité dans ce cas:

$$\chi = \frac{dV}{V} \times \frac{1}{dP} = \frac{8}{230} \times \frac{1}{6.10^7} = 5,8.10^{-10} Pa^{-1}$$

Nous obtenons  $5,8.10^{-10} Pa^{-1}$ . Par comparaison, le coefficient de compressibilité de l'eau liquide est  $5.10^{-10} Pa^{-1}$ . L'UDEL P3500 est donc incompressible, les relations de rhéométrie peuvent être appliquées à ce polymère, et par extension aux autres polysulfones.

b) Courbes d'écoulement en cisaillement

Pour notre étude sur l'UDEL P3500, nous nous sommes placés à une température de 300°C soit  $T_g + 110^\circ C$ . Les mesures sont présentées sur la figure 22, c'est à dire la perte de charge  $\Delta P$  pour chaque filière mesurée en fonction du débit du polymère, calculé à partir de la vitesse du piston que l'on impose. Les filières utilisées sont des filières lisses de rapports longueur sur diamètre de 10/0,5 et 10/2, ensuite une filière dont l'intérieur est taraudé de rapport longueur sur diamètre 10/2 et enfin les orifices minces de diamètre 0,5 et 2 mm. L'intérêt de la filière taraudée est d'éliminer tout phénomène de glissement du fluide à la paroi de la filière.

Quand l'écoulement est stable et newtonien, les points représentant la perte de charge  $\Delta P$  mesurée en fonction du débit du polymère, pour chaque filière, doivent s'aligner pour former une droite, ce qui est le cas sur la figure 22. De plus, l'aspect des extrudats lisses et transparents montrent que l'écoulement est stable dans la gamme de débit étudiée.

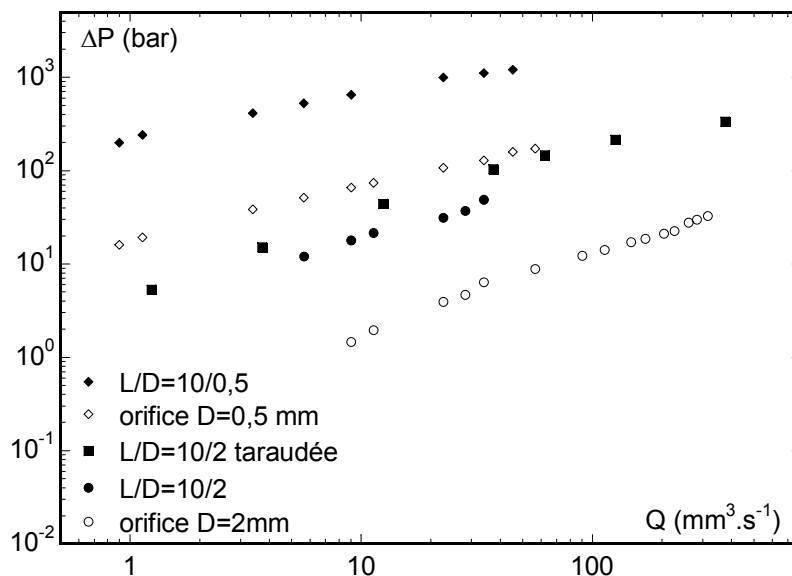


Figure 22 : Courbes des pertes de charge mesurées en fonction du débit pour chaque filière utilisée



A partir de ces mesures, les pertes de charge  $\Delta P$  sont corrigées des effets d'entrée. Autrement dit les mesures de pertes de charge en orifice mince sont soustraites aux valeurs des pertes de charge mesurées dans la filière de même diamètre.

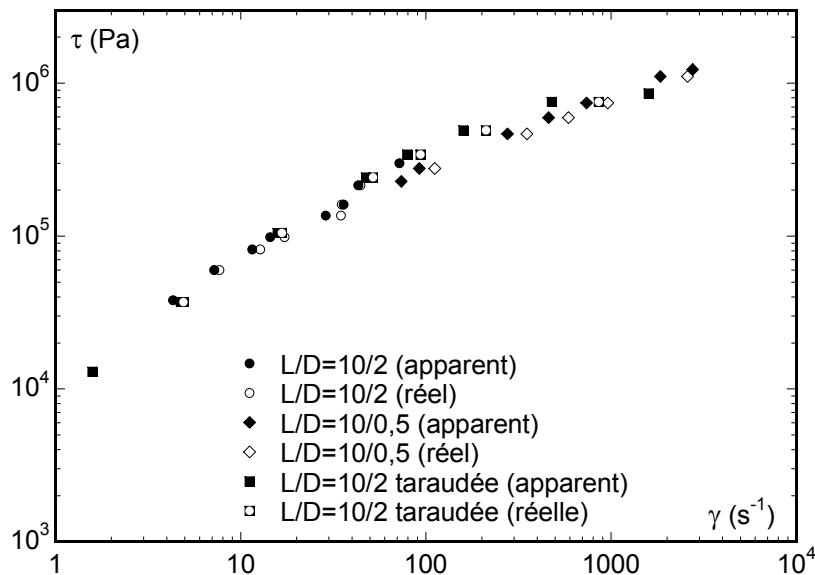


Figure 23 : Courbes des contraintes en fonction des taux de cisaillement apparents et réels

Ayant calculé la perte de charge corrigée, la contrainte réelle à la paroi est obtenue à débit moyen

imposé par : 
$$\tau = \frac{\Delta P_{\text{corrigée}}}{4L/D}$$

Le graphique de la figure 23 représente la contrainte en fonction du taux de cisaillement apparent et réel, c'est à dire tenant compte des effets de rhéofluidification (correction de Rabinowitsh-Mooney).

La correction de Rabinowitsh-Mooney a pour conséquence de décaler les courbes vers les taux de cisaillements réels plus élevés. Les courbes de contraintes se superposent pour toutes les filières, ce qui montre que l'écoulement de l'UDEP P3500 se fait avec adhérence à la paroi.

La viscosité réelle est le rapport de la contrainte et du gradient de cisaillement réel. La courbe de viscosité obtenue sur la figure 24 caractérise le comportement en cisaillement du polymère entre 7 et 5000  $s^{-1}$ .

La courbe décroît régulièrement et son évolution en graphique log-log est quasi-linéaire, ce polymère a un caractère rhéofluidifiant. Même à faible gradient de cisaillement, le plateau newtonien n'est pas atteint, pour l'atteindre, il faudrait réaliser des gradients de cisaillement inférieurs à  $4s^{-1}$ , ce qui n'est pas réalisable avec ce type de rhéomètre. La viscosité du polymère est de 7000 Pa.s à  $10s^{-1}$ . Elle est d'environ 2500 Pa.s à  $100s^{-1}$  et de 250 Pa.s à  $5000s^{-1}$ . La rhéofluidification est un avantage pour l'extrusion du polymère, car le débit de fabrication pourra être augmenté en apportant peu d'énergie.

Ces essais de rhéométrie capillaire montrent que l'UDEL P3500 est extrudable à 300°C.

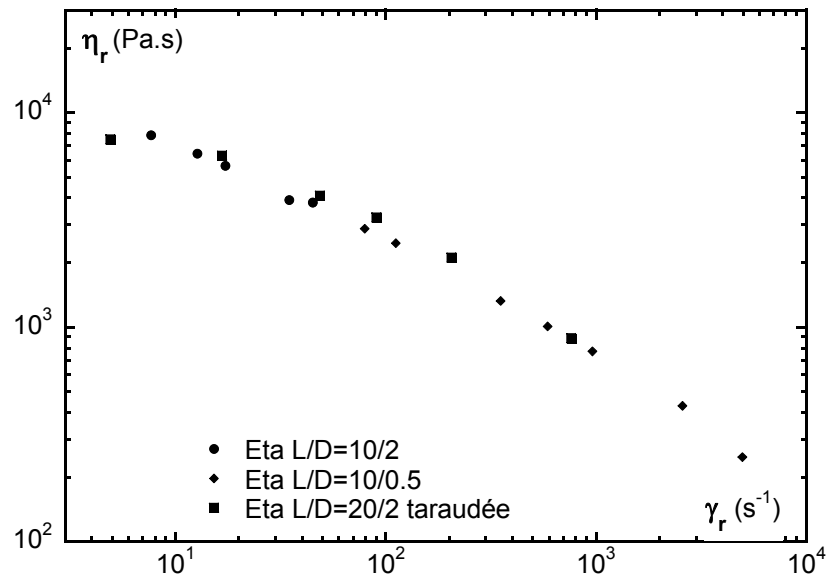


Figure 24: Courbes de viscosité réelle de l'UDEL P3500 à 300°C, en fonction du gradient de cisaillement réel

#### c) Effet de l'extrusion sur les propriétés mécaniques

Pour connaître l'influence de l'extrusion sur les propriétés thermomécaniques d'un échantillon d'UDEL P3500, nous avons réalisé plusieurs cycles d'extrusion avec le même lot de polymère. On procède de la façon suivante: Le polymère, étuvé en granulés, que l'on nommera "neuf" est fondu puis poussé à travers la filière 10/2 du rhéomètre capillaire à 300°C. Les pertes de charge sont enregistrées en fonction de la vitesse du piston imposée. Le jonc obtenu est récupéré et découpé en tronçons de 2 mm de longueur. A partir de cet échantillon, le même essai de rhéométrie capillaire peut être réalisé.

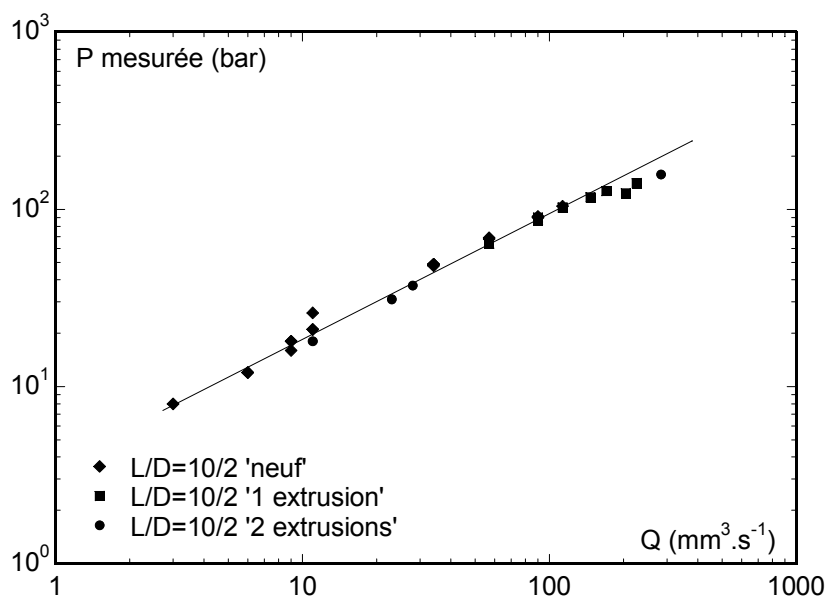


Figure 25 : Courbes des pertes de charge mesurées en fonction du débit pour l'UDEL P3500 neuf, extrudé 1 fois et 2 fois

Le graphique de la figure 25 représente les pertes de charge mesurées en fonction du débit de fluide pour un échantillon neuf, un échantillon extrudé 1 fois et un troisième extrudé 2 fois. Les points se superposent et forment une droite. Cette droite montre qu'une sollicitation mécanique et thermique dans ces conditions de température et de pression n'affecte pas les propriétés du polymère.

Par ailleurs, des mesures des masses molaires viscosimétriques  $M_v$  de l'UDEL P3500 ont été effectuées dans le cadre d'un stage au laboratoire [8]. Les mesures sont réalisées avec un viscosimètre à capillaire en tube d'Ubbelohde, à 25°C dans le dichlorométhane sur des échantillons vierges et extrudés. Ce type de viscosimètre et la méthode employée sont décrits dans le chapitre II. Il n'y a pas de variation, aux incertitudes expérimentales près, ce qui indique que les chaînes polymères n'ont pas été dégradées par l'extrusion.

Finalement, la sollicitation thermomécanique typique des conditions de mise en forme par extrusion ne va pas détériorer la structure du polysulfone.

#### d) Rhéométrie dynamique

Le principe de la rhéométrie rotative est explicité dans le chapitre II. L'UDEL P3500 a été étudié entre 220°C, c'est à dire entre  $T_g+30$  et 300°C, c'est à dire  $T_g+110$ °C. Premièrement, pour chaque température, nous réalisons un essai à fréquence imposée à  $10 \text{ rad.s}^{-1}$ , de manière à déterminer le régime linéaire du polymère fondu. Ensuite, en se plaçant dans le régime linéaire à déformation fixée, nous réalisons un balayage en fréquence de  $10^{-2}$  à  $10^2 \text{ s}^{-1}$ . Nous obtenons les modules  $G'$  et  $G''$ , à partir desquels la courbe de viscosité complexe est déduite en fonction de la fréquence de sollicitation de l'échantillon, à la température choisie.

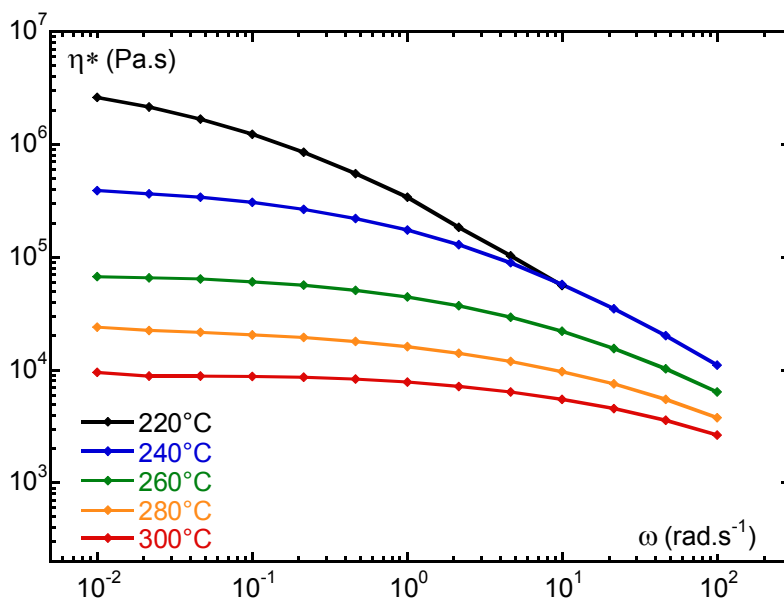


Figure 26 : Courbes de viscosité de UDEL P3500

Sur la figure 26, les courbes de viscosité complexe pour les températures étudiées entre 220 et 300°C sont présentées.

A 220°C, l'allure de la courbe n'est pas caractéristique du comportement d'un polymère fondu, ce qui indique que le matériau ne coule pas suffisamment pour être mis en forme car la température du matériau est trop proche de la transition vitreuse.

L'UDEL P3500 pourra être mis en forme à 50°C au-dessus de la température de transition vitreuse, c'est à dire à 240°C. A cette température, la courbe tend vers un plateau pour les fréquences inférieures à 0.1 rad.s<sup>-1</sup> vers 360 000 Pa.s, ce qui est très élevé, comparativement à d'autres polymères.

La température a une forte influence sur la viscosité puisque à 260°C, la viscosité vaut 64000 Pa.s, à 280°C, elle vaut 20000 Pa.s et elle atteint 10000 Pa.s à 300°C. A cette température, le comportement du polymère est newtonien sur un large domaine de fréquence, la rhéofluidification est visible au-delà de 10 rad.s<sup>-1</sup>.

A partir des courbes précédentes et en appliquant la méthode de superposition temps-température, nous pouvons prédire le comportement du polymère à fréquence plus élevée. En effet, il est équivalent de modifier la fréquence ou la température pour observer une réponse équivalente du matériau [9]. En traduisant verticalement et horizontalement d'un facteur dépendant de la température, les courbes obtenues à différentes températures, nous construisons une courbe maîtresse, à une température de référence couvrant une large gamme de fréquence. Nous choisissons la température de référence à 300°C, température utilisée pour caractériser l'UDEL P3500 en rhéométrie capillaire. Les valeurs des facteurs de translation sont indiqués en annexe 3.

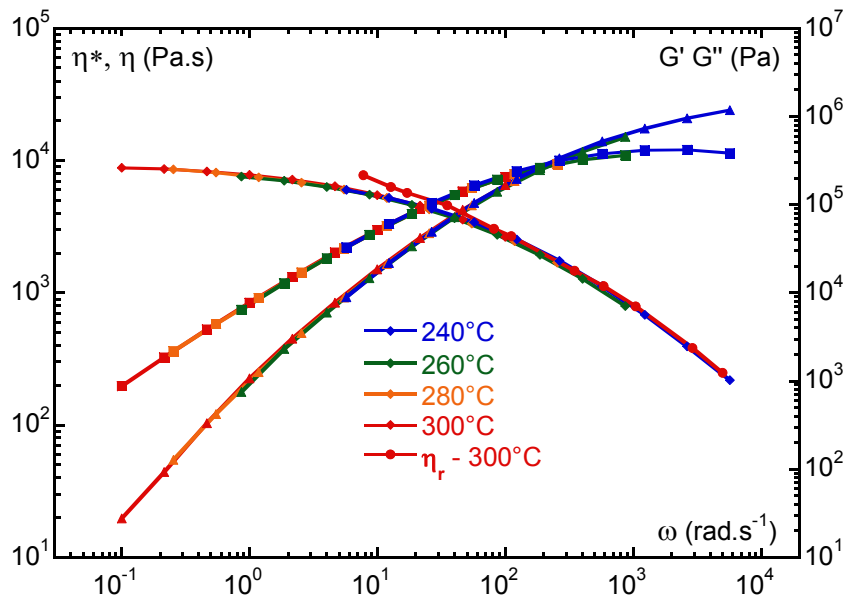


Figure 27 : Comportement de UDEL P3500 à 300°C, superposition temps-température des courbes à 240, 260, 280 et 300°C, comparaison avec la rhéométrie capillaire à 300°C

Les courbes des températures inférieures à 300°C sont décalées vers les fréquences les plus hautes. Les courbes des températures supérieures à la température de référence sont décalées vers les fréquences les plus faibles. Cette méthode est généralement bonne pour les systèmes

polymères homogènes [7], ce qui est notre cas. Le résultat est visible sur la figure 27, sur les valeurs de  $G'$ ,  $G''$  et la viscosité complexe.

Le comportement est celui d'un polymère classique: La courbe de viscosité tend vers un plateau newtonien aux faibles fréquences, pour les fréquences plus élevées, le comportement est rhéofluidifiant. Les courbes de  $G'$  et  $G''$  se coupent vers  $300 \text{ rad.s}^{-1}$ . Pour les fréquences inférieures à  $300 \text{ rad.s}^{-1}$ ,  $G'$  est inférieur à  $G''$ , c'est à dire le caractère visqueux sera prépondérant sur l'élasticité du polymère.

Les pentes des courbes de  $G'$  et  $G''$  sont proches des valeurs théoriques de 1 pour  $G''$  et 2 pour  $G'$ . Nous mesurons ici 0,7 pour  $G''$  et 1,5 pour  $G'$  entre  $10^0$  et  $10^2 \text{ rad.s}^{-1}$ , l'écart avec la valeur théorique s'explique par le fait que le plateau newtonien n'est pas atteint.

La figure 27 présente également les résultats obtenus en rhéométrie capillaire haute pression. La loi empirique de Cox-Merz [7] égalise la viscosité complexe à la viscosité réelle selon  $\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma}_r)$ . Les deux courbes de viscosité à  $300^\circ\text{C}$  se superposent. Cette courbe se caractérise par un plateau newtonien à  $10^4 \text{ Pa.s}$  puis le matériau est rhéofluidifiant. Pour des fréquences caractéristiques de l'extrusion, environ de  $10^4 \text{ rad.s}^{-1}$ , la viscosité sera inférieure à  $100 \text{ Pa.s}$ .

#### e) Extrusion en filière plate

L'étude rhéométrique menée sur l'UDEL P3500 a montré son extrudabilité en filière axisymétrique. Nous avons également fabriqué des échantillons de films à partir de l'UDEL P3500, qui peuvent servir ensuite aux essais de sulfonation effectués par ERAS Labo, aux mesures d'analyse mécanique dynamique (DMA) et aux mesures électrochimiques.

Les essais sont effectués avec l'UDEL P3500 à  $300$  et  $400^\circ\text{C}$ . Le polymère est étuvé avant les essais pour supprimer toute trace d'humidité. Une filière plate a été conçue au laboratoire, de longueur  $L$  égale à  $30 \text{ mm}$ , la section d'entrée est de largeur  $w_1 = 4 \text{ mm}$  et d'épaisseur  $e_1 = 1 \text{ mm}$ , sa section de sortie est de largeur  $w_2 = 14 \text{ mm}$  et son épaisseur  $e_2$  est de  $100 \mu\text{m}$ . Elle s'adapte sur le rhéomètre capillaire utilisé pour l'étude rhéométrique. La figure 28 représente le schéma de la filière plate:

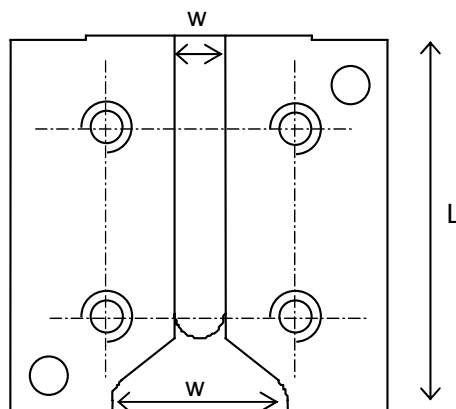


Figure 28: Schéma en coupe de la filière plate

Comme pour les essais de rhéométrie capillaire en filière axisymétrique, la perte de charge totale engendrée par l'écoulement du fluide est enregistrée en fonction de la vitesse du piston imposée, de 0,01 à 1,5 mm.s<sup>-1</sup>. Même si l'objectif de l'extrusion de film est dans notre cas la fabrication d'échantillons, il serait intéressant de pouvoir extraire des résultats de viscosité à partir des mesures rhéométriques en filière plate, et les comparer aux résultats obtenus en filière axisymétrique.

Cette opération est difficile car l'écoulement à l'intérieur de la filière n'est pas contrôlé, c'est à dire les gradients de cisaillement et la perte de charge en fonction de la longueur ne sont pas connus.

Cependant, nos observations expérimentales sont les suivantes:

- A 300°C les pertes de charge mesurées sont proches des conditions limites d'utilisation du rhéomètre, soit 1500 bars. Par exemple, à la vitesse du piston de 0,5 mm.s<sup>-1</sup>, une pression de plus de 1300 bars est atteinte.
- Les essais ont néanmoins été poursuivis, en augmentant la température de manière à diminuer les pertes de charge. A 400°C, pour la vitesse de descente du piston de 0,5 mm.s<sup>-1</sup>, la pression vaut alors 400 bars.



*Figure 29: Photographie des films de UDEL P3500 extrudés à 0,5 mm.s<sup>-1</sup>, à 400°C (à droite), et 300°C (à gauche)*

La figure 29 présente la photographie des films obtenus à 300 et 400°C après refroidissement. A 400°C, les contraintes lors de l'extrusion étant moins importantes, le film est lisse et sans défaut. A 300°C, le film présente des défauts. La vitesse du fluide est plus élevée au centre que sur les bords du film, ce qui provoque une accumulation de matière au centre et le plissement du film. En tirant à la main sur le film, ces défauts disparaissent. Un système d'étirage à la sortie de la filière permettrait de supprimer les défauts observés.

Nous avons vu qu'à 300°C, les pertes de charge mesurées lors de l'extrusion de l'UDEL P3500 atteignent la limite en pression du rhéomètre capillaire. En se plaçant à 400°C, les pressions sont plus faibles mais là aussi, cette température est la limite de l'appareil. On s'expose alors à des problèmes techniques tels que la dégradation des sondes de température.

Nous avons donc choisi d'utiliser une filière plus courte et plus épaisse pour extruder à 300°C, tout en ayant des pertes de charge inférieures à 1000 bars. Il s'agit d'une filière plate conçue au laboratoire, représentée schématiquement sur la figure 30. Sa longueur L est de 5mm, la largeur w est égale à 16mm et son épaisseur e est de 800µm.

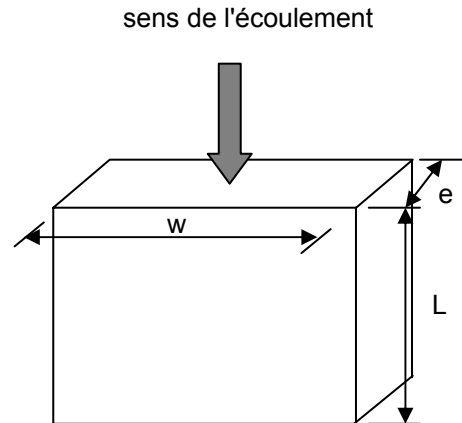


Figure 30: Schéma de la filière plate

Avec cette filière de section constante, la contrainte de cisaillement à la paroi et le gradient de cisaillement apparent sont calculés par les expressions suivantes [7]:

$$\tau_w = \frac{e}{2 \left(1 + \frac{e}{w}\right)} \frac{\Delta P}{L} \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_a = \frac{6Q}{we^2} \quad (2)$$

Pour des vitesses de descente du piston comprises entre 0,01 et 1,5 mm.s<sup>-1</sup>, les cisaillements correspondants sont faibles, de 11 s<sup>-1</sup> au maximum. La filière étant plus courte, la perte de charge est fortement réduite par rapport au cas de la filière précédente et de ce fait, les contraintes également. La perte de charge maximale est mesurée à 10 bar environ. La contrainte apparente, calculée par l'expression (1) vaut alors 7,6.10<sup>4</sup> Pa au maximum. Cette valeur de contrainte est placée sur le graphique de la figure 23, représentant la courbe des contraintes apparentes en fonction des taux de cisaillement apparents, obtenue par des mesures en filières axisymétriques. Le point obtenu en filière plate se trouve sur la courbe des contraintes en filières axisymétriques, les résultats sont donc concordants.

Les mesures de perte de charge dans cette filière n'ont pas été poursuivies, le but de ces essais étant d'obtenir des échantillons de films qui seront ensuite sulfonés ou caractérisés.

Les films extrudés avec l'UDEL P3500 à 300°C et pour des gradients de cisaillement inférieurs à 11 s<sup>-1</sup> sont lisses et sans défauts. Cette filière plate sera donc utilisée par la suite, pour l'extrusion des films de polymères commerciaux et de polymères chargés.

#### I.3.2 UDEL P1700

La figure 31 représente l'évolution de la viscosité réelle de l'UDEL P1700 en fonction du taux de cisaillement réel entre 10 et 1000 s<sup>-1</sup>.

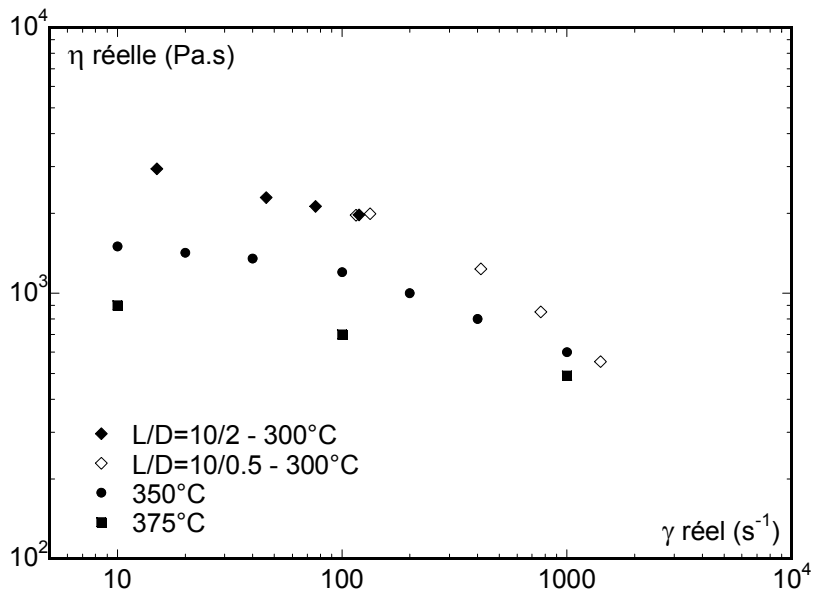


Figure 31: Courbe de viscosité de l'UDEL P1700 à 300°C

Pour notre étude sur ce polymère, nous nous sommes placés à une température de 300°C soit  $T_g + 110^\circ\text{C}$ . Les deux filières utilisées ont des rapports longueur sur diamètre de 10/2 et 10/0,5. Nous n'observons pas de plateau newtonien dans la gamme de cisaillement étudiée. La courbe décroît régulièrement, et son évolution en graphique log-log est quasi-linéaire. Le caractère rhéofluidifiant du polymère est prononcé. L'écoulement a lieu avec adhérence aux parois puisque les points des deux filières se superposent. Les extrudats sont lisses et transparents. Avec les enregistrements des pertes de charge, nous en déduisons que l'écoulement se fait sans instabilité. Notons qu'à 300°C, la viscosité du polymère est de 2000 Pa.s à 100s<sup>-1</sup>. Ces essais de rhéométrie capillaire montrent que l'UDEL P1700 est extrudable à 300°C.

Sur la figure 31, les viscosités à 350 et 375°C fournies par le fournisseur Solvay sont reportées en fonction du taux de cisaillement. Là aussi, le plateau newtonien n'est pas atteint mais le caractère rhéofluidifiant est moins prononcé. A fort gradient de cisaillement, l'écart entre les courbes à 300, 350 et 375°C se réduit.

#### I.3.3 RADEL R5000

##### a) Courbes d'écoulement en cisaillement

Le polyéthersulfone RADEL R5000 a été extrudé à 360°C avec les filières 10/2, 20/2 et 10/1. La courbe de viscosité obtenue sur la figure 32 caractérise l'écoulement entre 10 et 10000 s<sup>-1</sup>. Les points obtenus pour les 4 filières différentes se superposent, par conséquent, le fluide s'écoule avec adhérence aux parois. La courbe montre là encore le caractère rhéofluidifiant de ce polymère puisque la viscosité passe de 1400 Pa.s pour 10 s<sup>-1</sup> à 600 Pa.s pour 500 s<sup>-1</sup> et 100 Pa.s à 12000 s<sup>-1</sup>.



Même pour les gradients élevés, les extrudats sont lisses et transparents. De plus, avec les enregistrements de pression, nous en déduisons que l'écoulement se fait sans instabilité. Ces essais de rhéométrie capillaire montrent que le RADEL R5000 est extrudable à 360°C.

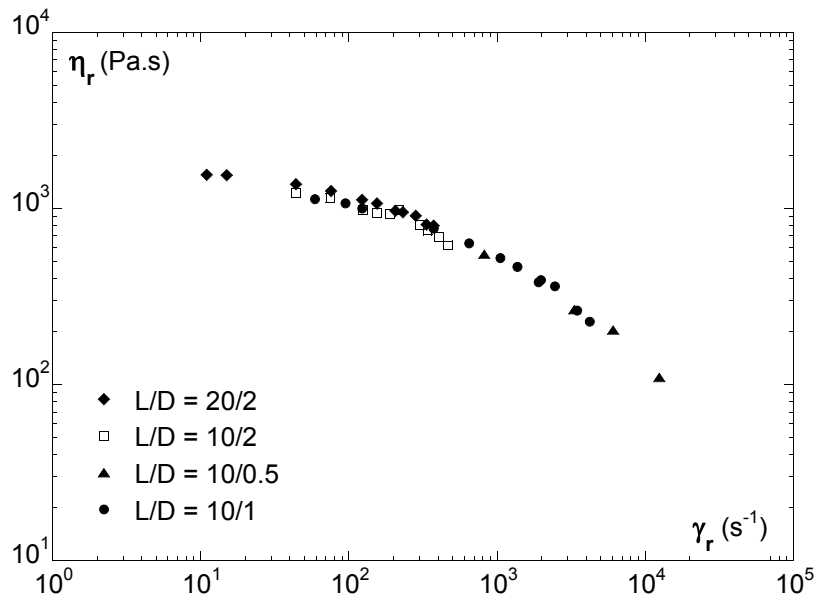


Figure 32: Courbe de viscosité de RADEL R5000 à 360°C

b) Rhéométrie dynamique

Le RADEL R5000 a été étudié entre 260°C, c'est à dire T<sub>g</sub>+40 et 360°C, T<sub>g</sub>+140°C. Le régime linéaire est déterminé en faisant varier la déformation pour une fréquence fixée. Ensuite, un balayage en fréquence à déformation constante, en se plaçant dans le régime linéaire permet d'obtenir les courbes de viscosité complexe présentées sur la figure 33.

L'allure des courbes est typique d'un polymère fondu classique, avec un plateau newtonien, puis une rhéofluidification pour les fréquences les plus élevées.

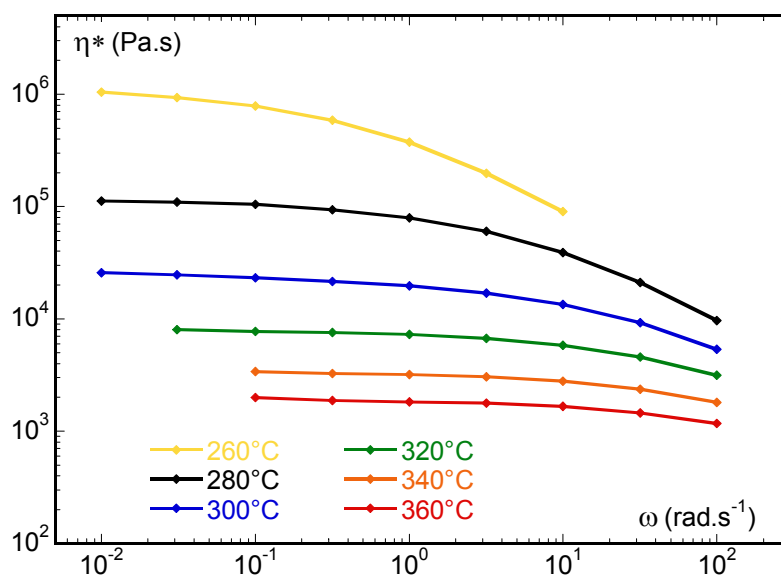


Figure 33 : Courbes de viscosité de RADEL R5000

A 260°C, la courbe de viscosité tend vers un plateau vers  $10^6$  Pa.s, ce qui est très élevé, pour les fréquences inférieures à  $0.1 \text{ rad.s}^{-1}$ .

La température a une forte influence sur la viscosité puisque à 280°C, la viscosité vaut  $10^5$  Pa.s au plateau newtonien, à 300°C, elle est inférieure à  $3.10^4$  Pa.s et elle atteint 2000 Pa.s à 360°C. A cette température, le comportement du polymère est newtonien sur un large domaine de fréquence, la rhéofluidification est visible au-delà de  $10 \text{ rad.s}^{-1}$ .

La rhéométrie rotative a permis de caractériser le RADEL R5000 sur une gamme de fréquence de 4 décades et jusqu'à  $100 \text{ rad.s}^{-1}$ . La superposition temps température des courbes précédentes est représentée sur la figure 34, sur les valeurs de  $G'$ ,  $G''$  et la viscosité complexe à 360°C. Les valeurs des facteurs de translation sont indiqués en annexe 3.

La méthode s'applique bien pour ce polymère car les 6 courbes se superposent. Le comportement est celui d'un polymère classique, avec les pentes des droites proches de 1 pour  $G''$  et 2 pour  $G'$  entre  $10^0$  et  $10^2 \text{ rad.s}^{-1}$ . Le plateau newtonien s'étend sur 3 décades, de  $10^{-1}$  à  $100 \text{ rad.s}^{-1}$ . Le polysulfone RADEL R5000 est ensuite rhéofluidifiant.

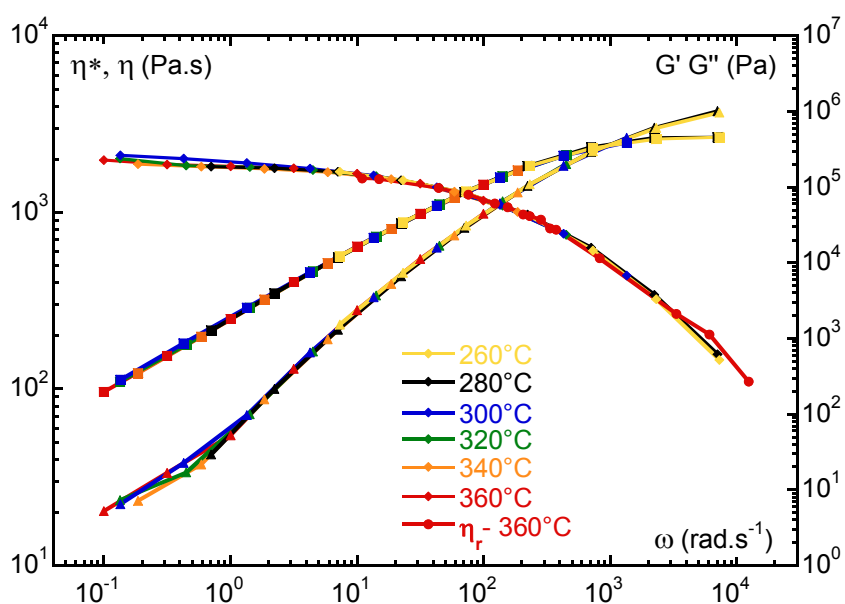


Figure 34 : Comportement de RADEL R5000 à 360°C, superposition temps-température des courbes à 280, 300, 320, 340°C et 360°C. rhéométrie capillaire à 360°C

Sur la figure 34, nous avons reporté les mesures de rhéométrie capillaire, en rouge, de manière à les comparer à la courbe maîtresse prévue par la superposition temps-température à 360°C. Les deux courbes se superposent, ce qui confirme la validité de la méthode de superposition temps-température pour les polysulfones. Ces essais permettent de prévoir le comportement du matériau pour des cisaillements d'environ  $10^4 \text{ rad.s}^{-1}$ , typiques des conditions d'extrusion.

#### I.3.4 SUMIKAEXCEL 5200P

Le polyéthersulfone SUMIKAEXCEL est extrudé à 360°C avec les filières 20/2, 10/1 et 10/0.5. La courbe de la figure 35 caractérise l'écoulement du polymère à 360°C entre 40 et 10000 s<sup>-1</sup>.

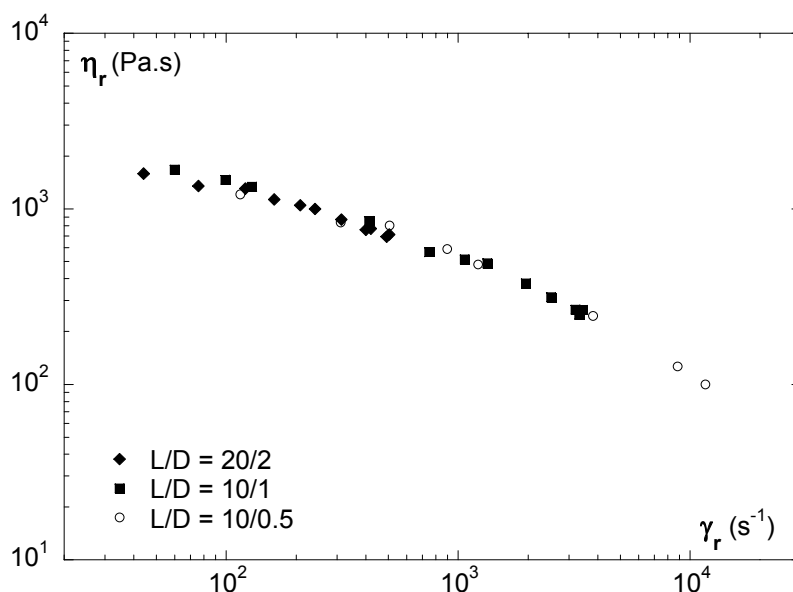


Figure 35: Courbe de viscosité de SUMIKAEXCEL 5200P à 360°C

Les courbes des différentes filières se superposent, ce qui indique que l'écoulement a lieu avec adhérence aux parois. Les enregistrements de pertes de charge stables, ainsi que l'aspect des extrudats lisses et transparents montrent que le fluide s'écoule sans instabilité. Le polymère SUMIKAEXCEL est rhéofluidifiant dans la gamme de cisaillement étudiée. Sa viscosité est égale à 1200 Pa.s à 100 s<sup>-1</sup> puis à environ 100 Pa.s pour un cisaillement égal à 10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>. Ces essais montrent l'extrudabilité du SUMIKAEXCEL à 360°C jusqu'à 10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>.

#### I.3.5 Comparaison des polymères étudiés

##### a) Courbes d'écoulement en cisaillement

Nous voulons maintenant faire une comparaison de la viscosité de tous ces polysulfones. La figure 36 représente la viscosité réelle ou complexe en fonction du gradient de cisaillement ou de la fréquence.

Les UDEL P3500 et P1700 sont étudiés à 300°C. En dessous de 100 s<sup>-1</sup>, la viscosité de l'UDEL P1700 est inférieure à celle de l'UDEL P3500. Au-delà de 100 s<sup>-1</sup>, les deux UDEL tendent vers une unique courbe.

Les courbes de viscosité à 360°C des polymères RADEL R5000 et SUMIKAEXCEL sont également assez proches. Le SUMIKAEXCEL n'a pas été caractérisé pour des gradients de cisaillement inférieurs à 40 s<sup>-1</sup>. Au-delà de 40 s<sup>-1</sup>, les courbes des RADEL R5000 et SUMIKAEXCEL se superposent.

Comparons maintenant ces deux groupes: Pour les cisaillements inférieurs à 2000 s<sup>-1</sup>, la courbe de viscosité des RADEL-SUMIKAEXCEL à 360°C se situe en dessous de celle des UDEL (environ

2000 contre 9000 Pa.s au plateau), qui sont étudiés à 300°C, soit 60°C de moins. Vers 2000 s<sup>-1</sup>, les courbes des 2 groupes se rejoignent, la viscosité est alors égale à 500 Pa.s.

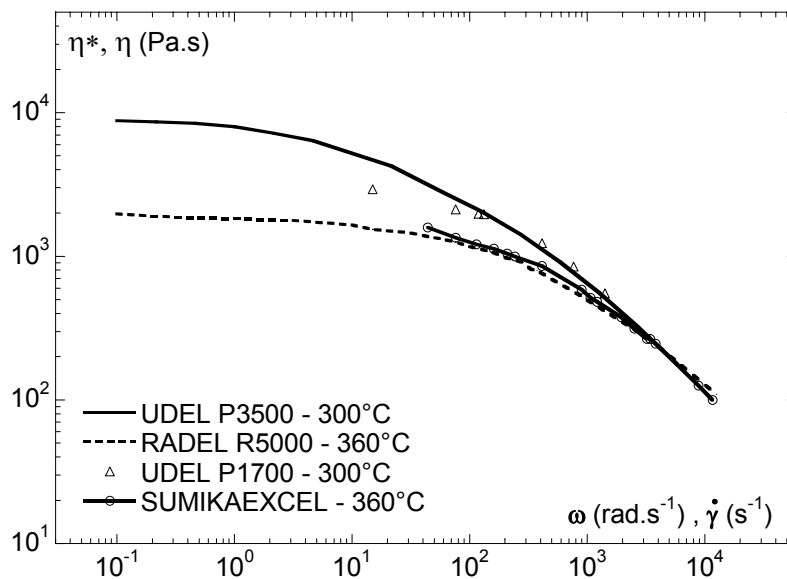


Figure 36: Courbes de viscosité des polysulfones étudiés

Pour extruder en situation industrielle, où les gradients de cisaillement sont proches de 10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>, nous sélectionnerons les UDEL car pour des niveaux de viscosité équivalents, les UDEL sont à la température la plus faible, 300°C contre 360°C pour les RADEL R5000 et le SUMIKAEXCEL.

Entre l'UDEL 3500 et 1700, nous utiliserons préférentiellement le P3500, qui est le grade recommandé pour l'extrusion par le fabricant.

Le RADEL R5000 et le SUMIKAEXCEL ne sont pas éliminés du fait de leurs propriétés mécaniques à l'état solide comme la contrainte de rupture en traction, la résistance au choc, au frottement, supérieures aux autres polysulfones étudiés.

#### b) Courbes d'écoulement en élongation

Pour l'application industrielle, il est prévu que les films soient extrudés par Batscap. Après l'extrusion, ils subiront un bi-étirage en sortie de filière, ce qui permettra de diminuer l'épaisseur du film en la contrôlant, et de lui conférer des propriétés mécaniques à l'état solide (résistance au choc, etc.) supérieures à un film non étiré. L'aptitude d'un polymère à être étiré à l'état fondu est liée à sa viscosité en élongation.

L'analyse de l'écoulement en orifice mince par la méthode de Cogswell [10], élargie par Binding [11] permet d'estimer la viscosité élongationnelle des polymères. La méthode, décrite en annexe 4 est basée sur l'hypothèse que l'écoulement dans une contraction est purement élongationnel sur l'axe de la contraction et en amont de la contraction. Elle permet d'évaluer alors les propriétés élongationnelles en régime transitoire.

Cette méthode est mise en œuvre sur les mesures de perte de charge en orifices minces pour les polysulfones UDEL P3500 à 300°C, RADEL R5000 et SUMIKAEXCEL P5200 à 360°C.

La figure 37 présente les résultats obtenus et permet de comparer l'aptitude à l'élongation des polysulfones étudiés.

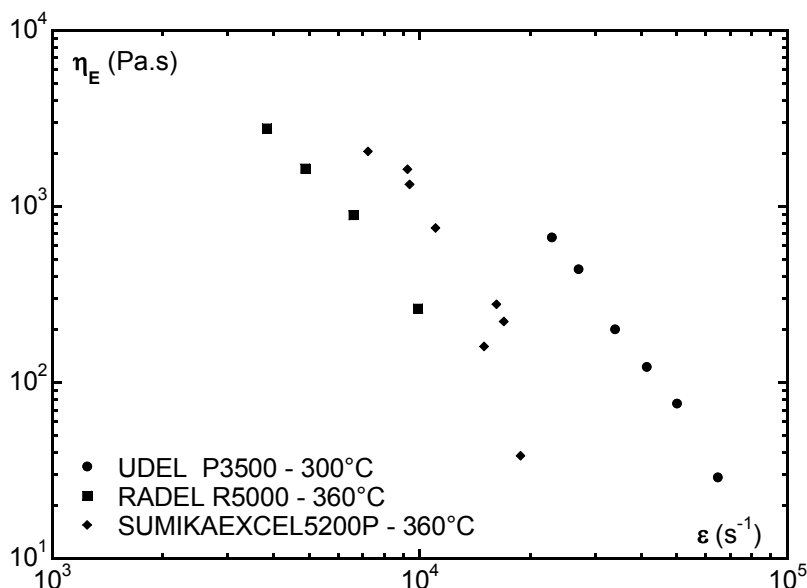


Figure 37: Courbes de viscosité en élongation des polymères

Pour les 3 polysulfones, le comportement est en loi de puissance, ce qui est une conséquence des hypothèses, et rhéofluidifiant. Les pentes des droites sont proches, les grandeurs élongationnelles varient de la même façon avec le taux d'élongation. A 360°C, à un taux d'élongation fixé, la viscosité élongationnelle du SUMIKAEXCEL est plus élevée que celle du RADEL, l'étrirage du SUMIKAEXCEL nécessitera donc plus d'énergie.

#### I.4 SULFONATION DES FILMS

La sulfonation apporte au polymère les propriétés de conduction protonique. La sulfonation en solution est largement mise en œuvre dans la littérature [12,14] et appliquée au niveau industriel. A l'opposé, la sulfonation des films est un procédé nouveau. Il a été développé par ERAS Labo au cours du projet. Il s'agit de modifier chimiquement un film de polysulfone obtenu par extrusion. Le film, une fois sulfoné, ne subira plus de traitement thermique, ce qui élimine le risque de désulfonation par dégradation thermique.

Dans un premier temps, les essais de sulfonation sont pratiqués sur les films de UDEL P3500 et RADEL R5000 extrudés au laboratoire. Leurs surfaces mesurent quelques mm<sup>2</sup>, leurs épaisseurs varient de 800 à 200µm. Ils ont été mono-étrirés manuellement en sortie de filière.

Ensuite, la mise au point du procédé de sulfonation a été réalisée par ERAS Labo sur des films mis en forme par extrusion bivaux puis bi-étrirés sur des machines de dimension "pilote", c'est à dire intermédiaire entre une extrudeuse de laboratoire et une extrudeuse industrielle. Cette extrusion

est réalisée par Batscap. L'épaisseur des films est de 85 $\mu\text{m}$ . Les films sont découpés en carrés de quelques  $\text{cm}^2$  avant d'être sulfonés.

#### I.4.1 Méthode de sulfonation

La réaction de sulfonation a lieu en phase hétérogène, c'est à dire que le polymère de départ et le polymère sulfoné ne sont pas solubles dans le même solvant. Le contact polymère - réactif est alors réduit, ce qui risque de limiter le rendement de la réaction. Pour compenser ce phénomène, il faut favoriser les interactions polymère - réactif par un gonflement élevé du polymère par le solvant. Cependant, le solvant utilisé doit gonfler le polymère sans aller jusqu'à la dissolution. L'agent de sulfonation est le chlorosulfonate de trimethylsilyle, qui est également utilisé pour la sulfonation en solution. C'est un réactif doux, il n'affecte pas les propriétés mécaniques des polysulfones car il permet d'éviter les coupures des chaînes polymères [12, 14].

Différentes conditions de température, de durées de réaction et d'épaisseurs de film ont été testées.

#### I.4.2 Résultats

Les essais de sulfonation menés sur les films d'UDEL P3500 extrudés n'ont pas été concluants : les films se déchirent ou se dissolvent au cours de la réaction chimique, ceci quel que soit le solvant utilisé. Le milieu réactionnel (solvant + acide chlorosulfonique) est trop agressif, il fragmente les chaînes polymères. L'UDEL a donc été abandonné pour cette voie d'élaboration.

A l'opposé, les films de RADEL ne présentent pas de modification de leur aspect après sulfonation. Leurs dimensions sont intactes et visuellement, les films ne présentent pas de fissures. La résistance aux solvants et aux acides des RADEL est supérieure à celle de l'UDEL, ce qui explique leur différence de comportement dans le milieu réactionnel.

Le risque majeur de ce procédé est de sulfoner en surface, sans que les groupements sulfoniques n'atteignent le cœur du film. Pour vérifier l'homogénéité de la sulfonation du film, la concentration en groupements sulfoniques, autrement dit la capacité d'échange ionique (CEI) dans l'épaisseur a été contrôlée par RMN- $^1\text{H}$ . En résultat, il n'y a pas de différence significative de C.E.I. en surface et au cœur du film. De plus, l'aspect du film de RADEL est identique avant et après la sulfonation, ce qui indique que les propriétés mécaniques du film n'ont sans doute pas été affectées.

#### I.4.3 Mesure des conductivités

Les mesures de conductivités sont réalisées au Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interfaces à Grenoble. Le détail des résultats est présenté dans les travaux de Maréchal [15].

Pour des taux de sulfonation de 0,94 et 1,18  $\text{mol H}^+.\text{kg}^{-1}$ , la conductivité à 20°C et 98% d'humidité est égale au maximum à 0,7  $\text{mS}.\text{cm}^{-1}$ , soit très faible. Pour des taux de sulfonation plus élevés, la

conductivité augmente fortement, elle atteint  $20 \text{ mS.cm}^{-1}$  pour une CEI de  $1,7 \text{ mol H}^+.\text{kg}^{-1}$  soit du même ordre de grandeur que la conductivité du Nafion<sup>®</sup> dans les mêmes conditions, qui vaut  $46 \text{ mS.cm}^{-1}$ .

Par ailleurs, les membranes de RADEL sulfoné sont observées au microscope électronique à balayage, la photographie obtenue pour une membrane sulfonée à  $1,7 \text{ mol H}^+.\text{kg}^{-1}$  est présentée sur la figure 38. Cette membrane a une porosité élevée, le diamètre des pores est irrégulier et au maximum de  $20 \mu\text{m}$ . La présence de ces pores pourrait ralentir la mobilité des protons.

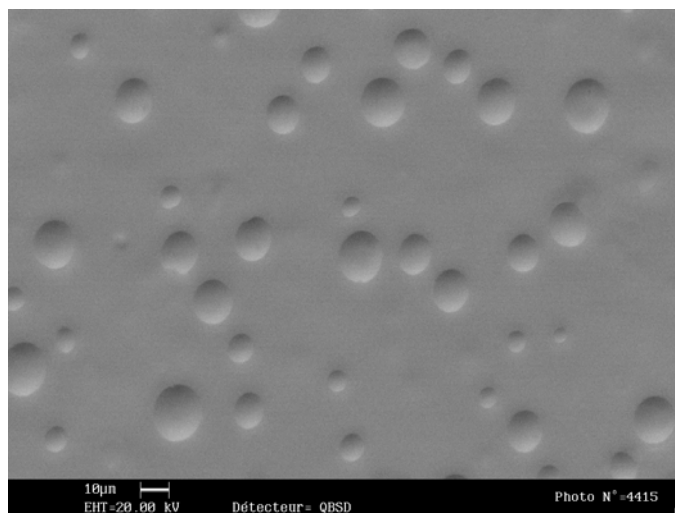


Figure 38 : Photographie d'une membrane de RADEL extrudée puis sulfonée à  $1,7 \text{ H}^+.\text{kg}^{-1}$  [15]

#### I.5 BILAN DE LA VOIE 1, SULFONATION DES FILMS DE POLYSULFONES COMMERCIAUX

Après l'étude rhéométrique de plusieurs polysulfones commerciaux, nous avons sélectionné les polysulfones UDEL P3500 et RADEL R5000. Ces polymères sont extrudables et leurs conditions de mise en forme ont été déterminées. Les autres polysulfones sont également extrudables et constituent des alternatives possibles.

Les films d'UDEL ne sont pas sulfonables, ils se dissolvent ou se déchirent lors de la sulfonation. La sulfonation des films de RADEL a été validée au stade du laboratoire sur quelques  $\text{cm}^2$ , il s'agit maintenant de transposer le procédé à l'échelle pilote, c'est à dire sur des films de  $150 \text{ cm}^2$ . Visuellement, la tenue mécanique des films est satisfaisante, c'est à dire qu'ils ne sont pas fissurés. La conductivité des films sulfonés est proche de celle du Nafion<sup>®</sup> dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative pour des taux de sulfonation de  $1,7 \text{ mol H}^+.\text{kg}^{-1}$ . Il est probable que ce fort taux de sulfonation entraîne une diminution des propriétés mécaniques des films même si leur aspect est inchangé. Une alternative consiste à incorporer au polymère une charge conductrice protonique, qui renforcera également la tenue mécanique des films à l'état solide. Cette étude fait l'objet du chapitre V.

## **II CARACTERISATION DES OLIGOMERES – LMOPS**

---

Nous avons vu que l'extrusion des polysulfones commerciaux est réalisable mais présente des difficultés. En effet, les températures de transitions vitreuses sont élevées, nous avons mesuré 190°C pour l'UDEL P3500 et 220°C pour le RADEL R5000. L'extrusion ayant lieu généralement à  $T_g+100^\circ\text{C}$ , les températures d'extrusion des polysulfones sont donc supérieures à 300°C. En situation industrielle, ces températures sont préjudiciables car elles provoquent l'usure prématurée du matériel (vis, fourreau, sondes, etc.). Même à de telles températures, les viscosités de ces polymères sont élevées. Pour l'UDEL, la viscosité au plateau est mesurée à 9000 Pa.s à 300°C et celle de RADEL à 3000 Pa.s à 360°C.

Une deuxième possibilité que nous avons envisagée pour cette "voie1" est d'extruder des macromonomères de polyélectrolytes post réticulables. De plus faible masse que ceux issus des polymères commerciaux, donc de viscosité beaucoup plus faible, ils pourront être extrudés à plus basse température. Cependant, ces faibles masses sont caractéristiques de chaînes courtes. Elles sont donc obligatoirement associées à des propriétés mécaniques à l'état solide, comme la contrainte de rupture en traction, la résistance au choc ou au frottement, inférieures à ce qu'elles sont pour les polysulfones commerciaux. Pour pallier à cet inconvénient, les extrémités des chaînes des oligomères contiennent des groupements phénylacétyléniques thermo-réticulables. Il s'agit de groupements chimiques capables de réagir entre eux sous l'effet de la température pour créer un réseau tridimensionnel qui apporte un renfort. La réticulation est prévue vers 400°C.

L'idée est donc d'extruder des films à base de ces oligomères à des températures suffisamment faibles, de façon à réduire le risque de réticulation pendant l'extrusion. Cela est envisageable du fait de leurs faibles masses. Ces films devront ensuite être réticulés à température supérieure à 300°C, ce qui devrait conférer à la membrane les propriétés de tenue mécanique. Les films seront ensuite sulfonés selon une procédure similaire à celle utilisée pour les polymères commerciaux.

L'élaboration et la caractérisation structurale de ces oligomères est effectuée par le LMOPS. L'objectif de notre travail est de savoir si ces matériaux peuvent être mis en forme par extrusion. Pour cela, nous avons effectué leur caractérisation thermique, pour déterminer les transitions vitreuses et les températures de dégradation. Nous avons également déterminé leur comportement en écoulement par rhéométrie. Les produits étant synthétisés en petite quantité, la technique utilisée est la rhéométrie rotative, qui nécessite une quantité d'échantillon faible.

Plusieurs échantillons ont été préparés, de nature chimique différente: les oligomères 100% biphénol et les oligomères 50% biphénol et 50% 1,4-bis(4-hydroxyphénoxy)benzène. Pour chaque type d'oligomères plusieurs masses molaires différentes ont été étudiées.



## II.1 OLIGOMERES 100% BIPHENOL

Les oligomères 100% biphenol sont synthétisés par polycondensation. La figure 39 représente leur structure chimique. Le motif de répétition de la chaîne polymère est le même que celui constituant le polyphénylsulfone RADEL R. Les extrémités des chaînes sont des motifs phénylacétylènes, réticulables à 340°C.

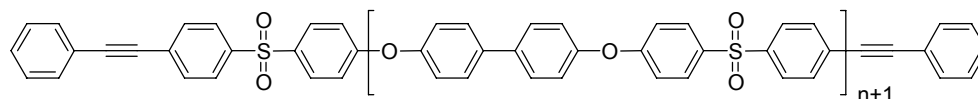


Figure 39 : Polyéthersulfone téléchélique [rapport ECOPAC2003 LMOPS]

Cinq échantillons ont été synthétisés, dont les masses molaires moyennes en nombre visées sont comprises entre 2000 et 10000 g.mol<sup>-1</sup>. Dans la suite, nous nommerons les échantillons par leurs masses visées. Les polymères se présentent sous forme d'une poudre fine blanchâtre.

### II.1.1 Caractérisation physico-chimique

La caractérisation physico-chimique des oligomères consiste en la détermination de leurs masses molaires moyennes, pour éventuellement prévoir leurs viscosités à partir de premières mesures, de leurs transitions thermiques, ce qui permet d'estimer la zone de température d'extrudabilité, et de leurs teneurs en eau afin d'étuver les échantillons avant l'étude rhéométrique.

Le tableau 7 présente les masses molaires moyennes en nombre Mn, la polymolécularité, les températures de transition vitreuse et de dégradation et enfin la teneur en eau des oligomères.

Masse molaire visée (g.mol <sup>-1</sup> )	10000	5000	3500	2500	2000
Masse molaire mesurée <sup>1</sup> dans THF (g.mol <sup>-1</sup> )	15800	8500	NS	NS	NS
Masse molaire mesurée <sup>1</sup> dans DMF (g.mol <sup>-1</sup> )	36200	29400	14700	10600	8400
Indice de polymolécularité <sup>1</sup> THF	1.54	1.66	NS	NS	NS
Indice de polymolécularité <sup>1</sup> DMF	1.54	1.35	1.55	1.35	1.21
Transition vitreuse <sup>1</sup> (°C)	193	190	189	175	162
Température de dégradation (°C)	350	200	ND	ND	ND
Teneur en eau (%)	2,4	2,0	ND	ND	ND

Tableau 7 : Masses moyenne en nombre, températures de transition vitreuse, de dégradation et teneur en eau des oligomères

<sup>1</sup> donnée fournie par le LMOPS, NS = insoluble, ND = non déterminé

- **Masses molaires**

Les mesures sont effectuées dans le THF (Tetrahydrofurane) et le DMF (Diméthylformamide). Les masses molaires mesurées, en équivalent polystyrène, sont présentées dans le tableau 7. On y voit que pour tous les lots, elles sont largement supérieures aux masses visées. Par ailleurs, le principe de la chromatographie d'exclusion stérique est basé sur la mesure du volume hydrodynamique du polymère, volume dépendant du solvant d'analyse. C'est pourquoi les mesures dans le THF sont très différentes de celles réalisées dans le DMF. Pour l'échantillon dont la masse visée est  $5000 \text{ g.mol}^{-1}$ , sa masse molaire est égale à 8500 dans le THF, elle vaut  $29400 \text{ g.mol}^{-1}$  dans le DMF.

Si les valeurs des masses molaires ne sont qu'un moyen de comparaison des échantillons entre eux, l'indice de polymolécularité  $I = M_w/M_n$ , c'est à dire le rapport des masses moyennes en masse et en nombre, doit être invariable quel que soit le solvant utilisé. C'est le cas ici pour l'échantillon à  $10000 \text{ g.mol}^{-1}$ , où l'indice de polymolécularité vaut 1,54 dans les deux solvants. Pour l'échantillon à  $5000 \text{ g.mol}^{-1}$ , les indices de polymolécularité sont proches: 1,66 dans le THF et 1,35 dans le DMF.

En théorie, l'indice de polymolécularité vaut 2 pour les polycondensats [5]. Pour tous nos échantillons, l'indice de polymolécularité est faible, compris entre 1,21 et 1,55 ce que l'on peut expliquer notamment par l'écart à la stœchiométrie utilisée pour la synthèse des macromonomères.

- **Transition vitreuse**

Pour la mise en forme des polymères, il est indispensable de déterminer leurs transitions thermiques. Les températures de transition vitreuse sont mesurées par calorimétrie différentielle à balayage, avec une montée en température de  $5^\circ\text{C}$  par minute. Les thermogrammes, présentés en annexe 5, indiquent une seule transition par polymère, ils sont donc totalement amorphes.

Pour les trois échantillons de masse les plus élevées, autrement dit 10000, 5000 et 3500, la température de transition vitreuse est environ de  $190^\circ\text{C}$ . Elle vaut  $175^\circ\text{C}$  pour l'échantillon à 2500 et  $162^\circ\text{C}$  pour l'échantillon à  $2000 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Les températures de transition vitreuse sont inférieures pour tous les échantillons, à celle du polymère commercial de structure équivalente RADEL R5000, qui vaut  $220^\circ\text{C}$ . La température d'extrusion des oligomères sera donc inférieure à celle du polymère commercial.

Il faut noter que les différences importantes de masses molaires entre les deux échantillons 10000 et 3500 ne se traduisent pas par un écart en terme de transition vitreuse, les  $T_g$  sont proches de  $190^\circ\text{C}$  pour les deux échantillons. Il faut atteindre la masse de 2500 pour avoir une transition plus

basse à 175°C. Elle vaut 162°C pour l'oligomère de 2000 g.mol<sup>-1</sup>. Par conséquent, les échantillons à 2000 et 2500 g.mol<sup>-1</sup> seront extrudés à température plus basse que les autres échantillons.

- **Dégradation**

Pour éviter une dégradation des oligomères pendant la mise en forme, nous devons connaître la température à partir de laquelle ils se dégradent. Cette température est déterminée par analyse thermogravimétrique. La figure 40 représente les pertes de masse pour les deux oligomères à 10000 et 5000 g.mol<sup>-1</sup> en fonction de la température. Les autres échantillons n'ont pas été étudiés.

Le 10000 montre une première perte de masse entre 20°C et 200°C, de l'ordre de 1,9%, ce qui correspond à l'évaporation de l'eau. On observe ensuite un plateau jusqu'à 350°C, puis la masse commence à diminuer. Notons que la dégradation peut avoir lieu sans perte de masse, la température de dégradation de l'oligomère 10000 peut donc être inférieure à 350°C.

Pour le 5000, la perte de masse attribuée à l'évaporation de l'eau représente 1,5%. Une lente diminution a lieu à partir de 200°C, ceci marque le début de la dégradation.

La température de dégradation est inférieure à 350°C pour le 10000 et elle est d'environ 200°C pour le 5000, ces valeurs sont reportées dans le tableau 7. La dégradation se produit à plus faible température pour l'oligomère de plus faible masse. Cela peut être attribué au fait que le polymère se coupe en fragments volatils, formés plus rapidement dans le cas de l'oligomère de masse la plus faible.

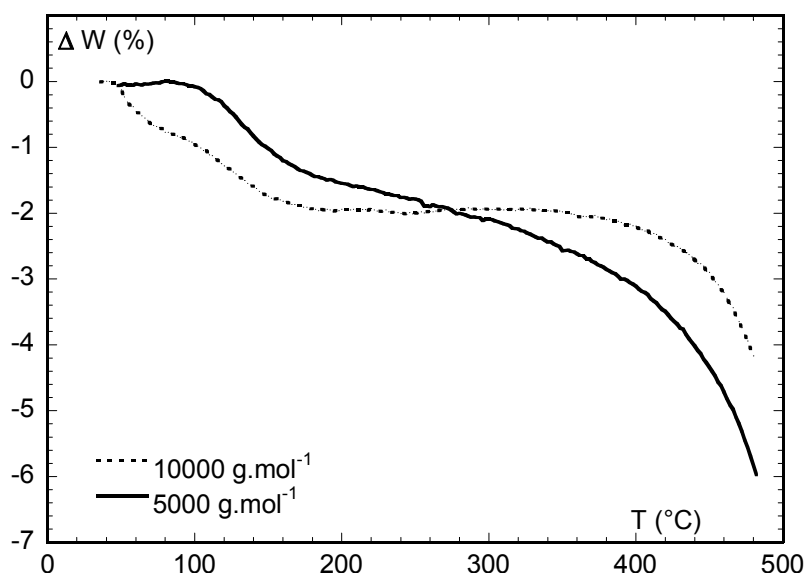


Figure 40 : Analyse thermogravimétrique des oligomères 10000 et 5000 g.mol<sup>-1</sup>

Pour conclure, il faut noter que la plage de température entre les transitions vitreuses et les températures de dégradation est réduite pour tous les échantillons. Pour l'échantillon à 5000 g.mol<sup>-1</sup>, cette plage est quasi-inexistante puisque la transition vitreuse et la température de dégradation ont lieu à la même température, vers 200°C, son extrusion ne serait donc pas envisageable. Quant à

l'échantillon à  $10000 \text{ g.mol}^{-1}$ , où la plage de température entre la transition vitreuse et la température de dégradation est au maximum de  $150^\circ\text{C}$ , son extrusion sera envisageable dans les conditions habituelles de température, c'est à dire vers  $T_g + 100^\circ\text{C}$ .

- **Teneur en eau**

Une étude dynamique de la teneur en eau des échantillons permet de fixer les conditions d'étuvage préalablement à leur mise en forme ou à leur étude rhéométrique.

Les polymères en poudre sont placés à l'étuve à  $70^\circ\text{C}$  jusqu'à la stabilisation de leur masse. Après 24 heures, le  $10000$  et  $5000 \text{ g.mol}^{-1}$  ont perdu respectivement 2,4 et 2,0 % d'eau et leurs masses n'évoluent plus. La teneur en eau des autres oligomères n'a pas été déterminée. Néanmoins, tous les échantillons seront systématiquement étuvés à  $70^\circ\text{C}$  pendant 24 heures pour les essais de calorimétrie différentielle à balayage et les essais rhéométriques.

### II.1.2 Caractérisation rhéométrique

#### **a) Etude rhéométrique en dynamique des échantillons à $10000$ , $5000$ et $3500 \text{ g.mol}^{-1}$**

Pour l'oligomère de masse  $10000$ , la plage de température d'extrudabilité a été déterminée précédemment entre  $200$  et  $350^\circ\text{C}$ . Or, en dessous de  $300^\circ\text{C}$ , ce polymère est trop rigide, il ne s'écoule pas. L'étude rhéométrique de l'échantillon noté  $10000$  sera donc menée à  $300^\circ\text{C}$  soit  $T_g + 100^\circ\text{C}$  et  $320^\circ\text{C}$  soit  $T_g + 120^\circ\text{C}$ .

Un premier échantillon est utilisé pour déterminer le régime linéaire du matériau par des essais à fréquence fixée, en variant la déformation.

Avec un nouvel échantillon, nous réalisons un balayage en fréquence dans le régime linéaire déterminé précédemment.

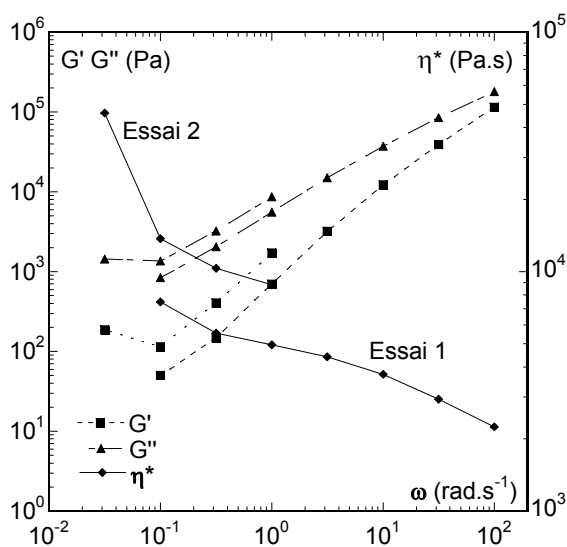


Figure 41 :  $10000 \text{ g.mol}^{-1}$  à  $300^\circ\text{C}$  sous air, balayage en fréquence

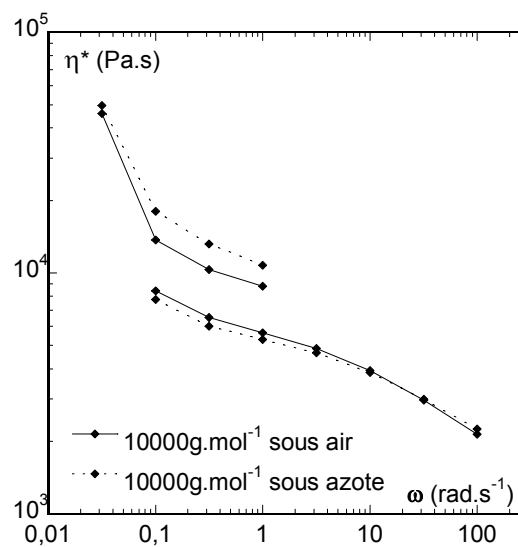


Figure 42 :  $10000 \text{ g.mol}^{-1}$  à  $300^\circ\text{C}$ , comparaison balayage sous air et azote

Pour les fréquences les plus élevées, les durées des mesures sont courtes, au maximum de quelques minutes, le matériau est proche de son état initial, tandis que pour les fréquences les plus faibles, les durées des mesures sont beaucoup plus élevées, 15 minutes environ pour avoir la mesure à  $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ . Pendant cette durée, le matériau peut évoluer, c'est ce que l'on observe sur cet échantillon.

En effet, l'échantillon est caractérisé à fréquence décroissante, dans un premier temps entre  $10^2$  et  $10^{-1} \text{ rad.s}^{-1}$  à la déformation de 1%. Cet essai représenté sur la figure 41 et noté Essai 1, dure environ 10 minutes. Le même échantillon est ensuite caractérisé entre  $10^0$  et  $10^{-2} \text{ rad.s}^{-1}$  à la déformation de 10% (Essai 2 sur la figure 41). La durée de cet essai est d'environ 15 minutes. Les résultats ne se superposent pas à ceux de l'essai 1. Les modules  $G'$ ,  $G''$  et la viscosité ont augmenté, celle-ci est donc passée de 5000 à 9000 Pa.s en 10 minutes. Le matériau a donc évolué pendant la durée de l'essai.

De plus, entre  $10^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ rad.s}^{-1}$ , la viscosité augmente de façon inhabituelle (environ 1 décade) pour ce type de polymère, alors que l'on devrait avoir un plateau newtonien. Le phénomène est accentué à  $320^\circ\text{C}$ , c'est pourquoi il ne nous est pas apparu nécessaire de poursuivre les essais au-delà de cette température.

Regardons maintenant l'évolution du matériau en fonction du temps. Sur le graphique représenté sur la figure 43, la déformation est fixée à 1% et la fréquence à  $10 \text{ rad.s}^{-1}$ . Nous observons une augmentation de viscosité de 2800 Pa.s à 7600 Pa.s en 600 secondes soit 10 minutes, ce qui est considérable. Ce phénomène n'a pas été observé avec les polysulfones commerciaux. Ces mesures montrent que le matériau n'est pas stable à  $300^\circ\text{C}$ .

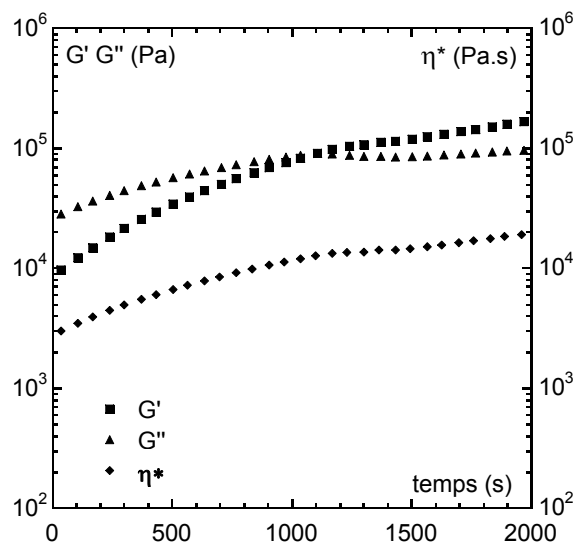


Figure 43 :  $10000 \text{ g.mol}^{-1}$  à  $300^\circ\text{C}$  sous air en fonction du temps, à 1% et  $10 \text{ rad.s}^{-1}$

Pour expliquer cette augmentation de viscosité, nous émettons deux hypothèses. Premièrement, la dégradation du matériau peut être à l'origine d'une augmentation de viscosité car les chaînes de

faibles masses, volatiles, pourraient s'évaporer et provoquer le durcissement du matériau. La deuxième hypothèse, plus plausible, est associée à la réticulation de l'oligomère.

Afin de vérifier si ce phénomène est lié à la dégradation du matériau, nous réalisons un balayage en fréquence sous balayage d'azote, représenté sur la figure 42. Aux incertitudes de mesure près, les deux essais, sous air et sous azote sont superposables, l'augmentation de viscosité n'est donc pas due à la dégradation du matériau, dégradation qui serait ralentie en atmosphère d'azote.

La seconde hypothèse associée à cette augmentation de viscosité est la réticulation prématurée de l'oligomère. La température de réticulation des oligomères tels qu'ils ont été élaborés est de 340°C, cependant, il est possible que la réticulation se produise à température plus faible. Le moyen de le vérifier est de dissoudre l'oligomère après l'étude rhéométrique dans un des solvants de l'oligomère "neuf". Nous avons utilisé le DMF à 40°C. L'oligomère ayant subi l'étude rhéométrique ne se dissout plus, il a donc réticulé.

L'étude du comportement en rhéométrie dynamique montre donc qu'il ne sera pas possible d'envisager la mise en forme de ce polymère en l'état.

Pour le deuxième échantillon, c'est à dire l'oligomère 5000, la plage d'extrudabilité est inexistante: ses températures de transition vitreuse et de dégradation sont très proches. Néanmoins, son étude rhéométrique a été tentée entre 240, soit  $T_g+40^\circ\text{C}$  et 320°C, soit  $T_g+120^\circ\text{C}$ , sans observer visuellement de dégradation du matériau. En dessous de 240°C, le polymère est trop rigide, il ne s'écoule pas. Le même phénomène que précédemment a été observé c'est à dire que l'oligomère réticule pendant l'étude rhéométrique. De la même façon, l'oligomère à 5000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  n'est pas extrudable en l'état.

L'échantillon 3500  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  est étudié à 300°C, soit  $T_g+90^\circ\text{C}$ . La détermination du domaine linéaire n'est pas aisée car les modules  $G'$ ,  $G''$  et la viscosité augmentent pendant la durée de l'essai, pourtant très courte, environ 2 minutes. La viscosité est par exemple multipliée par 2 pendant la première minute à 300°C, en 2,5 minutes, elle augmente d'une décade, soit de 100 à 1000 Pa.s.

Ce matériau n'est donc pas stable à 300°C, il n'est pas extrudable en l'état et son étude n'a pas été poursuivie. La cinétique de réticulation semble donc accélérée par rapport aux échantillons à 10000 et 5000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ce qui peut s'expliquer par la concentration plus forte en insaturation quand les chaînes sont plus courtes.

- **Comparaison des oligomères 10000 et 5000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$**

Pour tracer les courbes d'écoulement à 300°C à partir de l'étude rhéométrique des oligomères à 5000 et 10000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , nous considérons comme "valables" les points obtenus avec des échantillons "neufs", c'est à dire qui sont chauffés à 300°C pour la première fois et pour des taux de cisaillement supérieurs à 0,3  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ , qui correspondent à un échantillon resté moins de 5

minutes à 300°C. Les résultats pour les oligomères de masse 10000 et 5000 g.mol<sup>-1</sup> sont portés en figure 44. Les points correspondent aux mesures expérimentales, les courbes représentent l'estimation de la viscosité au plateau newtonien. Ces résultats sont comparés à ceux du polymère de structure chimique identique, le RADEL R5000 à la même température.

L'oligomère de masse la plus faible a la viscosité la plus faible, ce qui est parfaitement cohérent. Les niveaux de viscosités des deux oligomères sont inférieurs à celui du polymère RADEL R5000, de plus d'une décade pour le 5000 g.mol<sup>-1</sup>.

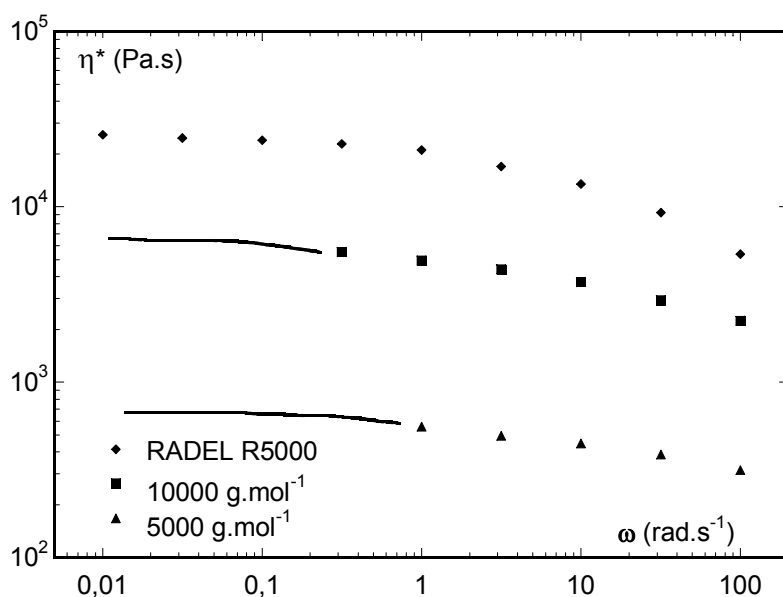


Figure 44 : Comparaison des viscosités des oligomères 10000 et 5000, et de RADEL R5000 à 300 C°

Pour conclure, l'objectif de synthétiser des polymères de viscosité inférieure à celle des polysulfones commerciaux est atteint, néanmoins, ces oligomères réticulent aux températures d'extrusion. C'est pourquoi des oligomères de masses réduites ont été synthétisés: Il s'agit des échantillons à 2500 et 2000 g.mol<sup>-1</sup>.

La viscosité des polymères à chaînes flexibles varie avec leur masse selon la loi suivante [9]:

$$\eta_0 \propto M^{3,4 \pm 0,1}$$

La figure 45 représente la viscosité au plateau  $\eta_0$  des oligomères à 10000 et 5000 g.mol<sup>-1</sup> en fonction des masses visées Mn. La pente de la droite qui relie les viscosités des échantillons à 10000 et 5000 g.mol<sup>-1</sup> est égale à 3,4 comme le prévoit la théorie [9].

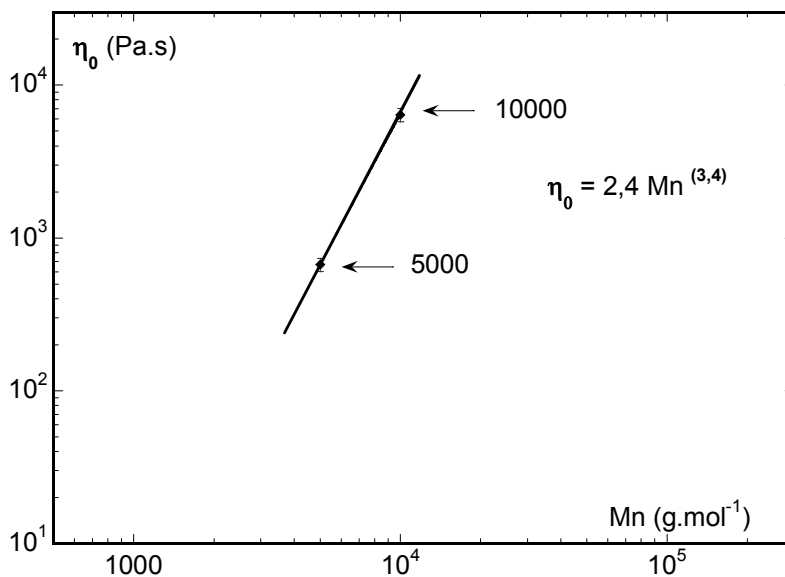


Figure 45: Viscosité au plateau  $\eta_0$  à 300°C des échantillons des oligomères 10000 et 5000 g.mol<sup>-1</sup> en fonction des masses Mn

#### b) Etude rhéométrique en dynamique des échantillons à 2500 et 2000 g.mol<sup>-1</sup>

L'échantillon 2500 g.mol<sup>-1</sup> est étudié entre 220°C, soit Tg + 45 et 260°C, c'est à dire Tg + 85°C. En dessous de 220°C, le matériau ne coule pas suffisamment pour être installé sur les outils du rhéomètre.

La figure 46 représente la viscosité en fonction de la fréquence à 220, 240 et 260°C. Pour les températures étudiées, le comportement du matériau est newtonien entre 10<sup>-1</sup> et 10<sup>2</sup> rad.s<sup>-1</sup>. La température a un effet important sur la viscosité, puisqu'elle passe de 2700 Pa.s à 220°C à 220 Pa.s à 240°C, puis environ 50 Pa.s à 260°C. L'étude rhéométrique ne peut être poursuivie au-delà de 260°C, à cette température, la réticulation, qui se traduit par une augmentation de la viscosité, est perceptible sur la durée de l'essai, d'environ 10 minutes, comme le montre la figure 46.

L'échantillon 2000 g.mol<sup>-1</sup> est étudié entre 200°C, soit Tg+38 et 260°C, c'est à dire environ Tg+100°C. Entre 200 et 260°C, le comportement du matériau est newtonien dans la gamme de fréquence étudiée entre 10<sup>-2</sup> et 10<sup>2</sup> rad.s<sup>-1</sup>, comme le montre la figure 47 qui représente la viscosité de l'oligomère 2000 g.mol<sup>-1</sup> en fonction de la fréquence de 0,1 à 100 rad.s<sup>-1</sup>. La température a un effet important sur la viscosité, puisqu'elle passe de 4000 Pa.s à 200°C à 170 Pa.s à 220°C, puis à 36 Pa.s pour 240°C. La courbe obtenue à 260°C ne présente pas de plateau newtonien, la viscosité augmente pendant la durée de l'essai, car l'oligomère réticule à cette température.



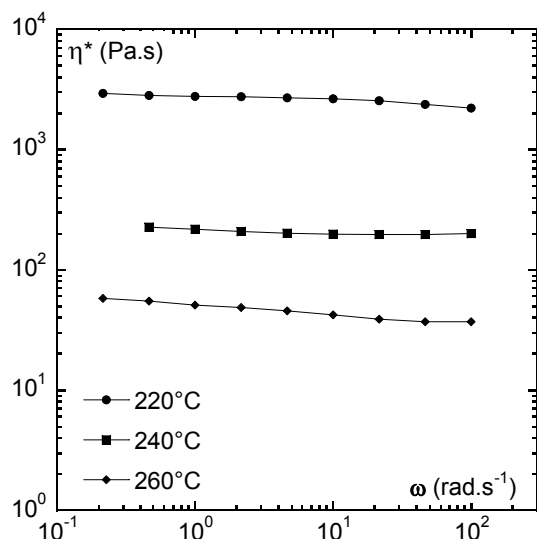


Figure 46 : Viscosité complexe de l'oligomère 2500 sous air à 220, 240 et 260°C en fonction de la fréquence

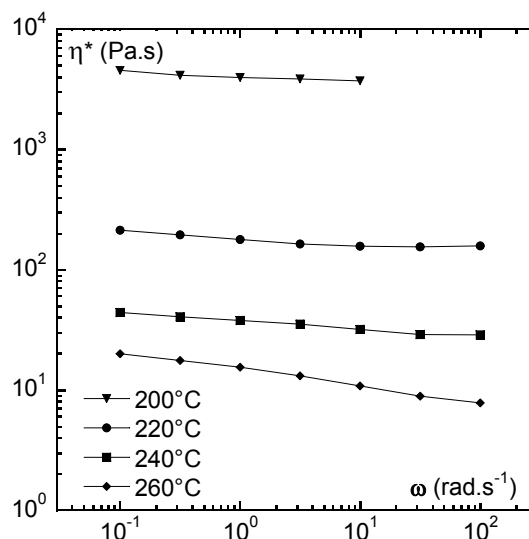


Figure 47 : Viscosité complexe de l'oligomère 2000g.mol<sup>-1</sup> sous air à 200, 220, 240 et 260°C en fonction de la fréquence

- Comparaison des oligomères 2500 et 2000 g.mol<sup>-1</sup>

La figure 48 représente les viscosités des oligomères de 2000 et 2500 g.mol<sup>-1</sup> à 240°C en fonction de la fréquence, ces résultats sont comparés à ceux du polymère de structure chimique identique, le RADEL R5000 à 300°C, car ce polymère est solide à 240°C.

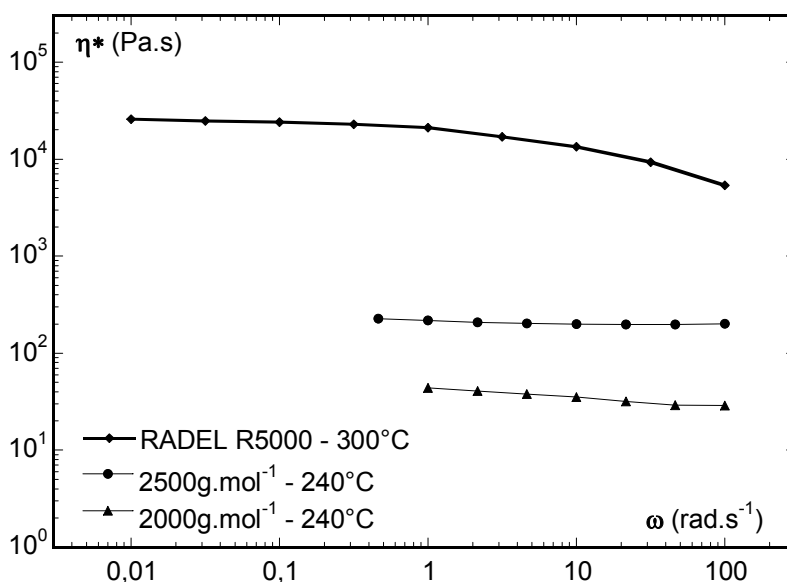


Figure 48 : Comparaison des viscosités des 2500 et 2000 g.mol<sup>-1</sup> à 240°C et RADEL à 300°C

L'oligomère de masse la plus faible a la viscosité la plus faible, ce qui est parfaitement cohérent. Les niveaux de viscosités des deux oligomères à 240°C sont inférieurs à celui du polymère RADEL R5000 à 300°C. Le comportement rhéométrique est newtonien dans la zone de fréquence étudiée. Des essais à cisaillement plus élevés permettraient de conclure sur l'extrudabilité de ces

oligomères, cependant leurs températures de mise en forme devront être inférieures à 240°C pour éviter leur réticulation.

#### II.1.3 Conclusion

Le LMOPS est parvenu à synthétiser des oligomères de structures chimiques et de longueurs de chaînes contrôlées. Nous avons vu que les transitions vitreuses de ces oligomères sont inférieures à celle du polymère commercial de structure équivalente, le RADEL R5000. Les viscosités sont également inférieures à celle du polymère commercial pour la même gamme de fréquence. La diminution de viscosité est nettement supérieure à ce que laissait prévoir la faible baisse de la transition vitreuse.

Cependant, l'étude rhéométrique a montré que les échantillons de masses égales à 10000, 5000 et 3500 g.mol<sup>-1</sup> ne sont pas extrudables en l'état car ils réticulent vers 300°C, température à laquelle ils pourraient être mis en forme. En dessous de 300°C, ils ne sont pas suffisamment fluides pour être extrudés. Il faudra les plastifier afin d'abaisser leur température de transition vitreuse et donc être en mesure de les extruder à des températures suffisamment faibles pour éviter la réticulation.

Les oligomères de plus faibles masses molaires, à 2000 et 2500 g.mol<sup>-1</sup> réticulent moins rapidement que les oligomères à 10000 et 5000 g.mol<sup>-1</sup>. Cependant, leur mise en forme est possible sur un intervalle de température très étroit, entre 200 et 240°C. En cas d'échauffement local, le risque de réticulation dans l'extrudeuse est alors présent.

Pour éliminer ce risque de réticulation pendant l'extrusion, d'autres matériaux ont été synthétisés, dont la densité de réticulation serait plus faible, il s'agit de mélanges d'oligomères monofonctionnels et difonctionnels: les cooligomères biphénol/BHPB.

## II.2 COOLIGOMERES BIPHENOL/BHPB

Dans la structure polyéthersulfone, l'entité apportant la flexibilité à la chaîne est le pont éther entre les cycles aromatiques. L'objectif de cette approche est donc d'augmenter le nombre de ces ponts éthers. Pour cela, nous emploierons le monomère 1,4-bis(4-hydroxyphénoxy)benzène que l'on nommera BPHP. Chaque unité de répétition de ce monomère ajoute 3 ponts éthers dans la chaîne polymère.

Les cooligomères sont préparés à partir de BPHP à 50%, du 4,4'-dichlorodiphénylesulfone, du biphénol à 50% et de la terminaison fonctionnalisée phénylacétylène. La figure 49 représente la structure chimique de ces oligomères. Les masses molaires visées sont 5000 et 10000 g.mol<sup>-1</sup>.

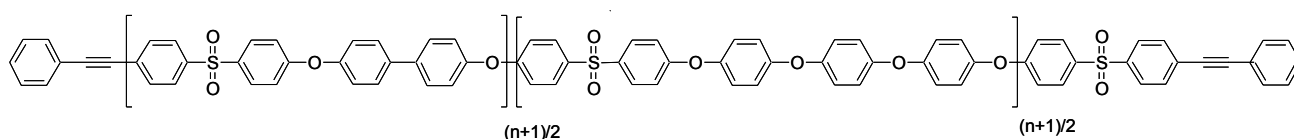


Figure 49 : Structure des cooligomères biphénol / BHPB

#### II.2.1 Caractérisation physico-chimique

Ces cooligomères ont été caractérisés comme précédemment pour les oligomères 100% biphénoles. Les mesures de masses molaires en masse, de transition vitreuse et de température de dégradation sont reportées dans le tableau 8.

Masse molaire visée (g/mol)	<b>10000</b>	<b>5000</b>
Masse molaire mesurée <sup>1</sup> dans THF (g/mol)	10800	6500
Masse molaire mesurée <sup>1</sup> dans DMF (g/mol)	29900	21700
Transition vitreuse <sup>1</sup> (°C)	175	166
Température de dégradation <sup>1</sup> (°C) <sup>2</sup>	380	300

Tableau 8 : Masses molaires en masse des oligomères et caractéristiques thermiques  
<sup>1</sup> données fournies par le LMOPS

- **Masses molaires**

Les masses molaires mesurées sont présentées en équivalent polystyrène. Pour les deux lots, elles sont supérieures aux masses visées. Comme nous l'avons vu pour les oligomères 100% biphénoles, les valeurs des masses molaires ne peuvent être utilisées que par comparaison entre elles. Néanmoins, les mesures obtenues dans le THF sont proches des masses visées. La mesure donne 10800 g.mol<sup>-1</sup> pour une masse visée de 10000 et 6500 g.mol<sup>-1</sup> pour une masse visée de 5000 g.mol<sup>-1</sup>. Dans le DMF, pour une masse visée de 10000, la mesure donne environ 30000 g.mol<sup>-1</sup>.

- **Température de transition vitreuse**

Si nous comparons maintenant les résultats de transition vitreuse à ceux des oligomères de mêmes masses molaires et constitués uniquement de biphénoles, nous observons une diminution importante de la T<sub>g</sub>.

Pour une masse de 5000 g.mol<sup>-1</sup>, la transition vitreuse passe de 190°C pour l'oligomère 100% biphénoles à 166°C pour le cooligomère 50% biphénoles et 50% BHPB. Ces matériaux sont donc plus flexibles que ceux préparés précédemment. Pour 10000 g.mol<sup>-1</sup>, la transition vitreuse passe de 190°C pour l'oligomère 100% biphénoles à 175°C pour le cooligomère 50% biphénoles et 50% BHPB.

- **Température de dégradation**

Les températures de dégradation sont inférieures à celles mesurées pour les oligomères 100% biphénoles. Néanmoins, pour le 5000 g.mol<sup>-1</sup>, la plage de mise en forme est large, elle s'étend de 166

à 300°C, soit environ 130°C. Pour le 10000 g.mol<sup>-1</sup>, la plage de mise en forme s'étend de 175 à 380°C, soit plus de 200°C.

### II.2.2 Caractérisation rhéométrique

L'objectif est de caractériser ces matériaux sur la gamme de température et de cisaillement la plus large possible.

- **Etude rhéométrique de l'oligomère 10000 g.mol<sup>-1</sup>**

L'échantillon 10000 g.mol<sup>-1</sup> est étudié entre 200°C, soit T<sub>g</sub> + 25 et 300°C, c'est à dire T<sub>g</sub> + 125°C, la température restant inférieure à la température de dégradation.

En dessous de 200°C, le matériau ne coule pas. La figure 50 présente les courbes de la viscosité complexe de 200 à 300°C en fonction de la fréquence entre 0,1 et 100 rad.s<sup>-1</sup>, mesurées à une déformation de 10%. Dans ce domaine de fréquence, le comportement du matériau est newtonien, excepté à 200°C, où l'on observe un comportement rhéofluidifiant. Le matériau est stable aux températures testées pendant la durée des essais, soit environ 20 minutes. Cette large gamme de température étudiée permet, par la méthode de la superposition temps température, de connaître le comportement du matériau à des fréquences supérieures à 10<sup>5</sup> rad.s<sup>-1</sup>.

La figure 51 présente la superposition à la température de référence de 300°C. Le comportement est celui d'un polymère classique avec les pentes de G' et G'' proches de 1 et 2 respectivement. Le plateau newtonien à 70 Pa.s s'étend jusqu'à environ 100 rad.s<sup>-1</sup>. Pour les fréquences supérieures, le caractère rhéofluidifiant est très prononcé. La viscosité atteint 4 Pa.s à 2,5.10<sup>5</sup> rad.s<sup>-1</sup>. Ces viscosités faibles, associées à la stabilité du matériau pendant la durée de l'étude montre l'extrudabilité de ce cooligomère à 10000 g.mol<sup>-1</sup>. De plus, le domaine de température de mise en forme est large, entre 200 et 300°C.

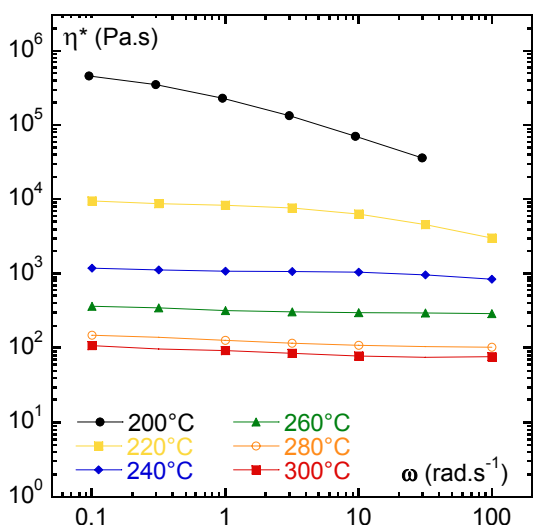


Figure 50 : Viscosité complexe de l'oligomère 10000 sous air à 200, 220, 240, 260, 280 et 300°C en fonction de la fréquence

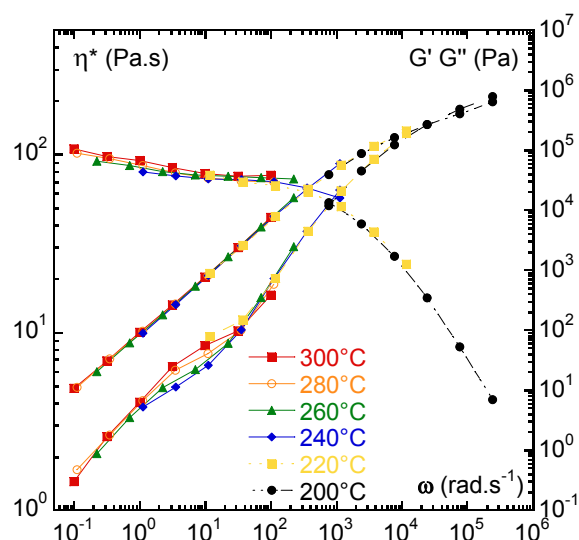


Figure 51 : Superposition temps température des courbes à 200, 220, 240, 260, 280 et 300°C pour l'oligomère 10000, T référence = 300°C

- Etude rhéométrique de l'oligomère 5000 g.mol<sup>-1</sup>

L'échantillon 5000 g.mol<sup>-1</sup> est étudié entre 200°C, soit T<sub>g</sub> + 34°C et 240°C, c'est à dire T<sub>g</sub> + 74°C. En dessous de 200°C, le matériau ne coule pas. Au-dessus de 240°C, la viscosité de l'oligomère augmente pendant la durée de l'essai, l'étude n'a pas été poursuivie.

La figure 52 présente les courbes de la viscosité complexe de 200 à 240°C en fonction de la fréquence entre 0,1 et 100 rad.s<sup>-1</sup>, mesurée à une déformation de 10%. Dans ce domaine de fréquence, le comportement du matériau est newtonien pour toutes les températures étudiées. Le matériau est stable aux températures testées pendant la durée des essais, soit environ 10 minutes.

La figure 53 présente la superposition temps-température à la référence de 240°C. Le plateau newtonien vers 100 Pa.s s'étend jusqu'à des fréquences élevées, environ 10<sup>4</sup> rad.s<sup>-1</sup>. Pour les fréquences supérieures, une légère rhéofluidification est observée à 240°C. Ces viscosités faibles, associées à la stabilité du matériau pendant la durée de l'étude montre l'extrudabilité de ce cooligomère à 5000 g.mol<sup>-1</sup>.

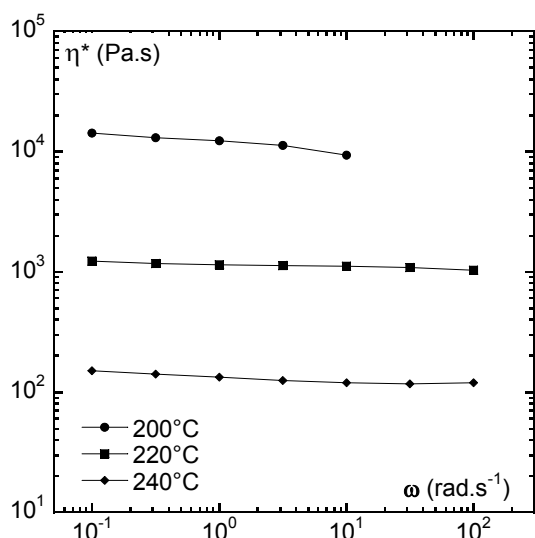


Figure 52 : Viscosité complexe de l'oligomère 5000 sous air à 200, 220 et 240°C en fonction de la fréquence

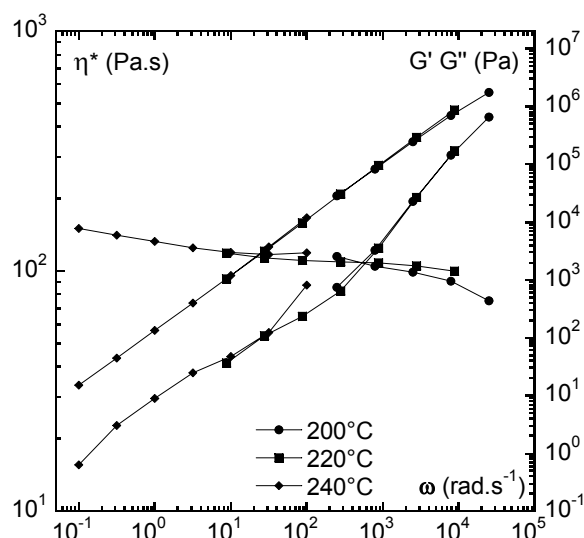


Figure 53 : Superposition temps température des courbes à 200, 220 et 240°C pour l'oligomère 5000, T référence = 240°C

- Comparaison des oligomères à 10000 et 5000 g.mol<sup>-1</sup>

Comparons maintenant les viscosités des deux cooligomères 50% biphenol et 50% BHPB, ainsi que celle du polymère commercial RADEL R5000. La figure 54 représente les viscosités complexes des cooligomères étudiés à 240°C et celle du RADEL R5000 à 300°C entre 0,1 et 100 rad.s<sup>-1</sup>.

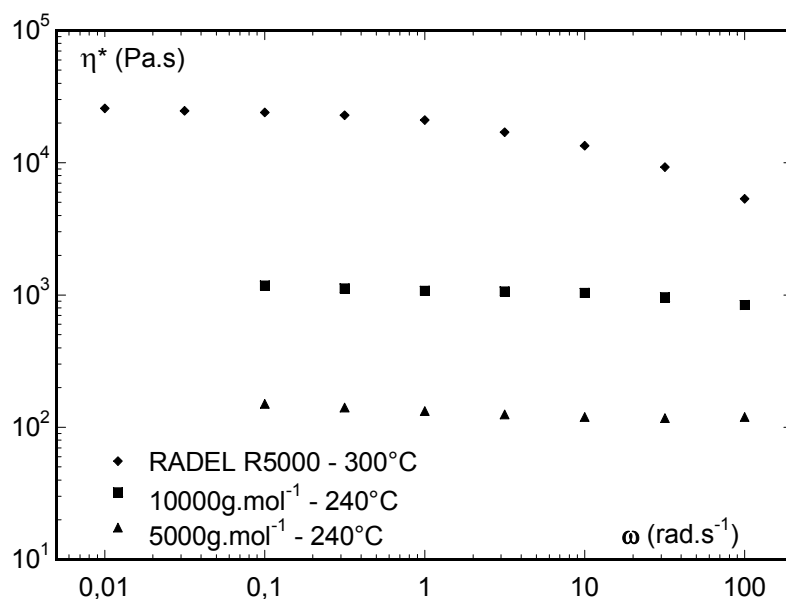


Figure 54 : Comparaison des viscosités des oligomères 5000 et 1000 g.mol<sup>-1</sup> à 240°C, et RADEL à 300°C

L'oligomère de masse la plus faible 5000 g.mol<sup>-1</sup> a la viscosité la plus faible, ce qui est parfaitement cohérent. Les niveaux de viscosités des deux oligomères sont inférieurs à celui du polymère RADEL R5000, de plus d'une décade pour le 5000 g.mol<sup>-1</sup>. Notons également que les cooligomères sont représentés à 240°C alors que la courbe de viscosité du polysulfone commercial est représentée à 300°C, soit un gain de 60°C sur la température, qui se superpose au gain en terme de viscosité. Ces gains s'entendent tous les deux dans le sens d'une meilleure extrudabilité.

### II.2.3 Conclusion

Les cooligomères 50% biphénol et 50% BHPB synthétisés par le LMOPS sont stables aux températures d'extrusion testées, c'est-à-dire qu'ils ne réticulent pas, contrairement aux oligomères 100% biphénol de masse identique. Leurs températures de transition vitreuse sont inférieures, ce qui confirme que la flexibilité de ces matériaux est améliorée en introduisant dans la structure des chaînes avec davantage de groupements éthers.

L'étude rhéométrique a mis en évidence la possibilité d'extruder les échantillons à 5000 et 10000 g.mol<sup>-1</sup>, et leur domaine de température de mise en forme est large, de plus de 130°C. Les viscosités sont inférieures à 100 Pa.s pour des températures d'extrusion maximales de 300°C, c'est à dire inférieures de 60°C à la température d'extrusion du polymère commercial de structure équivalente RADEL.

Finalement, le choix de la masse de l'oligomère sera un compromis entre ses capacités d'extrudabilité et les propriétés finales du matériau à l'état solide. Ainsi, si la viscosité plus faible de l'oligomère de masse 5000 g.mol<sup>-1</sup> lui donne l'avantage sur le 10000 g.mol<sup>-1</sup> pour être extrudé, il pourrait s'avérer que la rigidité induite par la réticulation de l'oligomère de masse 5000 g.mol<sup>-1</sup> soit

trop élevée, le matériau serait alors cassant, ce qui l'exclut pour l'élaboration de membranes pour pile à combustible.

Un film de cooligomère 50% biphénol et 50% BHPB, mis en forme par coulée-évaporation a été réticulé à 340°C, puis sulfoné. Son taux de sulfonation n'est pas mesurable, le cooligomère réticulé n'étant pas soluble. La conductivité de ce film sulfoné est mesurée à 1 mS.cm<sup>-1</sup>. Cette valeur est inférieure à la conductivité du Nafion<sup>®</sup>, égale à 46 mS.cm<sup>-1</sup>, elle pourra être améliorée en optimisant les conditions de sulfonation.

## CONCLUSION

---

La voie 1, qui consiste à extruder un polysulfone sous forme de film puis à le sulfoner a été étudiée. Une des possibilités est d'utiliser un polymère commercial. L'autre possibilité est de synthétiser un polymère dont les propriétés sont choisies en adaptant les masses molaires et les températures de transition, pour qu'il soit compatible avec le procédé et réticulable en sortie d'extrudeuse.

Plusieurs polysulfones commerciaux ont été caractérisés d'un point de vue thermique et rhéométrique. Les polysulfones sont des polymères amorphes, thermiquement stables. Les essais rhéométriques ont montré qu'ils sont rhéofluidifiants. Ils s'écoulent sans instabilité même à gradient de cisaillement élevé, avec adhérence à la paroi. Leur viscosité au plateau est élevée comparativement à d'autres polymères, entre 1000 et 10000 Pa.s pour des températures supérieures à 300°C.

Les polymères UDEL P3500 et RADEL R5000 ont été sélectionnés pour la suite de l'étude car ils satisfont les propriétés requises pour les membranes de piles à combustible. L'UDEL P3500 est le plus rhéofluidifiant à la température la plus faible, le RADEL R5000 a des propriétés mécaniques, contrainte de rupture en traction, résistance au choc, au frottement, supérieures aux autres polysulfones. Ces deux polymères ont été caractérisés sur une large gamme de température et de gradient de cisaillement, de manière à connaître leur comportement et prévoir leurs conditions d'extrusion. Pour ces deux polymères, des films ont été extrudés au laboratoire. La sulfonation des films extrudés d'UDEL ne fonctionne pas car ce polymère n'est pas suffisamment résistant aux solvants. A l'opposé, la sulfonation a donné d'excellents résultats pour le RADEL. En particulier, le degré de sulfonation est identique en surface et au cœur du film. Les conductivités mesurées sont proches de celle du Nafion<sup>®</sup>, de 20 mS.cm<sup>-1</sup> pour un taux de sulfonation de 1,7 mol H<sup>+</sup>.kg<sup>-1</sup>. Ce fort taux de sulfonation risque d'affaiblir le matériau en terme de propriétés mécaniques à l'état solide, et d'augmenter également le coût final de la membrane. Pour maintenir ce niveau de conductivité de 20 mS.cm<sup>-1</sup> avec un taux de sulfonation inférieur, il est envisagé d'incorporer une charge conductrice protonique au polysulfone commercial avant la mise en forme. Ce travail est présenté dans le chapitre V.

Les bons résultats obtenus dans cette étude permettent de valider la première voie d'obtention des membranes pour piles à combustible, en établissant la possibilité de sulfoner un film de polysulfone commercial obtenu par extrusion. Rappelons que d'un point de vue industriel, l'avantage réside dans le fait que l'extrusion du polysulfone commercial est maîtrisée: elle permet d'obtenir des films dans des conditions de stabilités thermiques et mécaniques contrôlées. Ainsi, nous avons apporté une véritable réponse à la possibilité d'industrialiser le procédé.



Pour contrôler tout le processus de la synthèse du polymère à la membrane finale, une voie amont est explorée en parallèle. Il s'agit de synthétiser de nouveaux matériaux, extrudables à température plus basse que les polymères commerciaux, et thermoréticulables pour améliorer leur tenue mécanique. Ces matériaux sont synthétisés par le LMOPS.

Nous avons vu que les transitions vitreuses des oligomères 100% biphénol sont inférieures à celle du polymère commercial de structure équivalente, le RADEL R5000. Les viscosités sont également inférieures à celle du polymère commercial pour la même gamme de fréquence. Cependant, l'étude rhéométrique a montré que leur extrusion n'est pas envisageable en l'état car ils réticulent aux températures auxquelles ils pourraient être mis en forme. Il faudrait les plastifier afin d'abaisser davantage leur température de transition vitreuse.

Les cooligomères biphénol/BHPB, sont plus flexibles, ce qui se traduit par une transition vitreuse plus faible que les oligomères 100% biphénol. Ces matériaux sont extrudables entre 200 et 300°C et leurs viscosités sont inférieures à 100 Pa.s à 300°C. Il s'agira ensuite d'extruder ces cooligomères sous forme de films, qui seront réticulés puis sulfonés.

Même si les mesures de conductivité, effectuées sur un film de cooligomère biphénol/BHPB élaboré par coulée-évaporation, réticulé puis sulfoné, sont faibles, égales à 1 mS.cm<sup>-1</sup>, ces résultats valident la faisabilité de cette voie d'obtention des membranes pour piles à combustible. Un taux de sulfonation plus élevé permettra d'améliorer les conductivités.

Les tests en pile de ces membranes à base de polymère commercial ou d'oligomères réticulables, détermineront si ces matériaux peuvent être envisagés pour remplacer le Nafion<sup>®</sup> et quantifieront leur durée de vie dans la pile en fonctionnement.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]: Polysulfones, Encyclopaedia of polymer science and technology, 1967, 11, pp.447-463
- [2]: J-P.Trotignon, J.Verdu, A.Dobraczynski, M.Piperaud, Précis de matières plastiques, Afnor, Nathan, 2000
- [3]: J.Foreman, SR.Sauerbrunn, CL.Marcozzi, Exploring the sensitivity of thermal analysis techniques to the glass transition, TA Instruments
- [4]: P.Genova-Dimitrova, I.Iojoiu, M.Maréchal, C.Poinsignon, J-Y.Sanchez, Chemical and physicochemical characterisations of sulfonated polysulfones, soumis à Electrochemica Acta
- [5]: M.Fontanille, Y.Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, 2002
- [6]: J. Roovers, R.Ethier P.M. Toporowski; The properties of RADEL R polysulfone; High Performance Polymers, 1990, 2, pp.151-163
- [7]: C-W.Macosko, Rheology, Wiley-VCH, 1994
- [8]: F.Ginier-Gillet, Rapport de stage, Laboratoire de Rhéologie, Grenoble, 2001
- [9]: P.Coussot, JL. Grossiord, Comprendre la rhéologie, EDP Sciences, 2002
- [10]: F-N.Cogswell, Measuring the extensional rheology of polymer melts, Transactions-of-the-Society-of-Rheology, 1972, 16, pp.383-403
- [11]: D.M. Binding, An approximate analysis for contraction and converging flows, Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics, 1988, 27, pp.173-189
- [12]: F.Lufrano, G.Squadrito, A.Patti, E.Passalacqua, Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cell, Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77, pp.1250-1257
- [13]: B.Baradie, Membranes ionomères composites pour piles à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, élaboration et caractérisation, thèse INPG, 1997
- [14]: P.Genova-Dimitrova, B.Baradie, D.Foscallo, C.Poinsignon, J-Y.Sanchez, Ionomeric membranes for proton exchange fuel cell (PEMFC): Sulfonated polysulfone associated with phosphoantimonic acid, Journal of membrane science, 2001, 185, pp.59-71
- [15]: M.Maréchal, Polyélectrolytes pour piles à combustible : outils et méthodes de caractérisation, thèse INPG, 2004



**CHAPITRE IV :  
VOIE 2, MISE EN FORME DES POLYSULFONES SULFONÉS**



### INTRODUCTION

---

Les polysulfones sulfonés sont étudiés depuis plusieurs années en laboratoire pour leurs applications comme membranes de piles à combustible [1,2]. Lors des tests en pile à combustible en fonctionnement continu, ces membranes obtiennent des résultats voisins de ceux du Nafion<sup>®</sup> en terme de conductivité et de longévité. Les membranes testées actuellement sont mises en forme par un procédé de coulée-évaporation au laboratoire. Ce procédé est long et coûteux, ce qui limite le développement industriel de ces membranes. L'objet de cette étude est de parvenir à extruder les polysulfones sulfonés, en vue d'obtenir des membranes polyélectrolytes à conduction protonique. L'extrusion, très répandue dans le domaine de la mise en forme des polymères, est un procédé simple, non polluant et économique, en ce sens que c'est un procédé continu. Ce moyen de mise en forme permettrait de réduire le prix de revient de ces membranes polyélectrolytes, et ainsi de favoriser leur développement industriel. Aucun article de la littérature ne mentionne jusqu'à présent l'étude de l'extrusion de polymères sulfonés, ce travail est donc totalement innovant.

Afin de déterminer leurs conditions d'extrusion, nous allons caractériser deux polysulfones sulfonés. Nous montrerons que leur extrusion est impossible sans plastifiant. Celui-ci doit être compatible avec chaque type de polysulfone et les concentrations optimales de chacun des composés doivent être choisies de façon à extruder dans des conditions habituelles de température et de cisaillement. Notons que le plastifiant doit pouvoir être éliminé, c'est à dire qu'il permet la mise en forme du matériau mais ne doit pas influencer sur les propriétés du produit final.

Après avoir présenté les différents produits et leur caractérisation thermique et rhéométrique, nous étudierons dans la deuxième partie de ce chapitre les différentes techniques de mélangeage des deux composés pour sélectionner le procédé le mieux adapté à notre cas. Nous aborderons dans la troisième partie l'étude physico-chimique et rhéométrique des polymères sulfonés plastifiés, en vue de connaître les domaines d'extrudabilité pour chaque couple polymère-plastifiant à différentes concentrations, nous présenterons également les résultats des mesures électrochimiques des films extrudés au laboratoire. Enfin, nous concluons sur la faisabilité de la voie 2 d'élaboration des membranes pour piles à combustible.

## **I. PRÉSENTATION DES PRODUITS UTILISÉS**

---

### **I.1 LES POLYSULFONES SULFONES**

#### I.1.1 Préparation des polysulfones sulfonés

La société ERAS Labo réalise la sulfonation des polysulfones utilisés dans cette étude. Le rôle de cette PME dans le projet de recherche est de fournir le polysulfone sulfoné aux différents partenaires. Parallèlement, elle optimise le procédé de sulfonation et assure le transfert du procédé de laboratoire à l'échelle industrielle.

La modification chimique des polysulfones a pour but de conférer les propriétés de conduction protonique au matériau. Le polymère commercial est un isolant comme la plupart des polymères.

Si la sulfonation est triviale pour les molécules organiques aromatiques, la sulfonation du polymère, même connue de longue date, pose encore bien des difficultés. La méthode utilisée dans cette étude s'appuie sur les résultats obtenus par Baradie [1] et Genova-Dimitrova [2], avec le triméthylsilylchlorosulfonate comme agent de sulfonation. Cet agent de sulfonation est utilisé pour la sulfonation de nombreux produits organiques industriels. Il est moins agressif que les acides sulfurique et chlorosulfonique, et permet de contrôler les coupures des chaînes polymères lors de la réaction [1]. La sulfonation a lieu en phase homogène, c'est à dire que le polymère commercial et le polymère sulfoné sous forme d'ester silylé sont solubles dans le même solvant. Ce procédé permet d'obtenir une distribution régulière des groupes  $\text{SO}_3$  sur toutes les chaînes car il n'y a pas de précipitation en cours de réaction. Les fonctions sulfonates  $\text{SO}_3$  peuvent être obtenues sous différentes formes : acides ( $\text{R-SO}_3\text{H}$ ) ou sel de sodium ( $\text{R-SO}_3\text{Na}$ ).

Il est connu que les formes salines sont moins hygroscopiques que la forme acide. D'autre part, les acides arylsulfoniques donnent lieu à une réaction réversible de désulfonation en milieu aqueux acide. Pour ces raisons, la neutralisation du groupe acide devrait donc augmenter la stabilité thermique de l'ionomère. Pour l'utilisation finale en pile à combustible, la membrane saline devra être acidifiée de façon à échanger les cations par des protons pour permettre la conduction. Dans la suite de l'étude, nous étudierons les formes acide et sodée, de façon à déterminer laquelle des deux est préférentielle pour l'application en pile à combustible, en terme de stabilité thermique, chimique, d'extrudabilité, etc.

Parmi plusieurs polysulfones commerciaux, nous avons sélectionné dans le chapitre III, deux polymères pour cette étude : l'UDEL P3500 et le RADEL R5000. L'UDEL P3500 est un polysulfone de type bisphénol A, indiqué pour l'extrusion par le fabricant. Le RADEL R5000 est un polyphénylsulfone, ses propriétés mécaniques à l'état solide sont supérieures à celles de l'UDEL P3500.

La méthode de sulfonation utilisée pour l'UDEL P3500 est décrite ci-dessous et la figure 55 résume les étapes de la réaction. La sulfonation peut être conduite à température ambiante, la vitesse de réaction augmentant avec la température. Après sulfonation, le polysulfone sera noté PSUSNa pour le polysulfone sulfoné sodé et PSUSH pour la forme acide.

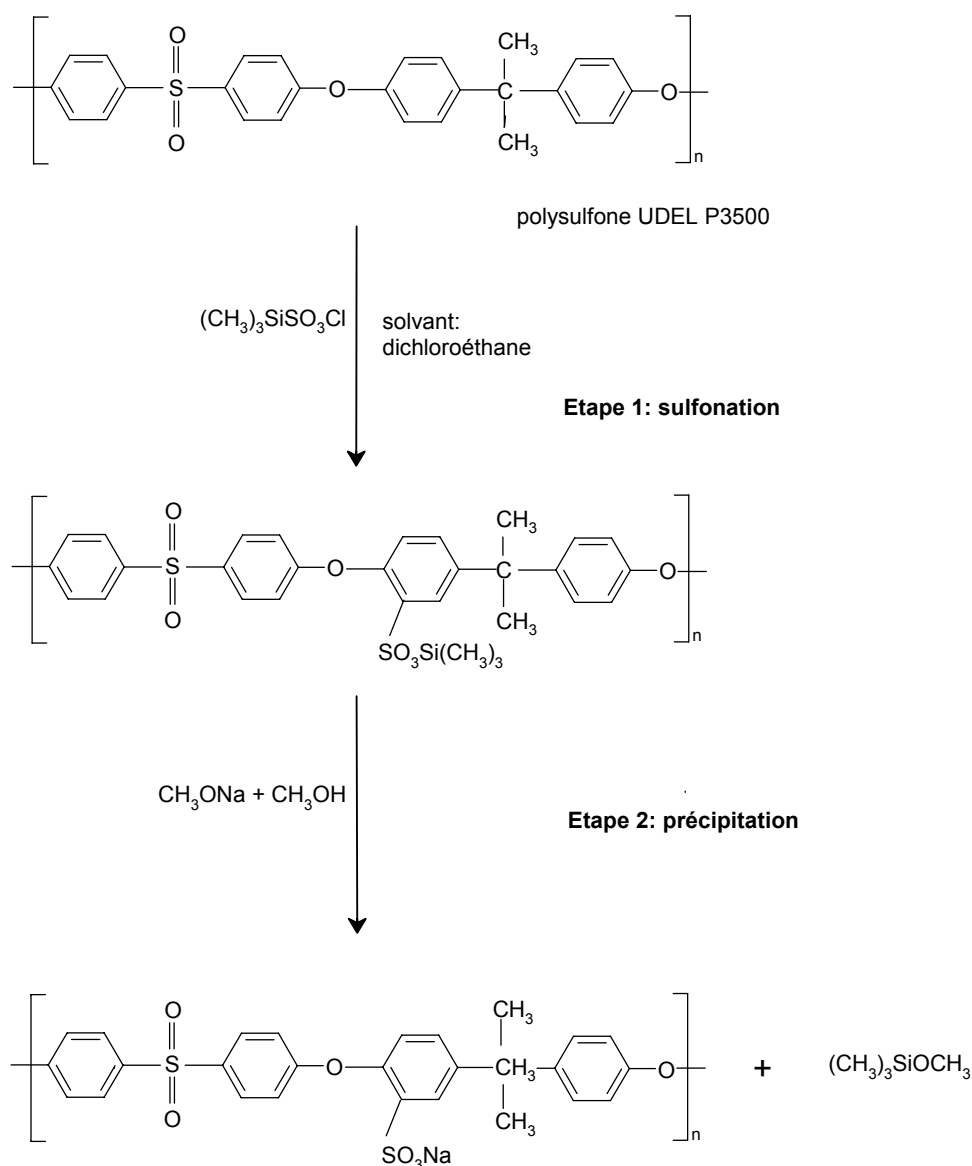


Figure 55 : Schéma de sulfonation du bisphénol-A polysulfone UDEL P3500, obtention de la forme sodée

- Dans un ballon tricol, le polymère est dissous dans le dichloroéthane à 40°C, de manière à avoir une concentration en polymère égale à 10%. La dissolution dure environ 2 heures sous agitation permanente. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à sa distillation. On recueille l'azéotrope, ce qui permet d'éliminer l'eau qui gênerait la réaction.
- L'agent de sulfonation est préparé en ajoutant 1 mole d'acide chlorosulfonique pour 1,2 mole de chlorotriméthylsilyle. Après 30 minutes de réaction, on obtient le triméthylsilylchlorosulfonate : (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiSO<sub>3</sub>Cl.
- L'agent de sulfonation est introduit en goutte à goutte dans le ballon contenant la solution de polymère à 35°C à l'aide d'une ampoule à brome. Cette opération, qui dure environ 10 minutes correspond à l'étape 1 de la figure 55. Après environ 20 heures de réaction, le mélange est refroidi à température ambiante.



- Le polymère est précipité dans une solution d'éthanoate de sodium, à la concentration de 1M dans l'éthanol, pour obtenir le polysulfone sulfoné sodé  $\text{PSUSO}_3\text{Na}$ . Pour obtenir la forme acide,  $\text{PSUSO}_3\text{H}$ , le polymère sodé est précipité dans l'éther de pétrole puis dans l'acide chlorhydrique 1M. Cette opération est représentée par l'étape 2 de la figure 55. Les deux formes sont lavées à l'eau jusqu'à obtention d'un pH neutre.
- Après filtration, le polymère récupéré est séché à l'étuve à 60°C pendant quelques jours. Il se présente sous forme d'une poudre blanchâtre, de granulométrie irrégulière.

La sulfonation du polymère RADEL est un procédé beaucoup plus récent : il a été développé au cours du projet par ERAS Labo. La difficulté réside dans la solubilisation du polymère commercial, qui est plus résistant aux solvants que l'UDEL. La sulfonation du RADEL et la caractérisation physico-chimique du RADEL sulfoné ne sont pas abordées dans ce mémoire.

### I.1.2 Détermination du taux de sulfonation

Le taux de sulfonation ou capacité d'échange ionique, notée CEI correspond au nombre de fonctions sulfoniques greffées sur la chaîne polymère. Il s'exprime en milli-équivalent par gramme ( $\text{meq.g}^{-1}$ ) ou en mole de protons par kilogramme ( $\text{mol H}^+.\text{kg}^{-1}$ ). Le taux de sulfonation théorique est calculé par le rapport molaire d'agent de sulfonation par unité structurale du polymère. Pour faire varier le taux de sulfonation de l'UDEL P3500, différents rapports molaires ont été testés. D'autres paramètres de la réaction, la température, la durée, etc. peuvent également influencer sur le taux de sulfonation.

Pour tous les polymères sulfonés, le taux de sulfonation réel est vérifié par ERAS Labo par RMN (résonance magnétique nucléaire) et dosage potentiométrique. Les deux méthodes donnent des résultats cohérents, elles sont décrites en annexe 6.

L'optimisation des paramètres de la réaction comme la température, la durée, a permis d'avoir la maîtrise du taux de sulfonation désiré. Le taux de sulfonation optimal, qui doit être un compromis entre une conductivité élevée et des propriétés mécaniques de la membrane acceptables, se situe entre 1,2 et 1,6  $\text{mol H}^+.\text{kg}^{-1}$  [4]. Pour un taux égal à 1,07  $\text{mol H}^+.\text{kg}^{-1}$ , Baradie [4] mesure la conductivité protonique du polysulfone sulfoné à 80°C et 98% d'humidité relative, elle est égale à  $2,4.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ , ce qui est trop faible pour envisager d'utiliser cette membrane en pile à combustible. En effet, tous les auteurs [3, 6, 7] s'accordent à dire que la conductivité de l'électrolyte doit être supérieure à  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-2}$  pour permettre leur utilisation en pile à combustible. Si le taux de sulfonation est supérieur à 1,6  $\text{mol H}^+.\text{kg}^{-1}$ , la conductivité est élevée mais les propriétés mécaniques comme l'allongement en traction, la résistance au choc, sont insuffisantes et la membrane se fissure lors des tests en pile [4].

### I.1.3 Influence des conditions de sulfonation sur les masses molaires

La méthode de sulfonation que nous utilisons ne devrait pas provoquer des coupures de chaînes comme avec l'utilisation d'agents de sulfonation plus agressifs.

Des membranes sont préparées par coulée-évaporation, en dissolvant l'UDEL sulfoné acide à plusieurs taux de sulfonation, dans le mélange dichloroéthane/isopropanol. Après évaporation du solvant, un test très simple, qui consiste à plier la membrane à température ambiante, permet d'évaluer sa tenue mécanique. Ce test révèle que les membranes à base de polysulfone UDEL sulfoné sont cassantes. Ces mauvaises propriétés mécaniques à l'état solide dépendent fortement de la masse molaire [4]. Les valeurs des masses molaires peuvent être estimées par la mesure des viscosités intrinsèques. Le principe de la mesure est décrit dans le chapitre II.

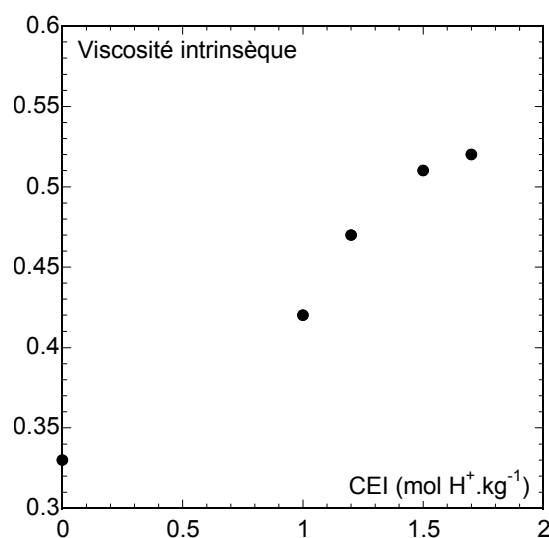


Figure 56 : Variation de la viscosité intrinsèque de l'UDEL sulfoné en fonction de la C.E.I.

Les mesures de viscosité intrinsèque effectuées par ERAS Labo, en fonction de la capacité d'échange ionique, sont présentées sur la figure 56 pour des lots inférieurs à 100g. En théorie, la viscosité du polymère sulfoné doit être supérieure à la viscosité du polymère de départ et doit augmenter avec la C.E.I.

Sur le graphique de la figure 56, nous voyons que c'est le cas ici. La viscosité intrinsèque du polymère UDEL non sulfoné est égale à 0,32. Les mesures des viscosités intrinsèques ne révèlent pas de coupures de chaîne. A l'échelle pilote, des mesures identiques sont effectuées sur des lots de quantité supérieure à 100g. Les conditions de réaction (solvants, température...) sont identiques à celles des expériences menées au niveau laboratoire.

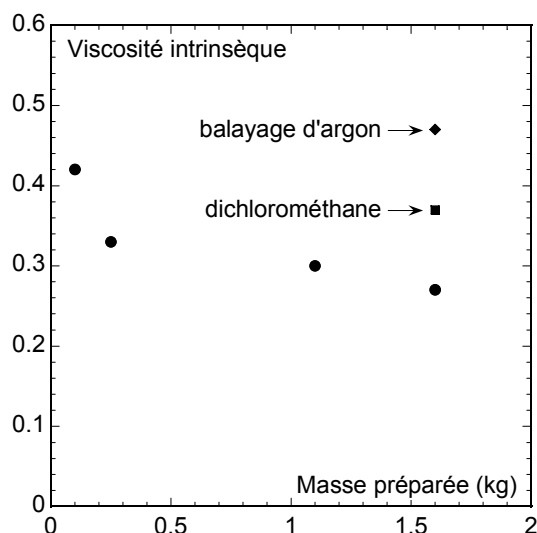


Figure 57 : Variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la quantité de UDEL sulfoné

La figure 57 rassemble les viscosités intrinsèques de l'UDEL sulfoné en fonction de la masse du lot préparé, pour une CEI de  $1 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ . Pour des lots de moins de 100g, la viscosité intrinsèque est supérieure à 0,32, c'est à dire à la viscosité intrinsèque de l'UDEL non sulfoné. Quand la masse de UDEL sulfoné préparée augmente, on peut voir sur la figure 57 une diminution de la viscosité intrinsèque, qui vaut 0,30 pour un lot de 1,1 kg puis 0,27 pour un lot de 1,6 kg.

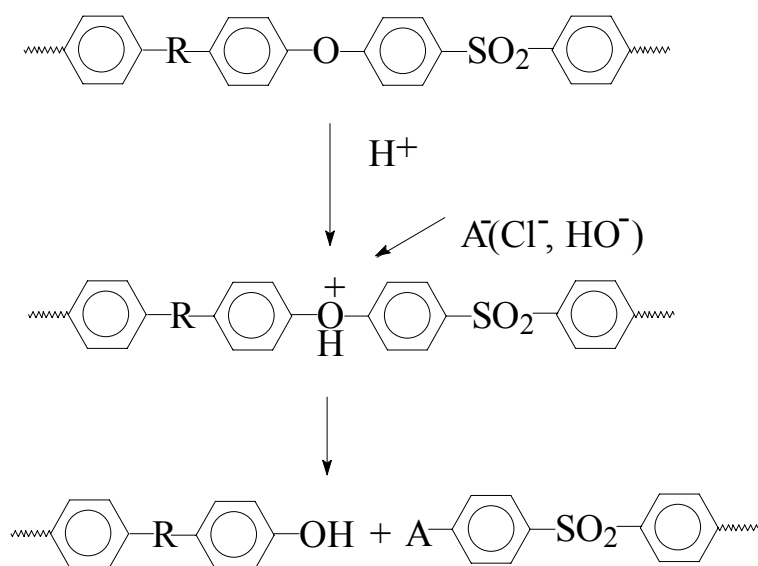


Figure 58 : Schéma de réaction provoquant des coupures des chaînes

Ce phénomène s'explique par la présence de l'acide chlorhydrique dans le milieu réactionnel, produit lors de la substitution électrophile. Celui-ci est facilement éliminé lorsque la réaction est effectuée sur de petites quantités de réactif (réacteur de 1L) mais beaucoup plus difficilement lorsque la masse de réactif augmente (réacteurs de 20 à 30L). L'acide chlorhydrique peut alors protoner l'oxygène de la fonction éther et amorcer ainsi les réactions de coupure, comme le montre la figure 58.

Pour résoudre ce problème, deux solutions ont été proposées afin d'éliminer l'acide chlorhydrique à mesure de sa formation ; la première consiste à utiliser un solvant à faible température d'ébullition comme le dichlorométhane et à conduire la réaction au reflux, qui chasse l'acide chlorhydrique. La deuxième solution consiste en un balayage à fort débit d'argon et une agitation vigoureuse, qui élimine la quasi-totalité de l'acide chlorhydrique. Ces deux solutions ont été mises en œuvre pour des lots de 1,6 kg, la viscosité intrinsèque des lots préparés est mesurée, puis les valeurs sont portées sur le graphique de la figure 57. La méthode "dichlorométhane" limite le nombre de coupures de chaînes, puisque la viscosité intrinsèque est supérieure au cas où l'acide chlorhydrique n'est pas éliminé, elle vaut 0,37 contre 0,27. Sous balayage d'argon, le niveau de viscosité atteint, égal à 0,47 laisse penser qu'il n'y a plus de coupures de chaînes pendant la sulfonation.

#### I.1.4 Effet du taux de sulfonation sur la transition vitreuse

Plusieurs auteurs notent que la sulfonation élève la température de transition vitreuse de plusieurs dizaines de degrés [5, 6, 7]. Plus le taux de sulfonation est élevé, plus la température de transition sera haute, car l'introduction de groupements  $\text{SO}_3\text{X}$  rigidifie la chaîne polymère. L'élévation de la transition vitreuse a été observée également sur nos échantillons. Le tableau 9 rassemble les températures de transitions vitreuses mesurées par DSC pour les polysulfones UDEL sulfonés à différents taux de sulfonation.

Pour la forme acide, l'écart entre les valeurs de transition vitreuse est faible puisque la température de transition vitreuse passe de 190°C pour l'UDEL P3500 à 195 ou 196°C pour le polysulfone sulfoné acide. Pour la forme sodée, l'écart entre les lots est important, de 252°C à 280°C pour des taux de sulfonation peut différents.

Produit	Taux sulfonation ( $\text{X}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Transition vitreuse (°C)
PSUSH	1.35	196
PSUSH	1.6	195
PSUSNa	1.30	252
PSUSNa	1.18	280

Tableau 9 : Transitions vitreuses des polysulfones sulfonés mesurées sous balayage d'argon à  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , par DSC modulée,  $\text{X} = \text{H}$  ou  $\text{Na}$

Regardons maintenant en détail le thermogramme obtenu: Sur la figure 59, qui représente le flux de chaleur en fonction de la température, nous voyons 3 courbes : la courbe en pointillés correspond au flux de chaleur des transitions réversibles, sur laquelle la transition vitreuse est visible; la courbe en traits discontinus représente le flux de chaleur des transitions irréversibles, comme la fusion et la cristallisation, inexistantes pour les polysulfones. La courbe en trait plein est la somme des deux courbes des transitions réversibles et irréversibles. Regardons maintenant la

courbe en pointillés : la transition vitreuse du polymère sulfoné acide n'est pas très visible, elle s'étend sur 60°C environ, c'est une transition de faible énergie. Aucun pic de fusion n'est observé dans la gamme de température étudiée, le polymère est donc totalement amorphe.

Pour la forme sodée, la transition vitreuse est mesurée entre 252 et 280°C, la valeur est reportée dans le tableau 9. Sur la figure 60, la transition du polymère sulfoné sous forme sodée est très marquée à 252°C.

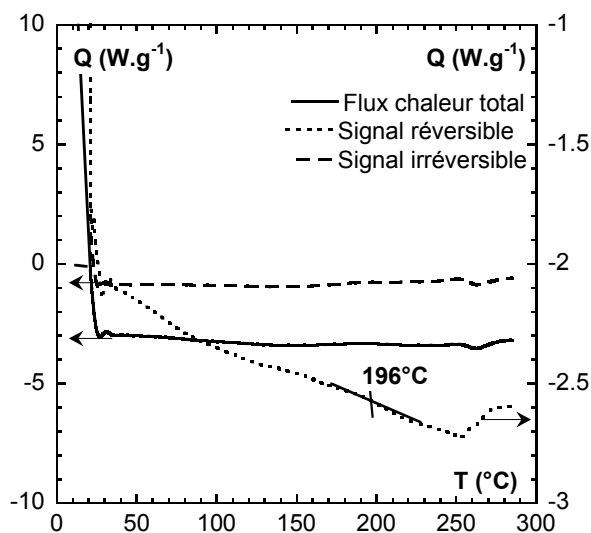


Figure 59 : Thermogramme DSC du polysulfone UDEL sulfoné acide

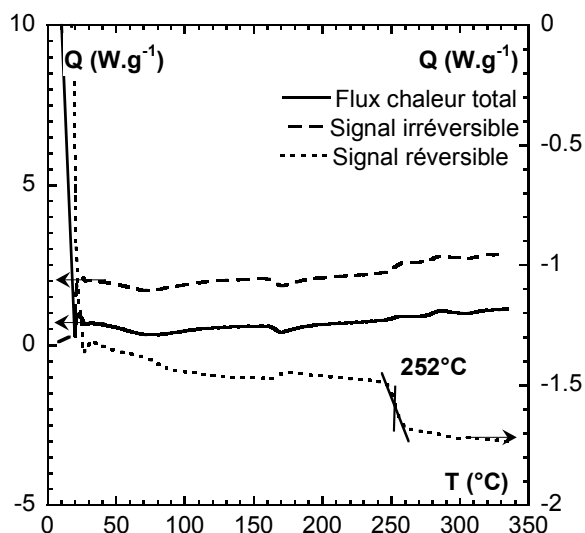


Figure 60 : Thermogramme DSC du polysulfone UDEL sulfoné sodé

L'extrusion a lieu généralement vers  $T_g + 100^{\circ}C$ . Ces transitions vitreuses élevées induisent des températures d'extrusion supérieures à  $300^{\circ}C$ . De ce point de vue, il sera préférable d'extruder l'UDEL sulfoné sous forme acide, dont la température de transition vitreuse est inférieure à celle de la forme sodée.

### 1.1.5 Stabilité thermique des polysulfones sulfonés

Les échantillons de UDEL sulfoné subissent une montée en température de 20 à  $450^{\circ}C$  à  $5^{\circ}C$  par minute. L'échantillon est pesé durant l'essai par une balance précise à 0,1 mg près. Cette expérience s'effectue en général sous atmosphère inerte telle que l'argon ou l'hélium. Dans notre cas, les mesures sont effectuées sous air pour reproduire des conditions proches des conditions d'extrusion. Le but est en effet de déterminer la température de dégradation, par perte de la fonction sulfonique. La dégradation du polymère est accélérée en présence d'air car le dioxygène participe à la rupture des liaisons par oxydation. Ces essais nous permettront de déterminer la température de début de perte de masse, qui sera la température maximale d'utilisation du polymère fondu. Les échantillons ne sont pas étuvés avant les essais de thermogravimétrie: Nous pourrions ainsi déterminer leur teneur en eau.

Une courbe classique en analyse thermogravimétrique pour un polysulfone sulfoné montre les étapes de perte de masse en fonction de la température. La première perte de masse a lieu vers

100°C, il s'agit de l'évaporation de l'eau contenue dans le polymère. A température plus élevée, la dégradation commence par la désulfonation, c'est à dire la perte des liaisons C-SO<sub>3</sub>H.

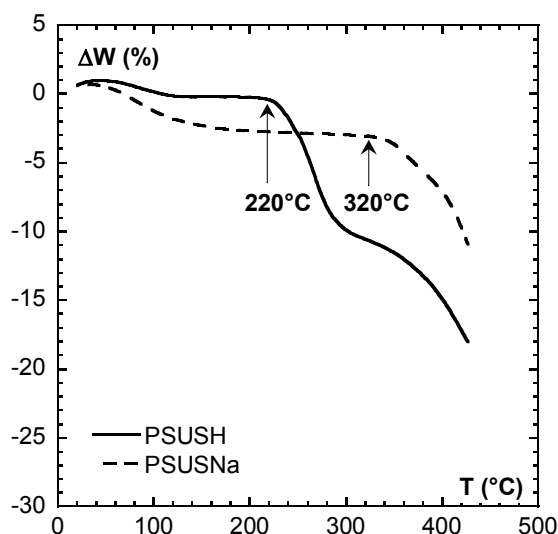


Figure 61 : Thermogramme d'analyse thermogravimétrique des polysulfones sulfonés , 5°C.min<sup>-1</sup>, sous air

La figure 61 représente la perte de masse des polysulfones sulfonés en fonction de la température et jusqu'à 500°C. Pour le polysulfone sulfoné acide, l'échantillon subit une perte de 1.2% entre 50 et 120°C, ce qui correspond à l'élimination de l'eau. Un plateau est visible entre 110 et 220°C, puis une forte baisse est amorcée à partir de 220°C. Entre 220 et 290°C, l'échantillon perd 8.8% de sa masse, cette zone correspond à la désulfonation, qui peut être accompagnée de l'évaporation des fragments volatils.

La forme sodée perd 3.3% d'eau entre 40 et 170°C. Une zone stable est visible jusqu'à 340°C puis une forte pente marque le début de la désulfonation.

Ces températures de début de perte de masse sont rassemblées dans le tableau 10 :

Produit	Taux sulfonation (mol X <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup> )	Température de dégradation (°C)
PSUSH	1.35	220
PSUSNa	1.3	340

Tableau 10 : Températures de dégradation des polysulfones sulfonés mesurées sous air, 5°C/minute

Pour des taux de sulfonation voisins, la forme la plus stable thermiquement est la forme sodée, qui accuse une perte de masse à partir de 340°C. L'introduction de fonctions sulfoniques modifie la stabilité thermique des polysulfones. En effet, le polymère commercial est stable au-delà de 400°C, alors que le polymère sulfoné se dégrade avant cette température. Ceci s'explique par le fait que certaines réactions de substitution électrophiles sont réversibles à température élevée, cette réversibilité induit une désulfonation du polymère sulfoné, que l'on schématise sur la figure 62.

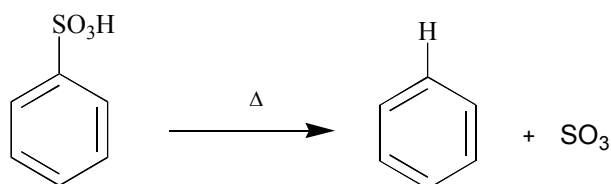


Figure 62 : Schéma réactionnel de la désulfonation

### I.1.6 Mesure des masses volumiques

La mesure des masses volumiques réelles des polymères sulfonés est effectuée à l'aide d'un pycnomètre. Le principe de la mesure est détaillé dans le chapitre II.

Produit	Masse volumique mesurée (g.cm <sup>-3</sup> )
UDEL P3500	1.24
PSUSH	1.24
PSUSNa	1.10

Tableau 11 : densité des polysulfones sulfonés

Le tableau 11 rassemble les densités des polysulfones sulfonés. Elles sont proches de celles du polysulfone commercial UDEL, la sulfonation induisant peu de modification de la chaîne polymère.

### I.1.7 Extrusion des polysulfones sulfonés

Les températures de transition vitreuse et de dégradation permettent de déterminer une fenêtre d'extrudabilité pour chaque polymère, comme le montre la figure 63.

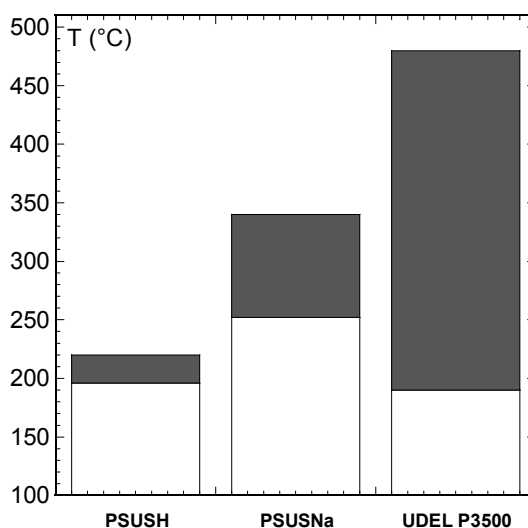


Figure 63 : Zones d'extrudabilité des polysulfones UDEL sulfonés acide et sodé et de l'UDEL P3500

Pour le polymère UDEL sulfoné acide, cette zone est très étroite, entre 190 et 220°C, l'extrusion paraît donc impossible. En effet, même si l'extrusion était envisageable à la température de 200°C, le cisaillement lors de la mise en forme peut induire des échauffements locaux au-delà de 220°C et donc une éventuelle dégradation. Pour la forme saline, l'écart entre la température de transition vitreuse, de 252°C et de dégradation, égale à 340°C, est plus large, de l'ordre de 90°C. L'extrusion de la forme sodée est a priori réalisable, même si sa zone d'extrudabilité est néanmoins très étroite par rapport à celle du polymère non sulfoné l'UDEL P3500, de 190 à 480°C, soit large de 290°C, comme le montre la figure 63.

Malgré ces fenêtres de températures d'extrudabilité étroites, des essais préliminaires d'extrusion ont été menés à l'aide du rhéomètre capillaire sans objectif de mesures. Le rhéomètre est équipé d'une filière 20/2, les taux de cisaillement utilisés sont au maximum de  $12 \text{ s}^{-1}$  de manière à réduire les contraintes dans l'échantillon.

Les polymères sont préalablement séchés sous vide à 80°C pendant 1 heure. Les extrudats ont été photographiés après relaxation, ils sont visibles sur la figure 64.

- Pour la forme acide, l'extrusion a lieu à 210°C, soit  $T_g+20^\circ\text{C}$ . Nous sommes alors inférieurs de 50°C à la température de dégradation. Le produit s'écoule très facilement. L'extrudat est noir et cassant, le polymère est donc dégradé, ce qui était prévisible.
- Pour la forme sodée, la température choisie est 260°C soit  $T_g+10^\circ\text{C}$ . A cette température, le polymère ne coule pas. La température est augmentée par pas de 10°C jusqu'à ce que le polymère s'écoule, soit 320°C, c'est à dire  $T_g+70^\circ\text{C}$  et 20°C en dessous de la température de dégradation. L'extrudat est noir et dégradé et présente un défaut sévère de fissuration en sortie de filière.

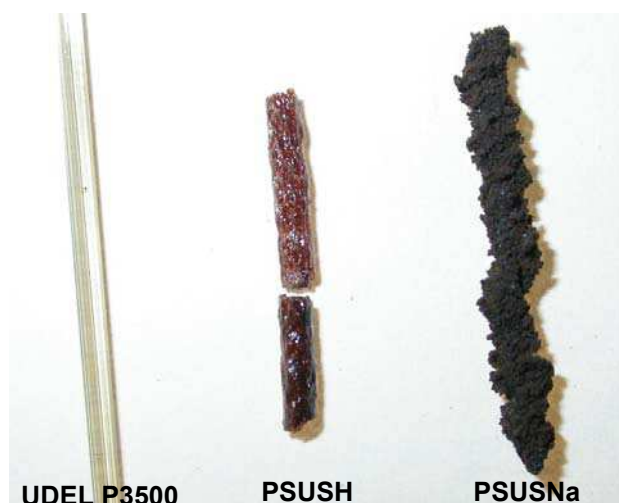


Figure 64 : Photographie des extrudats des polysulfones, de gauche à droite, polymère commercial UDEL P3500 extrudé à 300°C, polymère sulfoné acide et polymère sulfoné sodé



Le polysulfone UDEL sulfoné sous forme acide n'est pas extrudable et le résultat était attendu, après la détermination de l'intervalle d'extrudabilité. En revanche, nous pensions pouvoir réaliser l'extrusion de la forme saline. Les essais ont montré que leur extrusion est impossible. Une optimisation des conditions de mise en forme permettra probablement de réussir l'extrusion des polysulfones sulfonés mais les risques de dégradation liés à des échauffements locaux sont trop importants.

L'ajout d'un plastifiant apparaît indispensable pour abaisser la transition vitreuse et pouvoir extruder les polysulfones sulfonés à température plus faible, pour se placer dans des conditions éloignées de la température de dégradation.

### I.2 LES PLASTIFIANTS

Par définition, les plastifiants sont des composés qui réduisent les forces de liaison intermoléculaires en s'insérant entre les molécules du polymère. Pour qu'elles puissent s'insérer, les masses molaires de ces composés doivent être largement inférieures à la masse du polymère. On augmente ainsi la plasticité du polymère, c'est à dire qu'il nécessitera une contrainte plus faible pour atteindre la zone de déformation irréversible. Quand un polymère est soumis à une contrainte, il se déforme de façon réversible jusqu'à une contrainte limite. Si cette contrainte augmente, la déformation devient irréversible, c'est la zone de plasticité. Concrètement, l'ajout d'un plastifiant abaisse ce seuil et permet avec la même contrainte, d'avoir une viscosité plus faible [3].

Le choix des plastifiants s'effectue selon plusieurs critères :

- Sa compatibilité avec le polysulfone sulfoné

Les plastifiants sont choisis selon un critère de compatibilité avec les ionomères sulfonés permettant une baisse significative de la transition vitreuse des mélanges et de leur viscosité. De plus, le plastifiant ne doit pas réagir avec les fonctions ioniques. Si tel était le cas, le mélange se dégraderait.

- Sa stabilité à la température d'extrusion

Les plastifiants sont sélectionnés selon leur stabilité thermique, ils ne doivent pas s'évaporer à la température d'extrusion.

- Son absence de toxicité

Comme dans tous les procédés industriels, l'utilisation de composés organiques volatils est à éviter, pour des raisons de toxicité et de surcoût lié à leur récupération.

- Sa facilité à être éliminable dans l'eau (hydrosolubilité)

Il est prévu que le plastifiant soit éliminé par conditionnement de la membrane dans l'eau. Il est préférable d'éliminer le plastifiant dans l'eau plutôt que dans un solvant organique pour des raisons

de toxicité. Si le plastifiant n'est pas éliminé après l'extrusion, la PEMFC fonctionnant en circuit ouvert, il sera progressivement éliminé dans l'eau que rejette la pile.

Parmi les plastifiants qui répondent aux caractéristiques énoncées ci-dessus, le choix n'a pas été fait au hasard. Trois types de plastifiants sont envisageables, des plastifiants du squelette polysulfone, des plastifiants de la fonction ionique et enfin des plastifiants du squelette et du groupe ionique. Les cations  $H^+$  et  $Na^+$  sont solvatés dans les électrolytes polymères par les fonctions éthers qui ont un nombre donneur (DN) élevé. D'autre part, les anions sont solvatés par des groupes ayant un nombre accepteur (AN) élevé comme les alcools. D'où le choix des plastifiants possédant des fonctions éthers et alcools, comme le tétraéthylène glycol monométhyl éther (TGME), le diéthylène glycol diméthyl éther (DGME) et les polyols ET570 et ET380 commercialisés par Shell. Nous avons aussi envisagé des polyols à haut point d'ébullition comme le glycérol et le sorbitol.

Le sulfolane, dissolvant le polysulfone UDEL, est un solvant à haut point d'ébullition (285°C) utilisé dans les batteries au lithium.

Dans le cas particulier du polysulfone sous forme acide, nous verrons que plusieurs de ces plastifiants se dégradent. Nous avons alors opté pour les sulfamides et l'imidazole, qui interagissent fortement avec le proton et peuvent stabiliser l'anion.

Le sorbitol, l'imidazole, le sulfolane et le sulfamide ont l'avantage d'être sous forme solide à température ambiante, ce qui les rend plus faciles à manipuler pour la réalisation des mélanges. Les formules chimiques, densités et masses de ces plastifiants sont présentées en annexe 7. Leur absence de toxicité a été vérifiée par consultation des fiches hygiène et sécurité de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS). En vue de vérifier leur stabilité aux températures d'extrusion généralement utilisées, nous avons réalisé une étude thermique des plastifiants.

### I.2.1 Etude de calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer les températures de transition vitreuse et de fusion. Les thermogrammes des plastifiants obtenus par DSC modulée sont présentés en annexe 8. Les résultats des mesures ou le cas échéant, les données des fournisseurs sont rassemblés dans le tableau 12. Les transitions vitreuses sont très basses pour tous les plastifiants et généralement inférieures à 100°C. Plus la température de transition vitreuse du plastifiant est basse, plus l'effet plastifiant sera important. Cependant, les appareils de DSC actuels permettent difficilement de mesurer des transitions inférieures à -100°C. Nous ne connaissons donc pas précisément les transitions vitreuses de certains des plastifiants utilisés. Ceci n'est pas gênant pour leur utilisation, le seul inconvénient étant que la transition vitreuse du mélange de polymère sulfoné et de plastifiant ne sera pas estimée par le calcul.

Les températures de fusion et d'ébullition nous donnent pour chaque plastifiant la gamme de température d'utilisation du plastifiant. Prenons par exemple l'imidazole, il est liquide à partir de 88°C, et son point d'ébullition est de 256°C. Pour la réalisation des mélanges de polymère sulfoné

et de plastifiant, il devra être mis en œuvre entre ces deux températures, qui marquent les limites de son état liquide.

Les températures d'ébullition des plastifiants étudiés sont généralement supérieures à 250°C, sauf pour le DGME. Ces hauts points d'ébullition offrent une large gamme de températures d'utilisation pour la réalisation des mélanges.

Plastifiant	Transition vitreuse (°C)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
Imidazole		88*	256*
Glycérol	-83	18	287*
Sulfolane	<-100°C	14	285*
Sulfamide		90*	
DGME	<-100°C	-64*	162*
TGME	<-100°C	-45	275*
Sorbitol	<-100°C	98	
Tetraéthylsulfamide		-48	250*
Polyol ET570	-60		
PEG400	-78	-3	
Polyol ET380	-63		

Tableau 12 : Températures de transition vitreuse et températures de fusion des plastifiants  
Mesure par DSCm à 5°C.min<sup>-1</sup> ou \* donnée fournisseur

### I.2.2 Analyse thermogravimétrique dynamique

La figure 65 représente le diagramme d'analyse thermogravimétrique des plastifiants étudiés à 5°C.min<sup>-1</sup>, c'est à dire la perte de masse en pourcentage en fonction de la température entre 20 et 450°C.

Trois groupes de plastifiants se distinguent:

- Le DGME est le plastifiant dont la perte de masse est la plus précoce, elle a lieu vers 70°C. A 150°C, il a perdu 30% de sa masse. Le DGME ne pourra donc pas être utilisé en extrusion, si elle a lieu à température supérieure à 150°C.
- Pour la majorité des plastifiants étudiés, l'évaporation est négligeable jusqu'à 150°C. A partir de 180°C, la perte de masse devient importante indiquant une forte évaporation.
- Le sorbitol et le sulfamide, les seuls plastifiants testés qui soient solides à température ambiante, ne s'évaporent que vers 300°C.

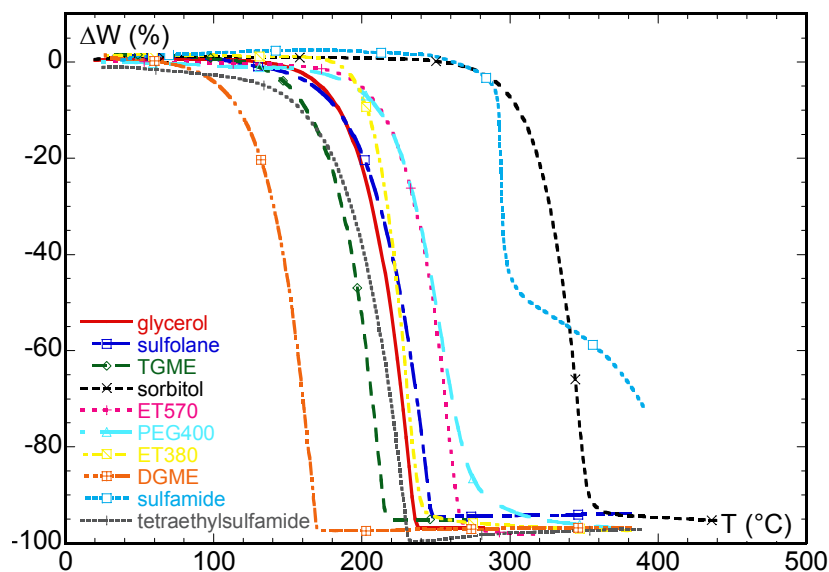


Figure 65 : Stabilité thermique des plastifiants, par analyse thermogravimétrique,  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous air

### 1.2.3 Analyse thermogravimétrique statique

Pour plusieurs de ces plastifiants, une étude thermique en statique a été effectuée. L'échantillon est placé dans une coupelle non hermétique. Sa perte de masse est déterminée par pesée avec une balance précise au milligramme, en fonction du temps. De cette façon, l'évaporation des plastifiants peut être quantifiée.

La figure 66 représente la perte de masse mesurée sur une durée de 200 minutes, du polyéthylène glycol, du TGME et du sulfolane à  $70^{\circ}\text{C}$  en fonction du temps. Le PEG ne subit aucune perte de masse à  $70^{\circ}\text{C}$ . En revanche, la perte de masse après 60 minutes à  $70^{\circ}\text{C}$  est de 4% pour le TGME et 5% pour le sulfolane. Cette évaporation est négligeable pour ces trois plastifiants sur des durées caractéristiques de l'extrusion. Il faut néanmoins remarquer que la température est faible.

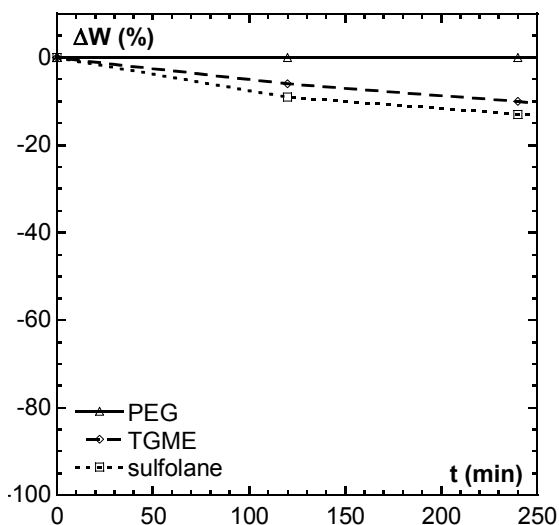


Figure 66 : Stabilité thermique en statique des plastifiants, ATG à  $70^{\circ}\text{C}$  sous air

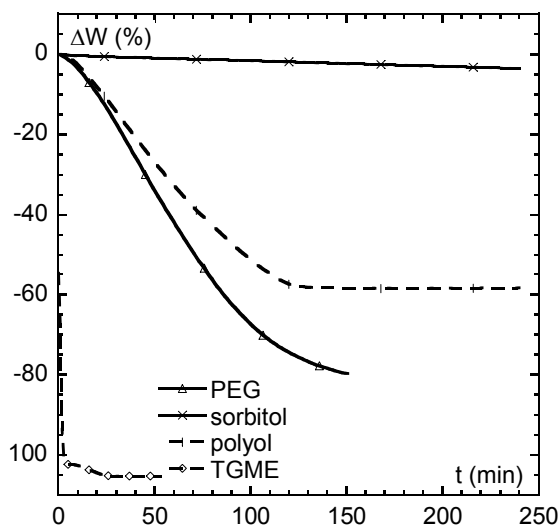


Figure 67 : Stabilité thermique en statique des plastifiants, ATG à  $200^{\circ}\text{C}$  sous air

Intéressons nous maintenant à la perte de masse à 200°C. Les mesures sont effectuées avec le PEG400 et le TGME et deux autres plastifiants : le polyol et le sorbitol. La figure 67 représente la perte de masse des quatre plastifiants en fonction du temps, mesurée sur une durée de 250 minutes. Après une heure, le PEG a perdu 40% de sa masse initiale et le polyol environ 30%. Quant au TGME (Triethylene glycol monomethyl ether), son évaporation commence pendant la durée de la montée en température jusqu'à 200°C, le plastifiant s'est évaporé totalement après 2 minutes à 200°C. Pour le sorbitol, la perte est négligeable, même après 240 minutes. Si l'on considère des durées caractéristiques de l'extrusion, soit environ 10 minutes, on constate que la perte de masse est négligeable pour le polyéthylène glycol, le polyol ET570 et le sorbitol. Le TGME ne sera pas un plastifiant servant à l'extrusion des polysulfones sulfonés.

### I.2.4 Conclusion

Les températures de fusion et/ou de transition vitreuse des plastifiants envisagés dans l'étude de la plastification des polysulfones sulfonés ont été déterminées. Nous avons également testé leur stabilité thermique en dynamique et en statique. Parmi les plastifiants étudiés, le polyéthylène glycol, le polyol, le tétraéthylsulfamide et le sorbitol peuvent être mis en œuvre jusqu'à 200°C sans subir de perte de masse sur des durées caractéristiques de l'extrusion, soit moins de 10 minutes.

Cependant, d'autres propriétés conditionnent le choix des plastifiants, notamment leur stabilité chimique avec les autres constituants du mélange, c'est à dire le polysulfone sulfoné et éventuellement les charges. Les autres plastifiants ne sont pas écartés, ils constituent des alternatives dans le cas où le polyéthylène glycol, le polyol, le tétraéthylsulfamide et le sorbitol ne seraient pas compatibles avec les autres constituants du mélange.

## **II. PRÉPARATION DES POLYMERES SULFONÉS PLASTIFIES**

---

La démarche a été de tester plusieurs procédés pour incorporer le plastifiant au polymère au niveau du laboratoire, et d'en sélectionner un, sur des critères d'homogénéité du produit final, de facilité et de durée de préparation.

Les polymères utilisés sont des UDEL sulfonés sous forme acide ou sodée, avec des taux de sulfonation variant de 1,2 à 1,6 mol H<sup>+</sup>.kg<sup>-1</sup>. Dans ces premiers essais, les concentrations en plastifiant varient entre 5 et 50 % en volume.

### **II.1 LA VOIE AVEC SOLVANT**

#### II.1.1 Utilisation d'une grande quantité de solvant

Le procédé de coulée-évaporation consiste à dissoudre le polymère sulfoné et le plastifiant dans un solvant commun et à couler la solution dans un anneau de verre. Après une lente évaporation du solvant, la membrane de polymère est récupérée.

Les polysulfones UDEL sulfonés sont solubles seulement dans les solvants polaires comme le DMF, DMSO, NMP, DGME et des co-solvants comme le 1,2-dichloroéthane/isopropanol ou le dioxane/méthyléthylcétone [4]. Nous utiliserons le 1,2-dichloroéthane/isopropanol pour des raisons de toxicité et de coût, dans les proportions de 4/5 de dichloroéthane et 1/5 d'isopropanol. Nous avons également réalisé un mélange avec la N-méthylpyrrolidone (NMP). Ce solvant est utilisé par d'autres partenaires du projet, ce qui permettra de comparer les résultats.

Dans le mélange 1,2-dichloroéthane/isopropanol, le polysulfone UDEL sulfoné sous forme acide se dissout facilement en 15 minutes environ à température ambiante, sous agitation magnétique à 500 tr.min<sup>-1</sup>, dans environ 50 ml de solvant. La solution obtenue est limpide. Le polysulfone sulfoné sodé se dissout difficilement: En 12 heures d'agitation magnétique à température ambiante, le polymère a tendance à s'agglomérer pour former une boule collante. C'est pourquoi seul le polysulfone sulfoné acide a été plastifié par le polyéthylène glycol, par coulée-évaporation dans le mélange 1,2-dichloroéthane/isopropanol.

Dans la NMP, la dissolution est lente, 60 min pour le polymère acide et plusieurs heures pour les formes alcalines, à 40°C et sous agitation magnétique à 500 tr.min<sup>-1</sup>, dans environ 50 ml de solvant. Les solutions obtenues sont limpides.

Le polyéthylène glycol est le plastifiant utilisé pour ces essais dans la NMP et le 1,2-dichloroéthane/isopropanol, dans la proportion de 5 à 30% en masse de plastifiant, ce qui correspond à 5 à 32% en volume. Les solutions obtenues sont dégazées sous vide, puis coulées dans des anneaux de verre de diamètre 50 mm fermés par du papier téfloné sur une face. Les anneaux sont laissés 3 jours à température ambiante pour évaporer le solvant lentement puis on les place à l'étuve ventilée à 50°C pour terminer le séchage. Le fait de les mettre sécher dans

l'étuve directement après coulage produit des bulles dans l'épaisseur de la membrane car le solvant s'évapore trop rapidement [4]. Pendant cet étuvage à 50°C, les membranes sont pesées régulièrement. Quand leur masse n'évolue plus, nous en déduisons que le solvant est totalement évaporé. Pour les membranes préparées dans le 1,2-dichloroéthane/isopropanol, leur masse n'évolue plus après 48 heures à 50°C, pour les membranes préparées dans la NMP, le séchage est arrêté après 7 jours même si leur masse évolue toujours lentement.

Les membranes peuvent alors être décollées précautionneusement, puis caractérisées. Le tableau 13 résume les conditions de préparation des membranes, et compare l'effet des deux solvants 1,2-dichloroéthane/isopropanol et NMP sur la méthode de préparation et sur l'aspect de la membrane obtenue.

<b>Solvant</b>	<b>PSUSH + NMP</b>	<b>PSUSH + 1,2-dichloroéthane /isopropanol</b>
Température de dissolution	40°C	ambiante
Durée de dissolution	60 minutes	15 minutes
Conditions de séchage	3 jours à T= Ambiante 7 jours à 50°C	3 jours à T= Ambiante 2 jours à 50°C
Aspect de la membrane	- Membrane souple et transparente - Présence de solvant résiduel	- Bulles d'air, membrane transparente et cassante - Absence de solvant

Tableau 13 : Comparaison de deux solvants dans la méthode de préparation des membranes par coulée-évaporation

Le polysulfone sulfoné acide se dissout plus rapidement dans le mélange dichloroéthane/isopropanol, 15 minutes contre 60 minutes, le mélange dans la NMP étant chauffé à 40°C. La NMP est plus difficile à évaporer du fait de son point d'ébullition plus élevé, 202°C contre 84°C pour le dichloroéthane et 82°C pour l'isopropanol.

La membrane obtenue avec la NMP est souple et transparente mais elle contient encore du solvant après 7 jours à l'étuve à 50°C, car sa masse diminue très lentement sans se stabiliser. Au contraire, le mélange dichloroéthane/isopropanol s'évaporant facilement, les membranes obtenues ne contiennent plus de solvant, leur masse s'est stabilisée après 48h à 50°C. Cependant, elles sont très cassantes, il est alors difficile d'en découper des pastilles à l'aide d'un emporte pièce, pour l'étude rhéométrique.

La présence de solvant dans les membranes réalisées avec la NMP est confirmée par les mesures rhéométriques. La figure 68 présente l'étude rhéométrique d'une membrane de polysulfone sulfoné acide, plastifiée par 14% de polyéthylène glycol et réalisée par coulée-évaporation dans la NMP dans les conditions décrites précédemment. En rhéométrie rotative en mode dynamique, un balayage en déformation de 0,1 à 100%, à la fréquence 10 rad.s<sup>-1</sup> permet de déterminer le domaine linéaire à 80°C. Ensuite, deux essais à fréquence décroissante, à la déformation de 1% sont réalisés avec le même échantillon : sur la figure 68, l'essai 1 est un balayage de 100 à 0,1 rad.s<sup>-1</sup>, l'essai 2 est un balayage de 1 à 0,01 rad.s<sup>-1</sup>. Les deux essais doivent se superposer, ce

n'est pas le cas. Ceci montre que le matériau évolue au cours du temps. Sur la figure 68, la courbe en trait discontinu représente la viscosité complexe d'un fluide rhéofluidifiant comme le polysulfone UDEL non sulfoné, si le matériau était stable pendant la durée de la mesure.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce résultat:

Il est envisageable que le plastifiant migre vers l'intérieur de la pastille au cours de l'essai sous l'effet de la température et du cisaillement. La viscosité mesurée est alors celle d'un matériau non homogène dans l'épaisseur: le centre serait plus concentré en plastifiant, alors que les faces de la pastille en contact avec les outils du rhéomètre seraient moins concentrées en plastifiant.

Une autre hypothèse est l'évaporation du plastifiant pendant la durée des mesures.

Nous avons mis en évidence par pesée de l'échantillon, avant et après la mesure, une diminution de la masse de l'échantillon. Cette perte de masse ne peut pas être attribuée à l'évaporation du plastifiant, dont la masse est parfaitement stable à 70°C pendant plus de 20 minutes, comme le montre la figure 66. La perte de masse est donc due à l'évaporation du solvant, la NMP. L'évaporation, prévisible dans des conditions statiques, est accélérée par le cisaillement. Les mesures rhéométriques sont donc faussées. Les premiers points entre 100 et 10 rad.s<sup>-1</sup> sont valides car les mesures ne durent que quelques secondes, le matériau est proche de son état initial. La mesure la plus longue à 0,01 rad.s<sup>-1</sup> dure environ 20 minutes.

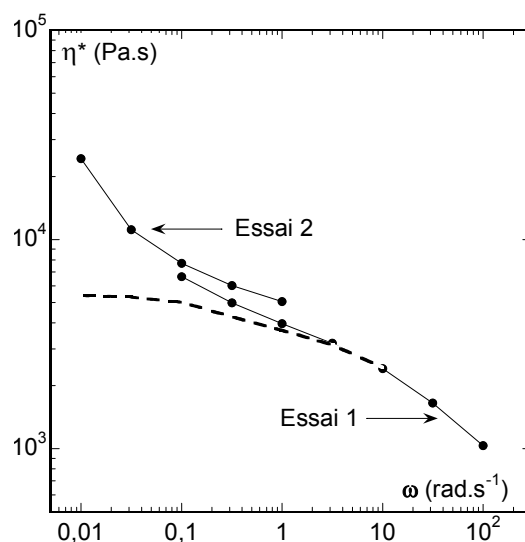


Figure 68 : Courbes de viscosité des membranes de polysulfone sulfoné acide + 14 % PEG200 + NMP à 80°C

Suite à ces observations, nous avons sélectionné le mélange dichloroéthane/isopropanol pour la réalisation de nos membranes. La NMP est trop difficile à évaporer. D'autres partenaires du projet notent qu'avec des conditions de séchage plus dures, c'est à dire à la température de 90°C pendant 48 heures, la NMP est totalement évaporée. Cependant, les membranes résultantes sont cassantes.



Nous avons mis en évidence la difficulté de réaliser les membranes par ce procédé: D'une part, si le solvant n'est pas éliminé totalement, le matériau évolue pendant l'étude rhéométrique, ce qui fausse les résultats. D'autre part, s'il est totalement éliminé, les membranes de polysulfone sulfoné plastifiées par le polyéthylène glycol sont cassantes et rend la préparation des pastilles pour l'étude rhéométrique très délicate.

### II.1.2 Utilisation d'une quantité de solvant faible

L'idée est d'utiliser le moins de solvant possible mais suffisamment pour permettre la solubilisation et l'homogénéisation du mélange polymère sulfoné et plastifiant.

L'essai est réalisé avec le polymère sulfoné sous forme acide, qui a été broyé à l'aide d'un broyeur mécanique à ultrasons. Le broyeur est constitué d'une cuve en corindon dans laquelle on place la poudre à broyer puis une bille du même matériau de diamètre légèrement inférieur à celui de la cuve. Le couvercle de la cuve est fixé solidement. Les ultrasons provoquent des mouvements verticaux de la bille qui écrase la poudre. Après 15 minutes, la poudre broyée est récupérée dans la cuve. Elle est ensuite tamisée à dimension inférieure à 300 $\mu$ m, de manière à supprimer les grosses particules qui sont plus difficiles à imprégner de plastifiant liquide. Le plastifiant utilisé est le polyéthylène glycol, le solvant est le méthoxyéthanol, dont on peut voir la formule chimique sur la figure 69. Le groupement OH favorise son affinité avec les plastifiants solubles dans l'eau comme ceux que nous utilisons. Le groupement éther est peu réactif, c'est pour cette raison que les composés éthers-oxydes sont souvent employés comme solvant.

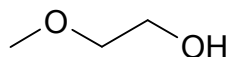


Figure 69 : Formule chimique du méthoxyéthanol

Nous procédons comme suit: Le polymère et le plastifiant sont pesés séparément. La poudre de polymère est versée dans un bécher puis on y ajoute le plastifiant. Le mélange est homogénéisé à l'aide d'une spatule puis on verse ensuite progressivement le méthoxyéthanol en agitant avec la spatule jusqu'à ce que le mélange soit visuellement homogène. Nous calculons alors la quantité de méthoxyéthanol ajouté.

Les proportions massiques des produits utilisés sont indiquées dans le tableau 14.

Essai	[PSUSH] en %	[PEG] en %	[Méthoxyéthanol] en %
1	55	15	30
2	64	20	16

Tableau 14 : Proportions massiques du polysulfone sulfoné acide, du PEG et du méthoxyéthanol dans la préparation des mélanges

Le fluide obtenu étant très visqueux, les membranes préparées à partir de ce mélange de polysulfone sulfoné, polyéthylène glycol et méthoxyéthanol sont réalisées par pressage à température ambiante entre deux surfaces anti-adhérentes en téflon. Les membranes sont placées

à l'étuve sous vide à 75°C de façon à éliminer lentement le méthoxyéthanol, dont le point d'ébullition est 125°C. Après 16 heures à l'étuve, elles ont énormément gonflées et sont très cassantes.

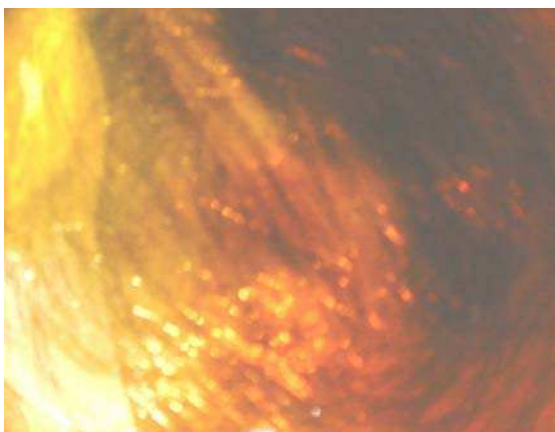
L'utilisation de cette méthode n'a pas été poursuivie car la forte viscosité du mélange ne permet pas d'obtenir un liquide homogène, et elle pose toujours le problème de l'élimination du solvant, le méthoxyéthanol étant de plus, toxique.

### II.2 LA VOIE SANS SOLVANT

#### II.2.1 Utilisation d'une grande quantité de plastifiant

La méthode consiste à utiliser le plastifiant en grande quantité, à dissoudre le polymère dans le plastifiant puis à éliminer l'excédent jusqu'à obtenir la concentration souhaitée. Les essais ont été réalisés avec le polysulfone sulfoné sous forme acide et trois plastifiants : tétraéthylène glycol monométhyl éther (TGME), le polyéthylène glycol (PEG) et le sulfolane. Le taux de plastifiant représente initialement 70% et 90% par rapport à la masse totale. Le taux de plastifiant final est souhaité entre 5 et 30% en masse.

Le polymère et le plastifiant sont préalablement pesés, puis le plastifiant est versé sur le polymère en poudre. Le liquide obtenu est peu visqueux ce qui permet de réaliser un mélange homogène à la spatule ou par agitation magnétique à température ambiante. Deux méthodes ont ensuite été testées pour évaporer l'excédent de plastifiant. L'évaporation est mise en évidence par pesée à l'aide d'une balance précise à 0,1 mg. Par évaporation sous vide à 90°C à l'évaporateur rotatif, aucune perte de masse n'est observée après 3 heures pour les 4 plastifiants. Le deuxième procédé testé est le séchage à l'étuve ventilée.



*Figure 70 : Photographie du polysulfone sulfoné acide plastifié par le PEG (30% en masse), préparé avec une grande quantité de plastifiant*

A 70°C, la perte de masse observée est lente, mais le taux de plastifiant souhaité peut être atteint en 24 heures et les membranes formées sont homogènes et transparentes, comme on peut le voir sur la photographie de la figure 70.

Ce procédé est intéressant dans la mesure où le taux de plastifiant désiré peut être contrôlé précisément. Il a également l'avantage de ne pas faire intervenir de solvant supplémentaire. L'étape de l'évaporation, lente, peut sans doute être optimisée.

### II.2.2 Utilisation de la quantité exacte de plastifiant

Des essais préliminaires réalisés sur de petites quantités de produits ont montré que le polymère devait être broyé (broyeur mécanique à ultrasons) et tamisé à dimension inférieure à 300 $\mu\text{m}$  pour permettre une incorporation homogène du plastifiant liquide.

Plusieurs méthodes de mélangeage ont été testées, avec le polymère sulfoné acide et le polyéthylène glycol à la concentration de 30 à 50% en masse. Le taux de plastifiant peut difficilement être inférieur à 30% en masse, car il n'y aurait pas suffisamment de liquide pour mouiller la poudre de polymère.

#### a) Mélange manuel

La poudre de polymère est placée dans un mortier, on y ajoute le plastifiant liquide. Le mélange est effectué manuellement avec une spatule ou un pilon pendant environ 5 minutes. Le mélange obtenu forme une pâte très visqueuse. Elle est pressée entre deux plaques de téflon dans un moule conçu et réalisé au laboratoire, que l'on place au four à 80°C. La membrane obtenue n'est pas homogène, elle présente des zones de couleurs différentes, ce qui indique que la concentration en plastifiant n'est pas uniforme sur toute la surface.

Ces observations nous ont amenés à utiliser des mélangeurs mécaniques.

#### b) Mélangeur à pale

Le mélangeur Vacuret S (REITEL) représenté sur la figure 71 est constitué d'un bol de 150 ml de capacité et d'une pale plate. La vitesse de rotation de la pale est variable de 100 à 600  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . La poudre est placée dans le bol, le plastifiant liquide est ajouté. La pale tourne à la vitesse de 100 tours par minute pendant 20 minutes. Le produit obtenu est une pâte très visqueuse, avec des zones visuellement hétérogènes, où la poudre de polymère n'a pas été mouillée par le plastifiant.

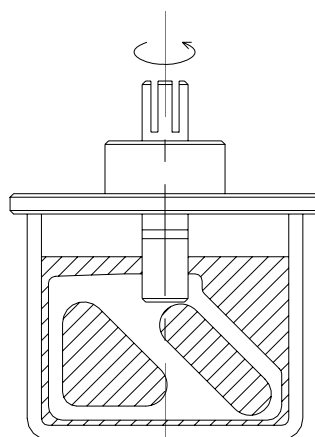


Figure 71 : Vue en coupe du mélangeur Vacuret S

Afin de faciliter la dispersion du plastifiant dans la poudre de polymère, il faudrait effectuer le mélangeage du plastifiant et du polymère en phase fondue. Ce type de mélangeur ne fonctionne qu'à température ambiante, c'est pourquoi nous avons testé un mélangeur chauffant.

### c) Mélangeur chauffant à rotors

Le mélangeur Rheomix 600 (HAAKE) est constitué d'une chambre de 70 cm<sup>3</sup> et de rotors contrarotatifs de diamètre 25mm. La chambre est surmontée d'une trémie par laquelle on effectue le remplissage. La vitesse de rotation est variable de 1 à 150 tr.min<sup>-1</sup>, la température est réglée de la température ambiante jusqu'à 450°C. Le couple résultant peut atteindre 160 N.m avec cette configuration de rotors. La vue en coupe du malaxeur est présentée sur la figure 72, avec la chambre en rouge.

Le polymère broyé et tamisé à dimension inférieure à 300 µm et le plastifiant, qu'il soit liquide ou solide, sont pesés séparément à l'aide d'une balance précise à 1 mg près. Ils sont préalablement mélangés à la spatule dans un bécher avant d'être versés dans la trémie. La température est réglée à 100°C au début de l'essai puis elle est augmentée par pas de 10°C jusqu'à atteindre la fusion du mélange. Les rotors sont actionnés à 50 tr.min<sup>-1</sup> pendant 20 minutes, ce qui correspond à un cisaillement d'environ 50 s<sup>-1</sup>, la relation entre la vitesse de rotation des rotors et le taux de cisaillement est présentée dans la chapitre II.

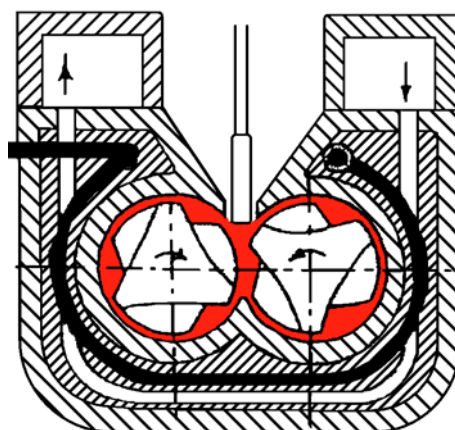


Figure 72 : Vue en coupe du Rheomix 600, chambre de mélangeage en rouge

Le produit obtenu est un liquide peu visqueux à la température de réalisation du mélange, il est de couleur jaunâtre et transparent. Visuellement et par microscopie optique, le mélange est homogène, comme on peut le voir sur la figure 73 à droite. Tous les échantillons étudiés par la suite ont été préparés par ce procédé.



Figure 73 : Photographies du polysulfone sulfoné sodé (à gauche) et du polysulfone sulfoné sodé plastifié par 20% de polyéthylène glycol (à droite)

### II.3 CONCLUSION

Ces essais ont montré l'importance du procédé de préparation sur l'homogénéité des mélanges. Nous avons vu que les méthodes utilisant des solvants permettent d'obtenir des mélanges homogènes. Les taux de plastifiant incorporés peuvent être faibles. Mais l'évaporation du solvant est difficile, et il faut s'assurer qu'il a été complètement éliminé.

L'utilisation du plastifiant en large excès est une méthode efficace dans la mesure où le mélange est homogène mais nous ne l'avons pas sélectionnée en raison de la durée d'évaporation de l'excès de plastifiant pour atteindre le taux souhaité.

Les mélanges réalisés avec la quantité exacte de plastifiant sont homogènes en utilisant un mélangeur mécanique chauffant. C'est ce procédé qui a été sélectionné dans notre étude pour la préparation des polymères sulfonés plastifiés.

Les autres méthodes peuvent être des alternatives pour préparer des mélanges de polymère et de plastifiant quand l'utilisation d'un mélangeur mécanique chauffant n'est pas possible. C'est le cas par exemple quand les quantités d'échantillons sont très faibles.

### **III. CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES SULFONÉS PLASTIFIÉS**

---

Le but de la caractérisation des mélanges de polymère sulfoné et de plastifiant est de montrer la faisabilité de l'extrusion de ces matériaux. Pour déterminer le taux de plastifiant optimal, il faut trouver un compromis pour avoir un taux de plastifiant minimal pour limiter le coût des matières premières et celui lié à l'élimination du plastifiant, et avoir des conditions d'extrusion habituelles en terme de viscosité et de température. Une transition vitreuse voisine de 100°C paraît raisonnable, de façon à extruder vers 200°C.

Le plastifiant doit être éliminé dans l'eau après l'extrusion du film pour retrouver les propriétés de résistance thermique et de rigidité mécanique du polysulfone. Nous allons vérifier si l'élimination du plastifiant est faisable. Par ailleurs, le plastifiant peut laisser une porosité qui risque de fragiliser le matériau. Nous voulons montrer que la porosité induite n'a pas d'effet négatif sur les propriétés électrochimiques de la membrane.

La connaissance de la température de transition vitreuse des nouveaux matériaux élaborés est indispensable pour réaliser leur étude rhéométrique et leur extrusion. Nous avons donc caractérisé nos mélanges par DSC (calorimétrie différentielle à balayage) ou par DMA (analyse thermomécanique). La caractérisation rhéométrique dynamique est réalisée à l'aide du rhéomètre rotatif ARES. Nous mesurons les modules  $G'$  et  $G''$ , ce qui permet d'obtenir les courbes d'écoulement des matériaux, c'est à dire de prévoir leur comportement sur une large gamme de cisaillement. Pour chaque taux de plastifiant, le matériau est étudié à plusieurs températures. Avec la méthode de la superposition temps-température, ces courbes permettent de tracer la courbe d'écoulement sur un large domaine de cisaillement à une température fixée. Nous pouvons alors en déduire la zone d'extrudabilité du polymère sulfoné plastifié. Certains échantillons ont été étudiés par rhéométrie capillaire puis extrudés sous forme d'un film. Des mesures électrochimiques ont été réalisées sur les films extrudés.

L'étude de la plastification et de la caractérisation des polymères sulfonés plastifiés est menée sur l'UDEL sulfoné sous forme acide et sous forme sodée.

#### **III.1 PLASTIFICATION DE L'UDEL SULFONE SOUS FORME ACIDE**

##### III.1.1 Plastification par le polyéthylène glycol

###### **a) Préparation des échantillons**

Les échantillons sont préparés par malaxage à chaud à l'aide du mélangeur mécanique Rheomix dont les rotors sont actionnés à 50 tr.min<sup>-1</sup> pendant 20 minutes. Le tableau 15 indique les teneurs en plastifiant ainsi que la température de préparation de chaque mélange. Celle-ci est adaptée en fonction du taux de plastifiant. Il s'agit de trouver un compromis pour que le mélange soit suffisamment fluide en restant inférieur à la température d'évaporation du plastifiant.

Taux volumique de PEG400 (%)	Taux massique de PEG400 (%)	Température de préparation (°C)
20	19	100
32	30	100
43	41	80
52	50	60

Tableau 15 : Taux volumiques et massiques des mélanges polysulfone UDEL sulfoné acide et polyéthylène glycol, températures de préparation des mélanges

Les mélanges obtenus sont homogènes, transparents, de couleur ambrée. Ils sont souples à température ambiante sauf celui à 20% qui est cassant. Avec 52% de plastifiant, le mélange est liquide à température ambiante. Ces échantillons ont été utilisés pour l'étude thermique et rhéométrique.

**b) Etude thermique**

Les échantillons sont étudiés par calorimétrie différentielle à balayage. Ils sont encapsulés (environ 2 mg) puis subissent une montée en température de 5°C par minute de -60°C à 250°C.

En DSC classique et modulée, les transitions ne sont pas visibles, comme on le constate sur la figure 74.

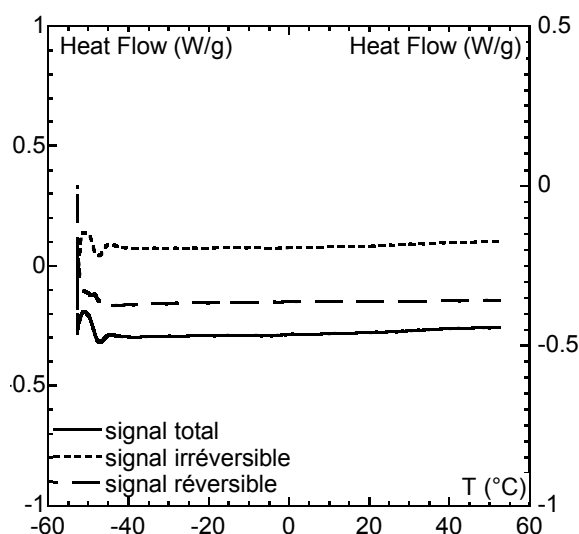


Figure 74: Thermogramme DSC de l'UDEL sulfoné acide plastifié par 43 % vol. de PEG, à 5°C/min

L'influence sur la transition vitreuse des concentrations massiques des composants A et B d'un mélange peut être prévue par la relation de Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}}$$

T<sub>g</sub> étant la température de transition vitreuse du mélange, w<sub>A</sub> et w<sub>B</sub> les proportions massiques des composants A et B du mélange et T<sub>gA</sub> et T<sub>gB</sub> leurs températures de transition vitreuse respectives.

C'est une relation empirique qui donne des résultats satisfaisants quand les 2 transitions vitreuses  $T_{gA}$  et  $T_{gB}$  sont proches [5], ce qui n'est pas le cas ici, puisque la transition vitreuse du polymère sulfoné utilisé est de  $205^{\circ}\text{C}$ , celle du polyéthylène glycol est de  $-78^{\circ}\text{C}$ . Néanmoins, nous utiliserons la relation de Fox pour estimer la  $T_g$  de nos mélanges en vue de l'étude rhéométrique.

La figure 75 représente la température de transition vitreuse prévue par la loi de Fox en fonction du taux volumique de plastifiant. Pour l'échantillon de polysulfone sulfoné plastifié par 20% en volume de polyéthylène glycol, la transition vitreuse est prévue à  $100^{\circ}\text{C}$ , ce qui permettrait d'extruder à  $200^{\circ}\text{C}$  c'est à dire à des températures d'extrusion habituelles.

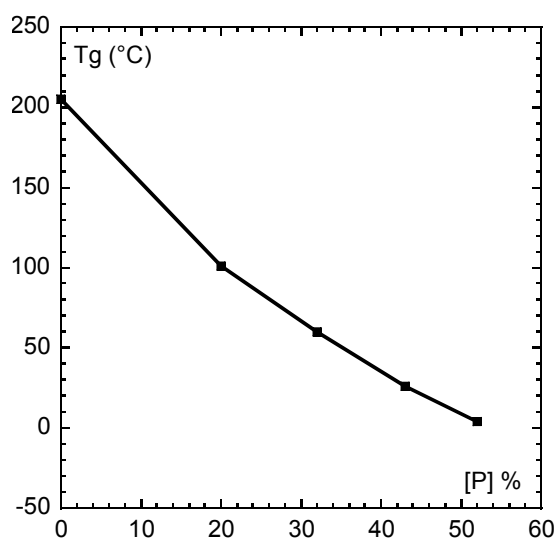


Figure 75 : Température de transition vitreuse calculée en fonction du taux volumique de PEG

### c) Etude rhéométrique

L'étude rhéométrique dynamique commence par la détermination du domaine de linéarité de chaque échantillon étudié, c'est à dire la zone où le module de conservation  $G'$  et le module de perte  $G''$  sont indépendants de la déformation appliquée à fréquence fixée. Prenons le cas du polysulfone sulfoné acide plastifié par le polyéthylène glycol à 32% à  $100^{\circ}\text{C}$ . Sur la figure 76, nous voyons que le domaine de linéarité s'étend jusqu'à 30 % de déformation quand la fréquence est fixée à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ . Quand la fréquence est plus élevée, le domaine de linéarité est plus étroit : Sur la figure 77, le domaine de linéarité s'étend jusqu'à 10 % de déformation pour la fréquence de  $10 \text{ rad.s}^{-1}$ .

Le balayage en fréquence est effectué à fréquence décroissante de manière à faire les mesures les plus courtes en premier. En effet, le matériau risque de se dénaturer au cours du temps, sous l'effet du cisaillement et de la température. En commençant les mesures par les plus courtes, le matériau sera dans son état initial pour le plus grand nombre des mesures. Pour les fréquences les plus élevées, les durées des mesures sont courtes, de l'ordre de quelques secondes alors que pour les fréquences faibles, les mesures peuvent durer plusieurs minutes. Par exemple pour la fréquence de  $10^{-2} \text{ rad.s}^{-1}$ , la mesure dure environ 15 minutes.



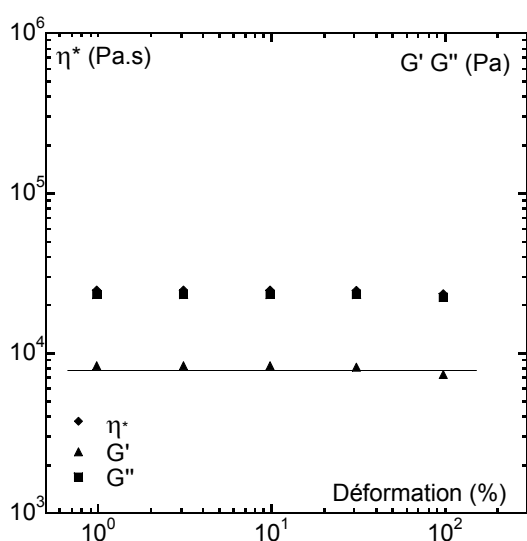


Figure 76 : Balayage en déformation à 100°C, à fréquence égale à 1 rad.s<sup>-1</sup>, pour le polysulfone UDEL acide plastifié par 32% en volume de polyéthylène glycol

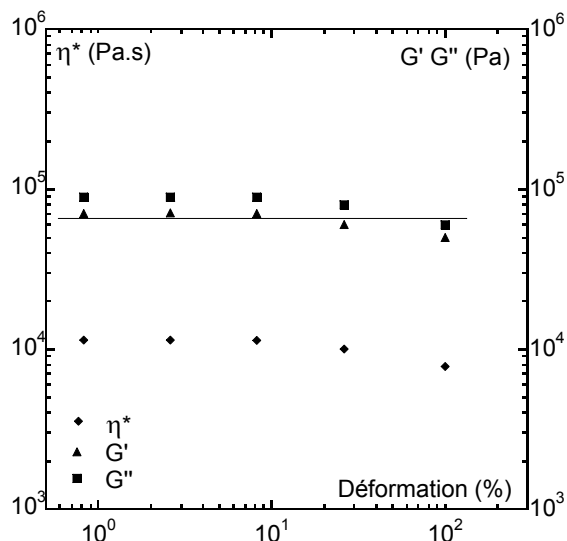


Figure 77 : Balayage en déformation à 100°C, à fréquence égale à 10 rad.s<sup>-1</sup>, pour le polysulfone UDEL acide plastifié par 32% en volume de polyéthylène glycol

Pour chaque température, deux essais sont effectués avec le même échantillon, le premier essai avec les fréquences de 10<sup>2</sup> à 10<sup>-1</sup> rad.s<sup>-1</sup>, le deuxième essai avec les fréquences de 10<sup>0</sup> à 10<sup>-2</sup> rad.s<sup>-1</sup>. La déformation est choisie de manière à se situer dans le domaine de linéarité déterminé précédemment. Ces deux essais permettent d'une part de vérifier la reproductibilité des mesures sur une décade en commun, entre 0,1 et 1 rad.s<sup>-1</sup> et d'autre part de mettre en évidence l'évolution du matériau en fonction du temps, pour déceler éventuellement une dégradation du matériau ou l'évaporation du plastifiant. Nous commenterons un graphique type obtenu dans ces conditions sur la figure 78. Il concerne le polymère sulfoné acide plastifié avec 32% de polyéthylène glycol à 100°C, préparé par malaxage à chaud.

Les deux essais se superposent sur une décade entre 0,1 et 1 rad.s<sup>-1</sup> pour les modules et la viscosité, ce qui montre la cohérence des résultats. Les points noirs représentent les valeurs du couple mesuré. Ces valeurs doivent être supérieures à 0,2 g.cm<sup>-1</sup> pour la gamme des capteurs utilisés, ce qui est le cas ici. Les valeurs du couple ne se superposent pas car le premier balayage, de 10<sup>2</sup> à 10<sup>-1</sup> rad.s<sup>-1</sup> est effectué à la déformation de 1% alors que pour le second, de 10<sup>0</sup> à 10<sup>-2</sup> rad.s<sup>-1</sup>, la déformation est de 10%. Si la déformation était constante, le couple serait trop faible pour être mesuré dans le cas des fréquences faibles.

Le comportement est celui d'un polymère classique, avec les pentes des droites proches de 1 pour G'' et 2 pour G' entre 1 et 10 rad.s<sup>-1</sup>. La courbe de viscosité tend vers un plateau à 38000 Pa.s aux cisaillements inférieurs à 0,1 rad.s<sup>-1</sup>.

Un essai du même type est réalisé à plusieurs températures en augmentant la température par pas de 20°C. On obtient ainsi le comportement rhéométrique du produit sur une large gamme de température.

L'augmentation de la gamme de température de l'étude rhéométrique est limitée par plusieurs facteurs:

- La température ne peut plus être augmentée car la viscosité devient très faible. Dans ce cas, le matériau coule pendant les essais, ce qui fausse les mesures. Il faudrait alors réduire l'épaisseur de l'entrefer. Or, les échantillons pour l'étude rhéométrique sont des pastilles moulées par pressage à chaud (partie III.1 du chapitre II), leur géométrie est donc fixée.
- Le couple devient si faible qu'il atteint la limite inférieure de la gamme de mesure du capteur de force du rhéomètre, les mesures ne sont alors plus fiables. Une solution consiste à augmenter le diamètre des outils du rhéomètre, pour augmenter le couple.
- Dans un troisième cas, la température ne peut plus être augmentée car le plastifiant s'évapore trop rapidement.
- Enfin, l'augmentation de température est limitée par la dégradation du matériau

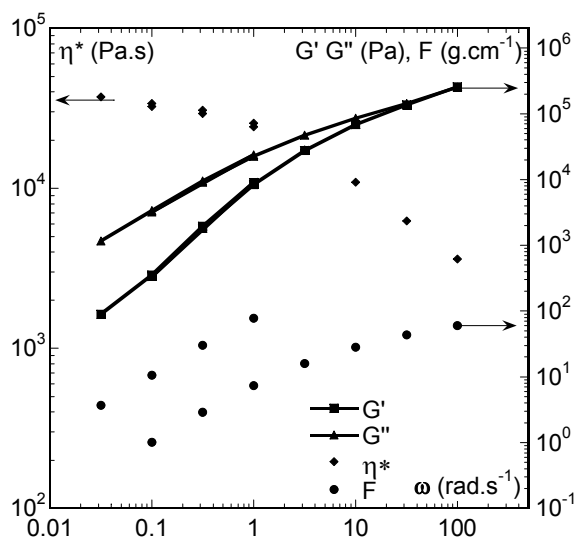


Figure 78 : Essai rhéométrique du mélange UDEL acide plastifié par 32% en volume de polyéthylène glycol, étudié à 100°C sous air

Nous allons exposer les résultats de la caractérisation rhéométrique des mélanges préparés avec 20, 32, 43 et 52% de polyéthylène glycol.

### • PSUSH + 20%PEG

Commençons par le mélange à 20% en volume. Sa température de transition vitreuse est estimée par la relation de Fox à 100°C. Le point d'ébullition du polyéthylène glycol n'est pas connu. L'étude rhéométrique du matériau est menée entre 120 et 160°C. A 120°C, le matériau est très rigide, ce qui rend l'installation de l'échantillon délicate. En effet, la pastille doit être parfaitement plane. Quand le matériau est souple, les éventuels défauts de planéité s'estompent quand les outils sont

rapprochés pour régler l'entrefer. Si le matériau est très rigide, des bulles peuvent rester emprisonnées entre l'outil et l'échantillon, ce qui faussera les mesures.

La figure 79 présente la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour le matériau à 120 et 140°C.

A 120°C, le domaine de linéarité à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  est très étroit, c'est pourquoi nous avons une seule valeur de viscosité à 94000 Pa.s, ce qui est très élevé.

A 140°C, le domaine de linéarité est aussi très étroit, puisque les courbes de  $G'$  et  $G''$  chutent à partir de 1%, comme le montre la figure 80. Les mesures du balayage en fréquence ne peuvent donc pas être effectuées au-delà de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  à la déformation de 1%. A cette fréquence, la viscosité est supérieure à 20000 Pa.s.

Un essai a été mené à 160°C, à cette température, le matériau n'est pas stable, il évolue au cours du temps, car le plastifiant s'évapore rapidement. Visuellement, le mélange durcit et sa couleur devient plus foncée. Les mesures sont donc impossibles dans les conditions habituelles. Il semble que la quantité de 20% de polyéthylène glycol soit insuffisante pour permettre l'extrusion du polysulfone UDEL sulfoné.

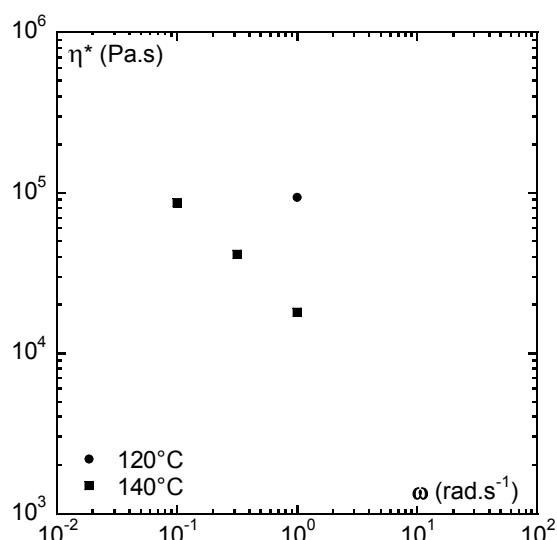


Figure 79 : Viscosité complexe du polysulfone UDEL acide plastifié par 20% vol. de polyéthylène glycol en fonction de la fréquence

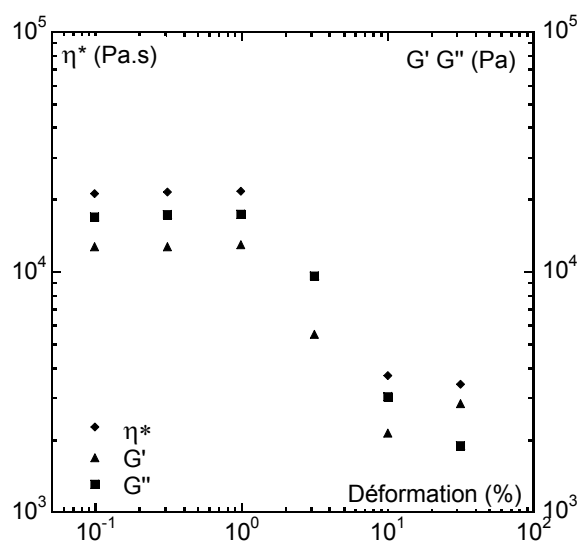


Figure 80 : Balayage en déformation à 140°C, à fréquence égale à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ , pour le polysulfone UDEL acide plastifié par 20% vol. de polyéthylène glycol

- **PSUSH + 32%PEG**

La figure 81 présente les courbes de viscosité du mélange polysulfone acide avec 32% en volume de polyéthylène glycol en fonction de la fréquence. La transition vitreuse de ce mélange est estimée par la relation de Fox à 60°C. Les mesures sont réalisées à 100, 120, 140 et 160°C.

Au-dessous de 100°C, le mélange est très visqueux et presque solide, ce qui rend l'installation de l'échantillon très difficile.

A 100°C, un plateau newtonien est visible à 35000 Pa.s pour les fréquences inférieures à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ .

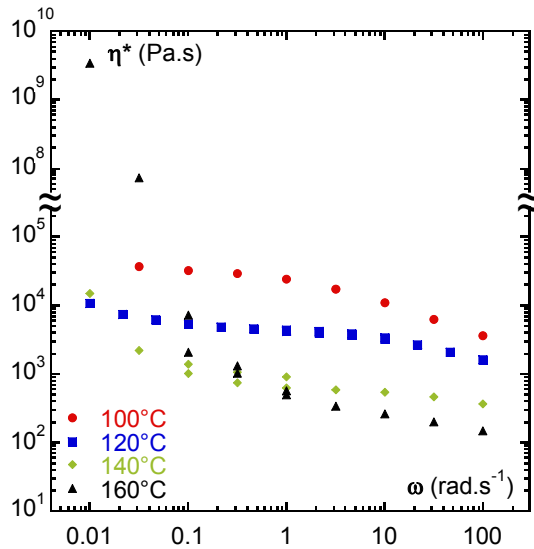


Figure 81 : Viscosité complexe du polysulfone UDEL acide plastifié par 32% en volume de polyéthylène glycol en fonction de la fréquence

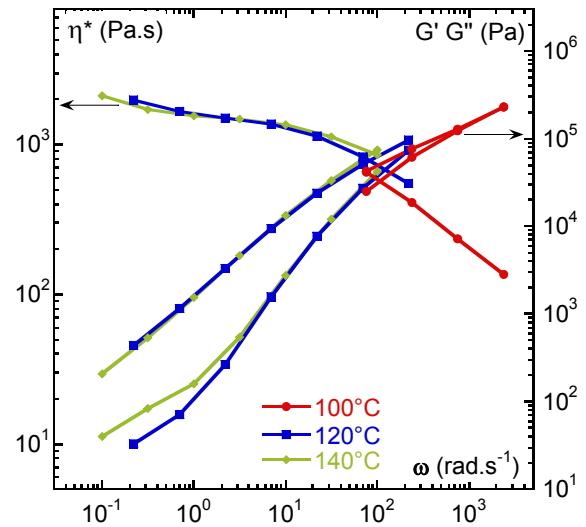


Figure 82 : Superposition temps température des courbes de rhéométrie obtenues à 100, 120, et 140°C ; pour le polysulfone sulfoné acide plastifié par 32% en volume de PEG, T référence = 140°C

Au-delà de 1 rad.s<sup>-1</sup>, le comportement est rhéofluidifiant, c'est à dire que la viscosité chute quand la fréquence augmente. Les deux balayages en fréquence se superposent entre 0,1 et 1 rad.s<sup>-1</sup>, ce qui montre que le matériau n'a pas évolué pendant la durée du premier balayage en fréquence, soit 10 minutes environ.

A 120°C, on observe également un plateau à 4000 Pa.s jusqu'à 10 rad.s<sup>-1</sup>, au-delà, la viscosité diminue lentement.

Pour les températures plus élevées, 140 et 160°C, où l'on s'attendait à un long plateau dans tout le domaine de fréquence étudié, on observe au contraire une augmentation de viscosité pour les fréquences les plus faibles. Cette viscosité atteint 10<sup>4</sup> Pa.s à 10<sup>-2</sup> rad.s<sup>-1</sup> pour 140°C et 3.10<sup>9</sup> à 10<sup>-2</sup> rad.s<sup>-1</sup> pour 160°C, ce qui est considérable. Cette forte augmentation de viscosité est attribuée à l'évaporation du plastifiant.

Afin de mettre en évidence cette évaporation, l'échantillon de polysulfone sulfoné acide plastifié par le polyéthylène glycol a été pesé avant et après l'étude rhéométrique à 160°C à l'aide d'une balance précise au milligramme. Une diminution de 5% de la masse de l'échantillon est observée, ce qui correspond à une diminution de 20% de la quantité de plastifiant.

La cinétique d'évaporation des plastifiants a été étudiée à 70 et 200°C sur les figures 66 et 67 : Après une heure à 70°C, la masse du polyéthylène glycol reste inchangée, alors qu'après une heure à 200°C, le polyéthylène glycol a perdu 40% de sa masse. A 160°C, une perte de masse de 20% est donc tout à fait cohérente. Durant les essais, les premiers points entre 100 et 10 rad.s<sup>-1</sup> sont relatifs au mélange à 32%. Quand l'échantillon est maintenu à la température de 160°C pendant plus de quelques dizaines de secondes, les mesures sont alors représentatives d'un matériau qui contient moins de plastifiant, c'est pourquoi sa viscosité augmente.

Nous avons mis en évidence l'évaporation partielle du plastifiant, celle-ci rend le matériau difficile à caractériser. Des techniques disponibles au laboratoire comme le piège à solvant permettraient d'étudier le matériau en réduisant la cinétique d'évaporation: l'échantillon est placé dans une enceinte hermétique où l'atmosphère est saturée en plastifiant. Il ne nous est pas apparu nécessaire de réaliser ces essais car le procédé est difficilement transposable à l'extrusion industrielle.

La figure 82 présente la superposition temps-température appliquée aux courbes rhéométriques obtenues précédemment à 100, 120 et 140°C. La courbe à 160°C n'a pas été utilisée, les mesures étant faussées par l'évaporation du plastifiant. Avec cette méthode, le comportement du matériau est connu entre  $10^{-1}$  et  $3.10^3 \text{ rad.s}^{-1}$ . Les courbes à 120 et 140°C se superposent bien, celle à 100°C est légèrement décalée par rapport aux autres, la méthode de la superposition temps température s'applique moins bien. La superposition temps-température donne une bonne évaluation de la viscosité bien que ces matériaux soient difficiles à caractériser du fait de l'évaporation du plastifiant.

- **PSUSH + 43%PEG**

La figure 83 représente les courbes de viscosité du mélange polysulfone UDEL acide avec 43% en volume de polyéthylène glycol en fonction de la fréquence. La transition vitreuse de ce mélange est estimée à 25°C par la loi de Fox, le matériau est étudié entre 60 et 120°C.

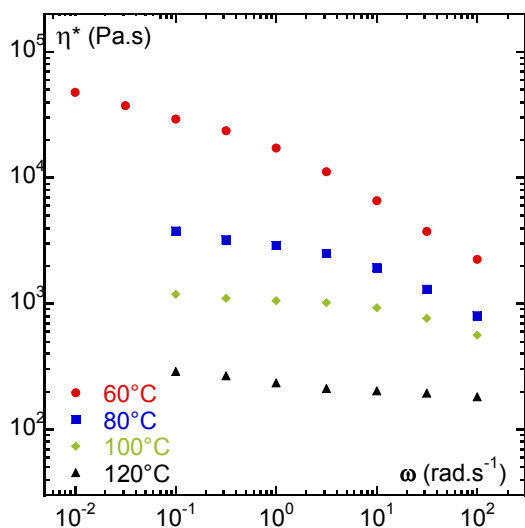


Figure 83 : Viscosité complexe du polysulfone UDEL sulfoné acide plastifié par 43% en volume de polyéthylène glycol en fonction de la fréquence

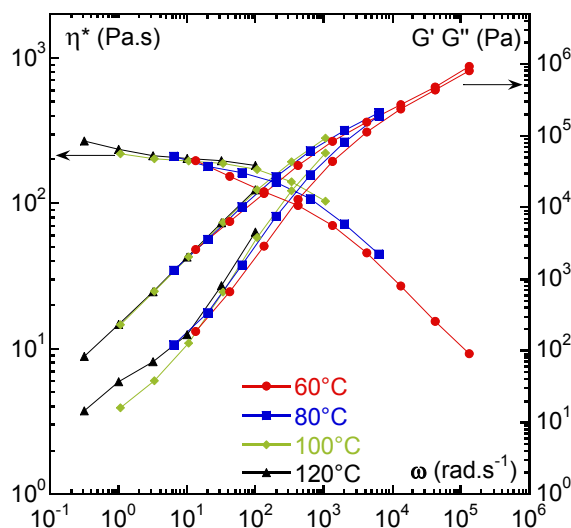


Figure 84 : Superposition temps température des courbes obtenues à 60, 80, 100 et 120°C; pour le polysulfone UDEL sulfoné acide plastifié par 43% en volume de polyéthylène glycol,  $T_{\text{réf}} = 120^\circ\text{C}$

Un plateau newtonien est visible entre 0,1 et 1  $\text{rad.s}^{-1}$  sur les courbes à 80°C vers 8000 Pa.s, à 100°C vers 1000 Pa.s et à 120°C vers 3600 Pa.s. Au-delà de 1  $\text{rad.s}^{-1}$ , le comportement du

matériau est rhéofluidifiant. Pour les fréquences inférieures à  $0,1 \text{ rad.s}^{-1}$ , c'est à dire les mesures les plus longues, les points ne sont pas représentés car une légère augmentation de viscosité est observée, elle correspond à l'évaporation du plastifiant, comme nous avons pu le montrer pour le mélange précédent.

La méthode de la superposition temps-température s'applique dans ce cas comme on le voit sur la figure 84 à la température de référence de  $120^\circ\text{C}$ . Les courbes rhéométriques obtenues à  $80$  et  $100^\circ\text{C}$  se superposent sur 3 décades en fréquence. Le comportement du matériau est celui d'un polymère classique, avec un plateau newtonien vers  $200 \text{ Pa.s}$  et un début de rhéofluidification à partir de  $100 \text{ rad.s}^{-1}$ . La méthode de la superposition temps-température permet d'évaluer le comportement du matériau jusqu'à des fréquences de  $10^5 \text{ rad.s}^{-1}$ .

• **PSUSH + 52%PEG**

Avec 52% en volume de polyéthylène glycol, le mélange est liquide à température ambiante. Sa transition vitreuse est estimée par la relation de Fox vers  $4^\circ\text{C}$ .

La figure 85 présente l'évolution de la viscosité en fonction de la fréquence. A  $30^\circ\text{C}$ , le comportement du matériau est rhéofluidifiant dans la gamme de fréquence étudiée. A fréquence faible, on a l'amorce d'un plateau vers  $10^5 \text{ Pa.s}$ .

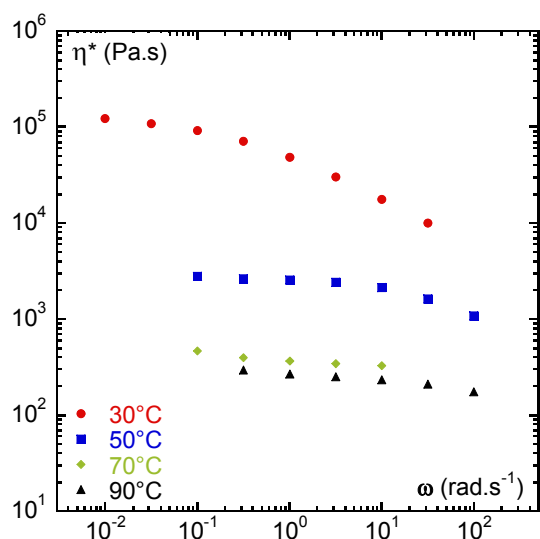


Figure 85 : Viscosité complexe du polysulfone UDEL sulfoné acide plastifié par 52 % en volume de polyéthylène glycol en fonction de la fréquence

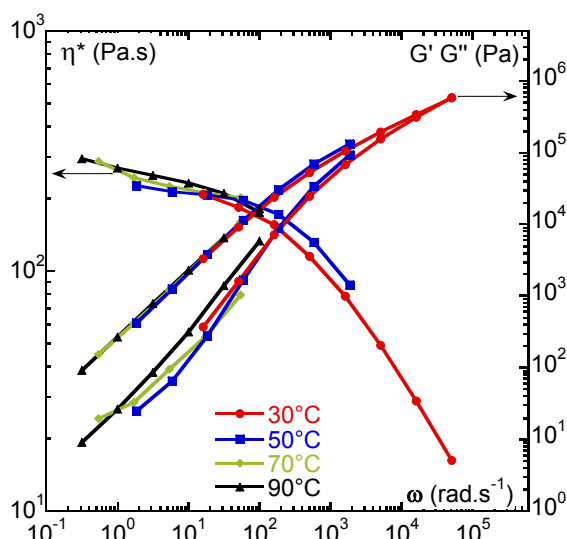


Figure 86: Superposition temps température des courbes obtenues à  $30, 50, 70$  et  $90^\circ\text{C}$  ; pour le polysulfone UDEL sulfoné acide plastifié par 52%vol. de polyéthylène glycol, Tréférence= $90^\circ\text{C}$

Le plateau est très long sur la courbe à  $50^\circ\text{C}$ , la viscosité vaut alors  $2500 \text{ Pa.s}$ . Un plateau est également visible à  $70$  et  $90^\circ\text{C}$ , où les niveaux de viscosité sont très proches puisque la valeur au plateau est de  $400 \text{ Pa.s}$  à  $70^\circ\text{C}$  et de  $300 \text{ Pa.s}$  à  $90^\circ\text{C}$ . La superposition temps-température des courbes précédentes est présentée sur la figure 86. La température de référence est  $90^\circ\text{C}$ . Les courbes se superposent bien et permettent de connaître le comportement du matériau jusqu'à  $5.10^4 \text{ rad.s}^{-1}$ . La courbe obtenue est classique, avec un plateau vers  $250 \text{ Pa.s}$  puis une

rhéofluidification au-delà de  $100 \text{ rad.s}^{-1}$ . L'évaporation du plastifiant est visible aux fréquences faibles puisque la courbe ne tend pas vers un plateau, mais on observe une légère augmentation de  $\eta^*$  et de  $G'$ .

### d) Extrusion des films

Ces essais de rhéométrie rotative ont servi à déterminer une zone d'extrudabilité du mélange de polysulfone UDEL sulfoné acide et de polyéthylène glycol, présenté sur la figure 87. Ce diagramme permet de choisir la température d'extrusion en fonction du taux de plastifiant.

La zone d'extrudabilité, représentée en blanc sur le graphique de la figure 87 est délimitée par une zone inférieure et une zone supérieure.

- La zone inférieure du graphique, représentée par des hachures représente le domaine où le mélange de polysulfone sulfoné et de polyéthylène glycol ne s'écoule pas, la viscosité du mélange est trop élevée pour permettre l'extrusion.
- Dans la zone supérieure du graphique, représentée en gris, la viscosité du mélange est très faible, la caractérisation rhéométrique n'a pas été poursuivie. A l'intérieur de cette zone, une limite à  $160^\circ\text{C}$  représente la température à partir de laquelle l'évaporation est trop rapide pour envisager l'extrusion du polysulfone plastifié par le polyéthylène glycol.

Etudions l'évolution de la zone d'extrudabilité en fonction du taux de polyéthylène glycol, dans le mélange de polysulfone sulfoné et de polyéthylène glycol.

Le taux de 20% n'a pas été représenté car nous avons vu que cette quantité de plastifiant est trop faible pour permettre l'extrusion du mélange. Entre 30 et 50% de plastifiant, la gamme d'extrudabilité est étroite, d'environ  $60^\circ\text{C}$ . Comparativement, la zone d'extrudabilité de l'UDEL non sulfoné est large de  $290^\circ\text{C}$ .

L'extrusion est néanmoins réalisable avec cette gamme de température, en optimisant le cisaillement de manière à éviter un échauffement local qui pourrait accélérer l'évaporation du plastifiant.

Des essais d'extrusion au rhéomètre capillaire ont confirmé l'extrudabilité du polysulfone UDEL sulfoné acide plastifié par le polyéthylène glycol. Les dimensions de la filière plate utilisée sont les suivantes: Sa longueur  $L$  est de  $5\text{mm}$ , la largeur  $w$  est égale à  $16\text{mm}$  et son épaisseur  $e$  est de  $800\mu\text{m}$ .

Un film à 30% en volume de PEG a été réalisé à  $120^\circ\text{C}$ , à un cisaillement de  $0,8 \text{ s}^{-1}$  de manière à limiter les défauts d'extrusion. La photographie du film est visible sur la figure 88. Sa surface ne présente pas de défaut.

Le film extrudé est maintenu dans l'eau à  $80^\circ\text{C}$ , pour éliminer le plastifiant et pour l'hydrater. Après 24 heures dans l'eau, quelques  $\text{mm}^2$  du film sont séchés puis dissous dans le DMSO. Le spectre RMN du film polysulfone UDEL sulfoné acide est enregistré, puis comparé au spectre du polyéthylène glycol. Ces essais montrent l'absence de plastifiant dans le film resté dans l'eau

pendant 24 heures. L'optimisation de l'élimination du plastifiant dans les films extrudés a été faite par un laboratoire partenaire du projet. Cette étude, réalisée par infrarouge montre qu'après 5 minutes dans l'eau, la totalité du polyéthylène glycol est éliminée.

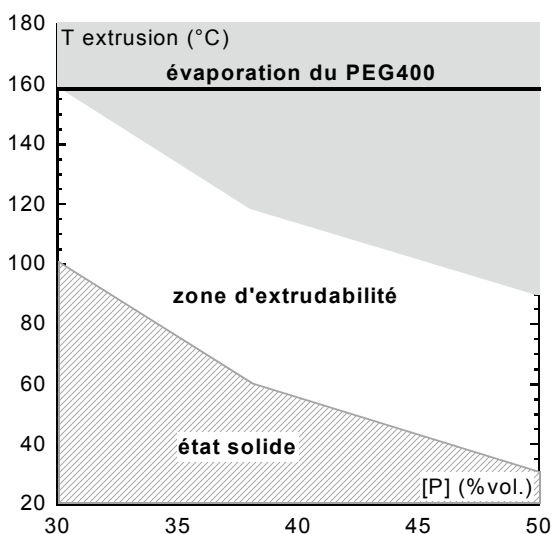


Figure 87 : Zone d'extrudabilité du mélange polysulfone UDEL sulfoné acide + polyéthylène glycol

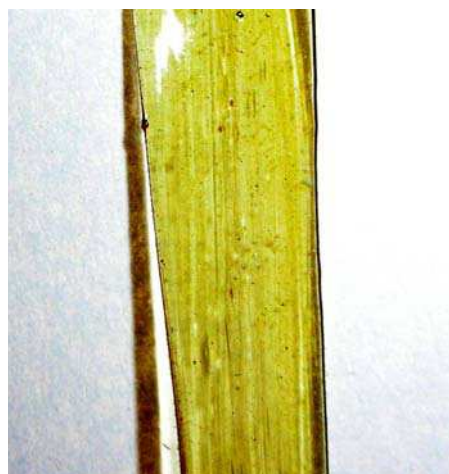


Figure 88 : Photographie du film extrudé à 100°C de polysulfone UDEL sulfoné acide + 30% de polyéthylène glycol

D'autres partenaires du projet ont montré également l'efficacité de plastification par le polyéthylène glycol de masse  $200 \text{ g.mol}^{-1}$ . Cependant, ils montrent que le mélange de polyéthylène glycol de masse  $200 \text{ g.mol}^{-1}$  et de polysulfone sulfoné acide se dégrade à partir de  $210^\circ\text{C}$ , le thermogramme DSC associé est présenté en annexe 9. Il faudra donc extruder le mélange en dessous de  $210^\circ\text{C}$ .

### III.1.2 Alternatives au polyéthylène glycol

L'incorporation de polyéthylène glycol au polysulfone sulfoné acide permet de le mettre en forme à des températures d'extrusion bien inférieures à  $200^\circ\text{C}$ . Même si ce plastifiant abaisse suffisamment la température d'extrusion et la viscosité du polysulfone sulfoné acide, des alternatives au polyéthylène glycol ont été examinées. Le sorbitol, le polyol ET570, le sulfamide, le tétraéthylsulfamide et enfin l'imidazole ont été testés pour plastifier le polysulfone UDEL sous forme acide.

Comme tous les mélanges préparés par malaxage à chaud, les quantités de polymère et de plastifiant sont pesées séparément puis pré-mélangées manuellement dans un bécher. Ils sont ensuite introduits dans la chambre du malaxeur. Les rotors sont activés à  $50 \text{ tr.min}^{-1}$ . Le produit est récupéré après 20 minutes de mélangeage.

#### a) Le sorbitol et le polyol

Un mélange de polysulfone sulfoné acide ( $1,2 \text{ mol H}^+.\text{kg}^{-1}$ ) et de 24% en volume de sorbitol soit 26% en masse a été préparé à  $150^\circ\text{C}$ . Dès l'introduction dans le malaxeur préchauffé à  $150^\circ\text{C}$ , le mélange initialement blanc prend une couleur noire et un aspect carbonisé et très cassant. Il se



dégage également une odeur très désagréable. Le matériau est dégradé, ce qui le rend inutilisable.

Deux mélanges sont ensuite réalisés avec le polysulfone sulfoné acide ( $1,2 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ ) et le polyol. Les concentrations en polyol sont de 35 et 43% en volume. Pour déterminer les températures de préparation, nous procédons comme ceci: la température du mélangeur est d'abord réglée à  $100^\circ\text{C}$ . Elle est augmentée progressivement jusqu'à atteindre la fusion du mélange.

Les mélanges de polysulfone sulfoné acide et de polyol deviennent sombres après quelques secondes dans le malaxeur à  $150^\circ\text{C}$  et une odeur désagréable se dégage. Après quelques minutes, le malaxage est stoppé et le produit est récupéré. Le mélange à 35% de polyol est cassant, celui à 43% de polyol est plus souple. Après refroidissement, l'aspect des deux mélanges est brillant, seule la couleur marron indique une possible dégradation. Ces mélanges n'ont pas été caractérisés.

Le polysulfone acide n'est donc pas compatible avec le sorbitol et le polyol. A l'état fondu, le sorbitol et le polyol réagissent avec l'acidité du polymère jusqu'à la dégradation du plastifiant. Cette réaction était prévisible puisque de manière générale, les fonctions alcools sont déshydratées, c'est à dire que la liaison  $-\text{OH}$  est attaquée par les acides. La figure 89 explicite la réaction.

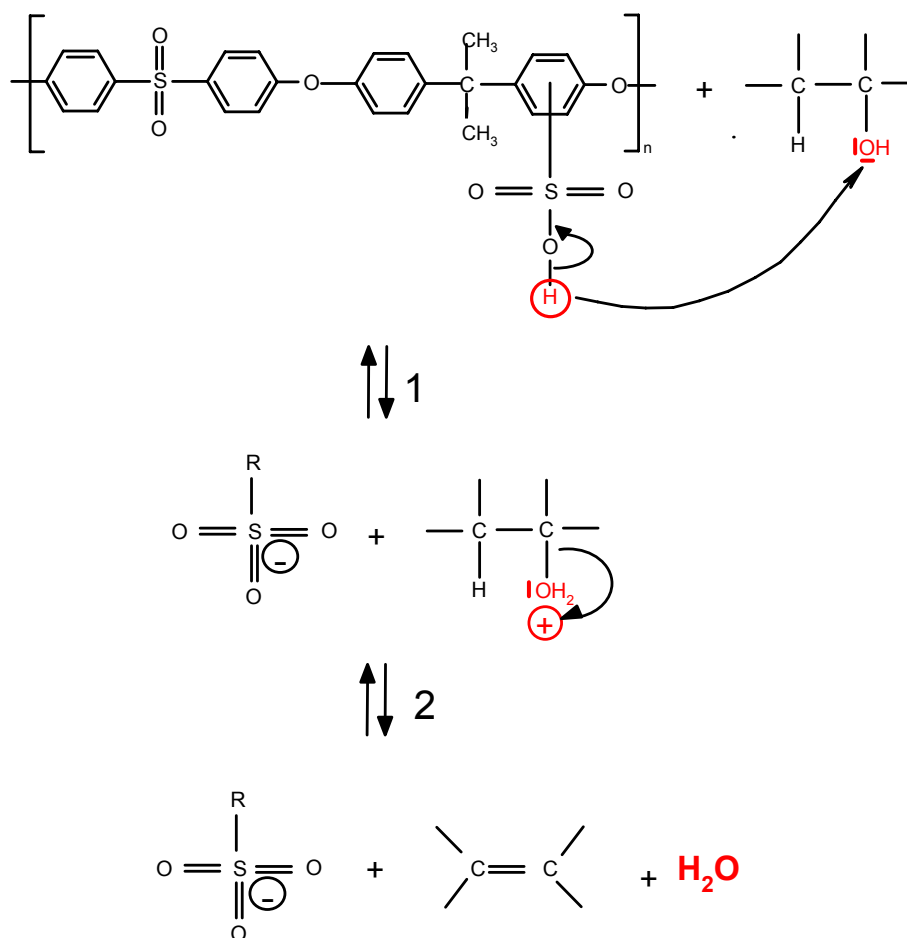


Figure 89 : Mécanisme de la déshydratation de la fonction alcool par le polysulfone sulfoné acide

La première étape (notée 1 sur la figure) correspond à la protonation de la fonction alcool du plastifiant, c'est à dire que le proton se fixe sur la fonction  $-OH$  du fait de l'attraction électrostatique pour former le cation  $-OH_2^+$ . Le départ du proton entraîne un excédent électronique sur le site sulfonique du polymère acide. Cette charge est localisée sur l'atome de soufre. Dans la deuxième étape (notée 2 sur la figure 89), la molécule d'eau se détache pour former un carbocation. Ce dernier est instable, et sa durée de vie est d'autant plus courte que la température est élevée. Il peut conduire à deux produits : un alcène à température élevée ou un éther à température plus basse.

Dans notre expérience, la déshydratation est accentuée par la chaleur puisque les mélanges sont réalisés à  $150^\circ C$ . L'eau s'évapore à mesure de sa formation et le sorbitol déshydraté est alors un composé instable sous l'effet de la chaleur.

### b) Le sulfamide et le tétraéthylsulfamide

Nous avons vu que les plastifiants comprenant des fonctions alcools ne sont pas compatibles avec l'acidité du polysulfone sulfoné. Il était donc indispensable de trouver un plastifiant de structure différente. La famille des sulfamides a été envisagée avec le tétraéthylsulfamide et le sulfamide, qui sont des composés stables en présence d'acide.

Le polymère sulfoné acide ( $1,2 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ ) et le sulfamide à 30% en volume sont introduits dans la chambre du mélangeur préchauffé à  $100^\circ C$ . La température est progressivement augmentée jusqu'à  $200^\circ C$  sans que la fusion du mélange soit atteinte. Après 20 minutes de mélangeage, l'aspect du mélange est une poudre de couleur blanchâtre. Le sulfamide est fondu mais le volume de 30% n'a pas été suffisant pour plastifier le polymère sulfoné. Dans ce cas, les composés semblent compatibles car aucune dégradation n'est observée. Des mélanges à taux de sulfamide plus élevés devront être préparés pour vérifier l'effet plastifiant du sulfamide.

Intéressons nous maintenant au tétraéthylsulfamide. Un échantillon contenant 30% en volume a été préparé à  $100^\circ C$ . Le mélange obtenu est homogène et de couleur jaune foncé, il est cassant à température ambiante.

Notons qu'aucune transition vitreuse n'est visible par DSC alors que le ramollissement du mélange a été déterminé expérimentalement vers  $100^\circ C$ , en utilisation une plaque chauffante munie d'une sonde de température.

La figure 90 présente les courbes d'écoulement du polymère plastifié par 30% en volume de tétraéthylsulfamide. Le matériau a été étudié entre  $120$  et  $180^\circ C$ . Nous notons que la température a peu d'influence sur la viscosité du mélange, puisqu'un écart de  $60^\circ C$  divise la viscosité par 2, alors qu'elle chute de plus de 2 décades dans le cas du polymère plastifié par 52% de polyéthylène glycol par exemple.

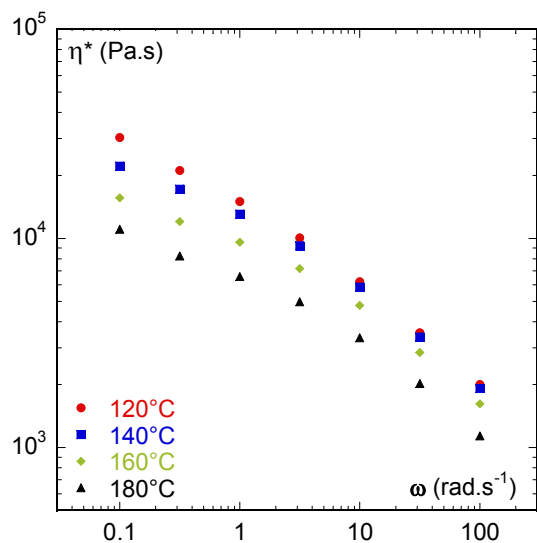


Figure 90 : Viscosité complexe du polysulfone UDEL sulfoné acide plastifié par 30% en volume de TESA en fonction de la fréquence

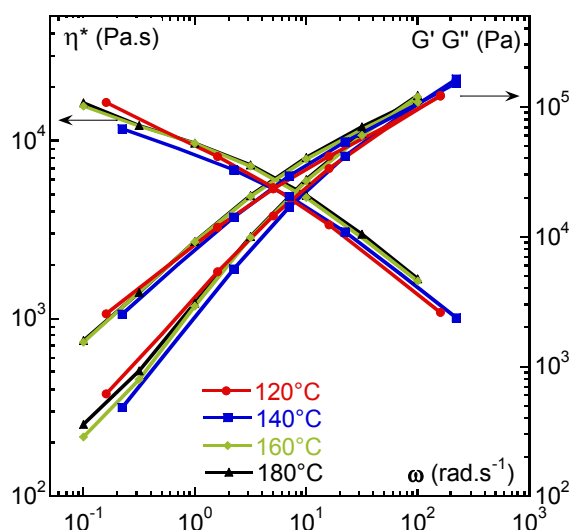


Figure 91 : Superposition temps température des courbes à 120, 140, 160 et 180°C; pour le polysulfone UDEL sulfoné acide plastifié par 30%vol. de TESA, T référence = 160°C

La superposition temps température est présentée sur la figure 91, à la température de référence de 160°C. La méthode fonctionne mal, sans doute car les températures étudiées sont trop proches de la transition vitreuse, estimée expérimentalement vers 100°C. Comme la température a peu d'effet sur la viscosité, la translation sur l'axe des abscisses décale très peu les fréquences puisqu'elle permet d'atteindre seulement 200 rad.s<sup>-1</sup>. La viscosité reste élevée, nous mesurons 10<sup>4</sup> Pa.s à 1 rad.s<sup>-1</sup> et 10<sup>3</sup> Pa.s à 200 rad.s<sup>-1</sup> à 160°. Dans ce cas également, des mélanges à taux de TESA plus importants devront être préparés pour confirmer son effet plastifiant.

Néanmoins, un film est réalisé à 100°C à partir du mélange de polysulfone sulfoné acide et de 30% de tétraéthylsulfamide, avec une filière plate de longueur 5mm, de largeur égale à 16 mm et d'épaisseur 800 μm adaptée sur le rhéomètre capillaire Gottfert. Le gradient de cisaillement est très faible, de 0,8 s<sup>-1</sup> de manière à limiter les défauts d'extrusion. La pression engendrée par l'écoulement du mélange est tellement faible qu'elle n'est pas mesurable avec le capteur utilisé (500 bars). Le film est cassant et sa surface n'est pas plane. Néanmoins, pour mesurer sa conductivité, le film est maintenu dans l'eau à 80°C. Après 24h dans l'eau à 80°C, le film hydraté est souple, le plastifiant est totalement éliminé.

### c) L'imidazole

L'imidazole est utilisé comme conducteur protonique [6,7] dans les piles à combustible fonctionnant à température supérieure à 100°C. Jusqu'à présent, c'est l'eau qui véhicule les protons à travers la membrane, la température de fonctionnement ne peut donc être supérieure à 100°C, car l'eau s'évaporerait. L'imidazole pourrait remplacer l'eau dans le rôle de conducteur protonique, car il a l'avantage d'être plus stable en température, son point d'ébullition étant 256°C. Les piles à imidazole peuvent ainsi fonctionner jusqu'à 200 °C.

L'intérêt de l'imidazole ayant déjà été montré [6,7], il s'agit de savoir si ce composé peut également servir de plastifiant pour l'extrusion des membranes. Dans ce cas, le plastifiant pourrait ne pas être éliminé après l'extrusion.

Un échantillon contenant 31% en volume d'imidazole et le polysulfone sulfoné acide à  $1,2 \text{ H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$  est réalisé à l'aide du mélangeur à  $140^\circ\text{C}$ . Le mélange obtenu est homogène et de couleur jaune clair, il est cassant à température ambiante.

Par analyse de DSC modulée aux conditions habituelles, la transition vitreuse n'est pas observable. Après différents essais de paramètres de montée en température et de modulation, une transition vitreuse est détectée en utilisant une montée en température de  $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  avec une modulation de  $0,7^\circ\text{C}$  par minute. La figure 92 représente le flux de chaleur dégagée en fonction de la température de l'échantillon. La transition est visible sur la courbe du signal réversible à  $110^\circ\text{C}$ .

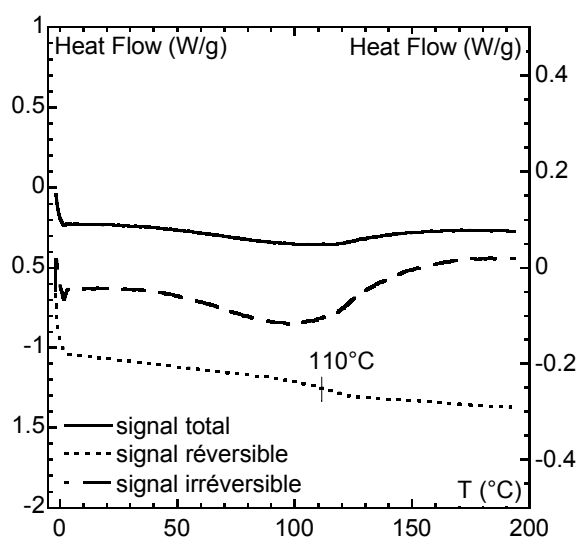


Figure 92 : Thermogramme DSC modulée du polysulfone UDEL sulfoné acide plastifié par 31% d'imidazole

L'étude rhéométrique du mélange de polysulfone sulfoné et de 31% d'imidazole est réalisée entre  $160$  et  $180^\circ\text{C}$ . En dessous de  $160^\circ\text{C}$ , le matériau ne coule pas. La figure 93 présente les courbes d'écoulement entre  $0,1$  et  $100 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ . L'allure des courbes n'est pas celle que l'on peut observer habituellement pour un polymère fondu: la viscosité ne tend pas vers un plateau newtonien à cisaillement nul. A  $160$  et  $180^\circ\text{C}$ , le mélange est rhéofluidifiant dans la gamme de fréquence étudiée. La viscosité, très élevée pour les fréquences faibles, est inférieure à  $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  pour  $100 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $180^\circ\text{C}$ , ce qui permettra l'extrusion du matériau.

Néanmoins, un film a été extrudé à  $160^\circ\text{C}$  au rhéomètre capillaire Gottfert équipé d'une filière plate. Le gradient de cisaillement est très faible,  $0,8 \text{ s}^{-1}$ , de manière à limiter les défauts d'extrusion. Le film est souple et transparent.

Ces essais sont à poursuivre, en préparant d'autres mélanges à taux d'imidazole supérieurs ou en utilisant des imidazoles substituées, qui abaisseraient davantage la température de transition vitreuse des mélanges de polysulfone sulfoné acide et d'imidazole.

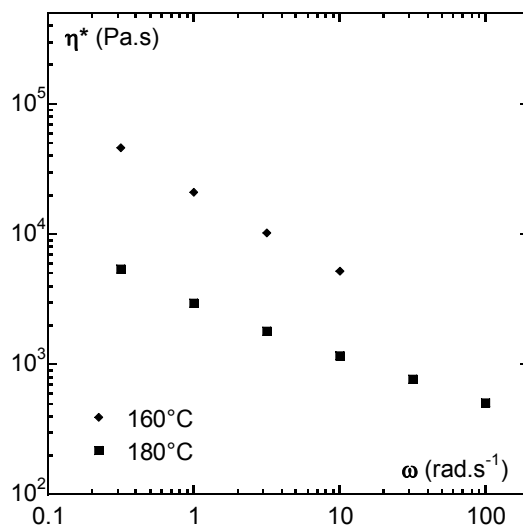


Figure 93 : Viscosité complexe du polysulfone UDEL sulfoné acide plastifié par 31% en volume de imidazole en fonction de la fréquence

### III.1.3 Bilan de la plastification du polymère sulfoné acide

Nous avons mis en évidence l'incompatibilité chimique de certains plastifiants avec le polysulfone sulfoné sous forme acide. Le polyéthylène glycol et le tétraéthylsulfamide restent stables en présence du polymère, tandis que le sorbitol et le polyol se dégradent.

Les températures de transitions vitreuses des mélanges à base de polysulfone sulfoné acide et de plastifiant ne sont pas détectables par DSC. L'étude rhéométrique a permis de valider la faisabilité de l'extrusion des mélanges de polysulfone sulfoné acide et de polyéthylène glycol, tétraéthylsulfamide et imidazole.

Concernant le polyéthylène glycol, les taux de plastifiants étudiés vont de 5 à 52% en volume. A partir de 30% de plastifiant, la faible viscosité associée à la diminution de la température de transition vitreuse permet d'extruder le polysulfone sulfoné. Un film a été extrudé, sa surface ne présente aucun défaut.

Nous avons montré que le tétraéthylsulfamide et l'imidazole sont des plastifiants compatibles avec le polysulfone sulfoné acide. Cependant, avec 30% en volume de plastifiant, les viscosités des mélanges de polysulfone sulfoné acide et de tétraéthylsulfamide ou d'imidazole restent élevées même à 180°C. L'extrusion des films est tout de même possible à cette température.

La figure 94 compare l'effet plastifiant du polyéthylène glycol, du tétraéthylsulfamide et de l'imidazole pour la concentration en plastifiant de 30% en volume. Les courbes de viscosité sont représentées pour des fréquences comprises entre 0,1 et 100 rad.s<sup>-1</sup>. Les courbes de viscosité à 180°C des mélanges de polysulfone sulfoné plastifié par l'imidazole et le tétraéthylsulfamide sont très proches. La courbe de viscosité du polysulfone sulfoné plastifié par le polyéthylène glycol se

situe environ une demi-décade en dessous des courbes des mélanges à base de tétraéthylsulfamide et d'imidazole. La viscosité du polymère plastifié par le polyéthylène glycol est donc inférieure, la courbe de viscosité est pourtant représentée pour une température de 140°C contre 180°C pour l'imidazole et du tétraéthylsulfamide.

Pour la fréquence de 100 rad.s<sup>-1</sup>, les trois courbes de viscosité traduisent le caractère rhéofluidifiant des mélanges et convergent vers une seule courbe.

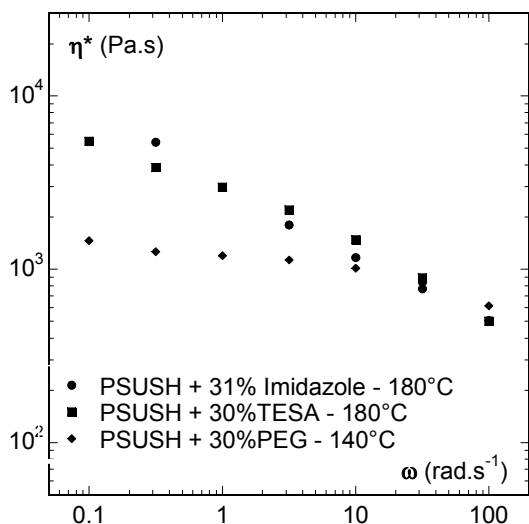


Figure 94 : Comparaison de l'effet des plastifiants sur la viscosité complexe du PSUSH en fonction de la fréquence

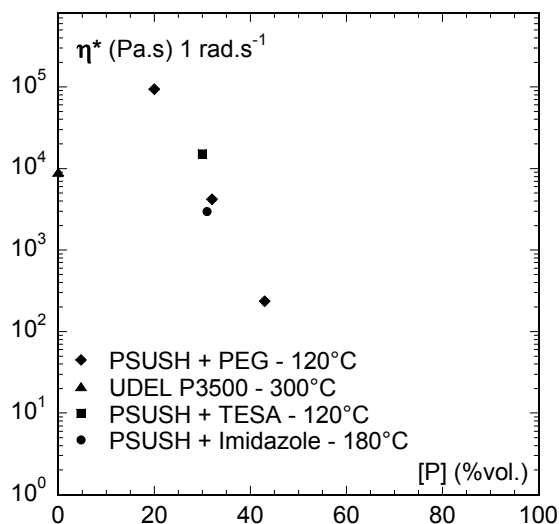


Figure 95 : Comparaison de l'effet des plastifiants sur la viscosité complexe du PSUSH en fonction du taux volumique de plastifiant

La figure 95 représente la comparaison de la viscosité des plastifiants à la fréquence de 1 rad.s<sup>-1</sup> en fonction du taux de plastifiant. La diminution de viscosité est très importante dans le cas du polyéthylène glycol quand le taux de plastifiant augmente, puisque la viscosité perd 3 décades quand le taux de plastifiant passe de 20 à 43%. Pour le mélange à base d'imidazole, la viscosité est proche de celle du polyéthylène glycol à la même concentration, mais à 180°C, au lieu de 120°C avec le polyéthylène glycol. Pour le mélange à base de tétraéthylsulfamide, la viscosité est supérieure à la même température (180°C) à celle du mélange de polysulfone sulfoné acide et de polyéthylène glycol à 120°C.

Le tétraéthylsulfamide et l'imidazole sont des alternatives intéressantes au polyéthylène glycol. Néanmoins, le coût élevé du tétraéthylsulfamide, environ 40 fois celui du polyéthylène glycol, est un frein à l'application industrielle. Notons que la stabilité thermique de l'imidazole est supérieure à celle du polyéthylène glycol, de ce fait, en utilisant l'imidazole comme vecteur de la conduction protonique, il sera possible d'augmenter la température de fonctionnement des piles à combustible jusqu'à 150°C [7,8].

Pour conclure, la faisabilité de la voie 2 d'élaboration des membranes de piles à combustible, qui consiste à extruder un polysulfone sulfoné, est validée pour le polysulfone sulfoné sous forme acide. Des films de polysulfones sulfonés acide ont été extrudés.

### III.1.4 Conductivité des films de polysulfone sulfoné acide

Après extrusion, les films sont placés dans l'eau, ce qui permet d'éliminer le plastifiant hydrosoluble, de l'assouplir, et ainsi de faciliter son installation entre les électrodes pour les mesures électrochimiques, et enfin de saturer le film en eau pour faciliter la conduction protonique. Le principe des mesures de conductivité est détaillé dans le chapitre II. Les mesures sont réalisées à 20°C et 90% d'humidité relative.

Les conclusions suivantes sont issues des travaux de Maréchal [6], auxquels se reportera le lecteur pour plus de détails sur les résultats de l'étude électrochimique des films de polysulfones sulfonés:

- Les conductivités des membranes extrudées sont équivalentes aux conductivités des membranes réalisées par coulée-évaporation [1,4], elles sont proches de  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>, le procédé de fabrication des membranes n'a donc pas d'influence sur la conductivité.
- Les conductivités des membranes de polysulfones sulfonés acides extrudées sont du même ordre de grandeur que la conductivité du Nafion, mesurée à  $4,6 \cdot 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> à 20°C et 90% d'humidité relative.
- Les conductivités des membranes extrudées avec la tétraéthylsulfamide sont faibles, de  $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>, ce qui s'explique par leur mauvais état de surface. Ces films étant rugueux, la surface de contact réelle entre les électrodes et la membrane est inférieure à la surface de la membrane.
- L'étude de la conductivité de la membrane de polysulfones sulfoné extrudée avec l'imidazole nécessite un travail d'optimisation des conditions de mesures, la conduction protonique étant assurée par l'imidazole et non pas par l'eau.

## III.2 PLASTIFICATION DE L'UDEL SULFONE SOUS FORME SODEE

### III.2.1 Plastification par le polyol

#### a) Préparation des échantillons

Quatre échantillons ont été élaborés avec le polysulfone UDEL sulfoné sous forme sodée (CEI =  $1,2 \text{ Na}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ ), qui contiennent de 19 à 64% en volume de polyol ET570. L'intérêt de préparer des échantillons très concentrés en plastifiant est de déterminer l'influence du taux de plastifiant sur la transition vitreuse et la viscosité. Il est évident que le taux de plastifiant choisi dans l'application industrielle doit être le plus faible possible. Le tableau 16 présente les concentrations en polyol des échantillons préparés, ainsi que les températures de préparation. Les mélanges sont réalisés par malaxage à chaud à l'aide du mélangeur mécanique Rheomix.

Taux volumique de polyol (%)	Taux massique de polyol (%)	Température de préparation (°C)
19	17	200
28	25	180
45	41	170
64	60	100

Tableau 16 : Taux massique et volumique des échantillons de polysulfone UDEL P3500 sulfoné plastifié par le polyol, températures de préparation

Les échantillons sont homogènes, transparents, de couleur jaune foncé à jaune clair en fonction du taux de plastifiant. Seul le mélange à 19% en volume n'est pas homogène, certains zones sont blanchâtres, signe d'un excès de polymère. Nous n'avons pas caractérisé ce mélange.

**b) Etude thermique**

Les échantillons contenant de 28% à 64% de polyol sont dans un premier temps étudiés en DSC modulée. Les transitions vitreuses ne sont pas visibles, c'est pourquoi nous avons utilisé l'analyse thermomécanique pour déterminer ces transitions. Le principe de la mesure est explicité dans le chapitre II. Les thermogrammes de DMA obtenus pour les films de polysulfone sulfoné sodé et de polyol sont présentés en annexe 10.

La figure 96 montre l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de plastifiant. La valeur de la transition vitreuse est fortement abaissée par l'ajout de plastifiant puisqu'elle passe de 280°C pour le polymère sulfoné sodé seul à 107°C pour le mélange à 28 % de polyol. Les mesures suivent approximativement la relation de Fox.

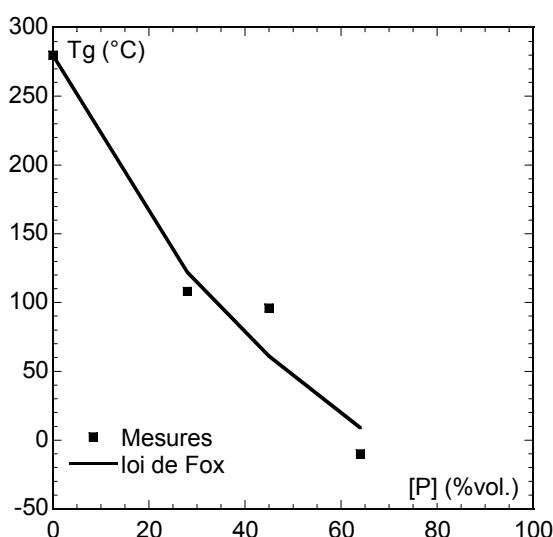


Figure 96 : Température de transition vitreuse en fonction du taux volumique de polyol



c) Etude rhéométrique

Nous présentons les résultats obtenus en rhéométrie dynamique des échantillons contenant de 28 à 64% en volume de polyol ET570.

• PSUSNa + 28% polyol

Le mélange de polysulfone sulfoné sodé et de 28% de polyol est étudié entre 140 et 200°C. La transition vitreuse est mesurée par DMA à 109°C. La figure 97 représente les courbes d'écoulement du mélange de polysulfone sulfoné sodé et de 28% de polyol.

En dessous de 140°C, le mélange est trop visqueux et le capteur de couple du rhéomètre rotatif atteint sa limite supérieure, les mesures ne peuvent être réalisées.

A 140°C, le matériau est très rhéofluidifiant, puisque la viscosité passe de  $10^5$  à  $10^3$  Pa.s soit 2 décades quand la fréquence passe de 0,1 à 100  $\text{rad.s}^{-1}$ .

A 160°C, le mélange est également rhéofluidifiant.

A 180 et 200°C, les courbes semblent tendre vers un plateau autour de 1  $\text{rad.s}^{-1}$  mais l'évaporation du polyol fait augmenter considérablement la viscosité à ces températures.

La figure 98 représente la superposition temps-température à 200°C. La méthode fonctionne très bien car les courbes se superposent. Les taux de cisaillement atteignent  $10^4 \text{ rad.s}^{-1}$ . Pour ces cisaillements, la viscosité est faible, environ 10 Pa.s.

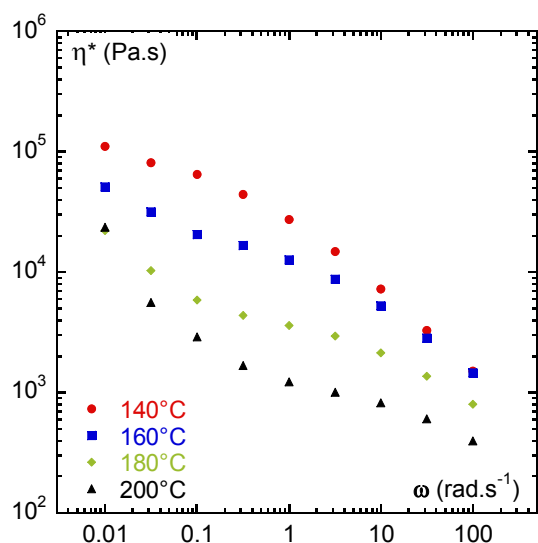


Figure 97 : Viscosité complexe du PSUSNa + 28% de polyol en fonction de la fréquence

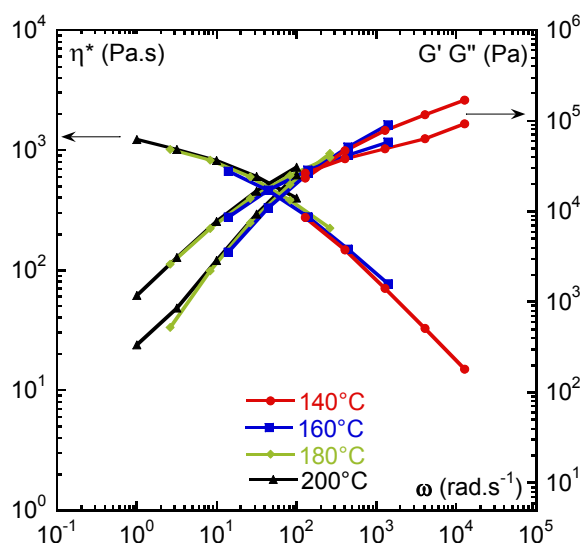


Figure 98 : Superposition temps température des courbes à 140, 160, 180 et 200°C; pour le PSUSNa + 28% de polyol, T référence = 200°C

• PSUSNa + 45% polyol

Avec 45% de polyol, le mélange est étudié de 120 à 180°C, sa transition vitreuse est égale à 96°C. Les courbes rhéométriques sont présentées sur la figure 99.

A 120°C, le matériau est très rhéofluidifiant puisque la viscosité chute de  $2.10^5$  à  $3.10^3$  Pa.s soit près de 2 décades quand la fréquence passe de 0,1 à 100  $\text{rad.s}^{-1}$ .

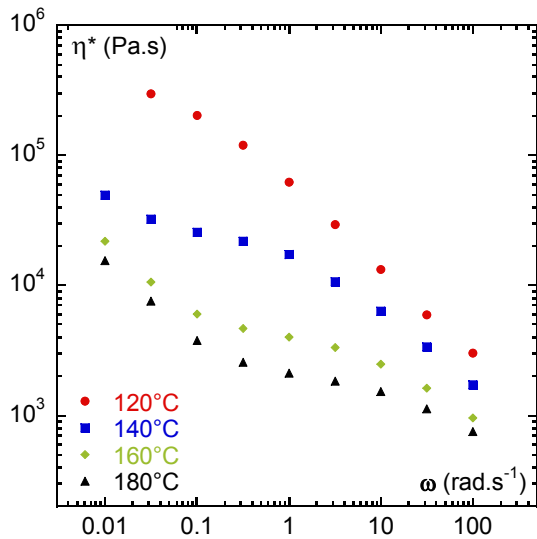


Figure 99 : Viscosité complexe du PSUSNa + 45% de polyol en fonction de la fréquence

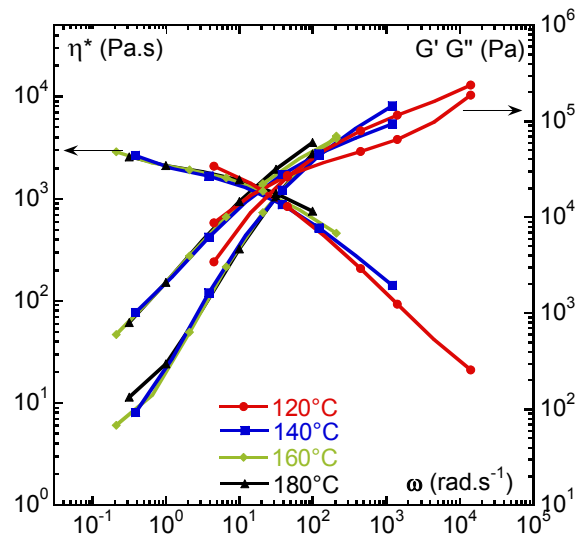


Figure 100 : Superposition temps température des courbes à 120, 140, 160 et 180°C ; pour le PSUSNa + 45% de polyol, T référence = 180°C

Quand la température augmente, le caractère rhéofluidifiant est moins prononcé. A 140°C, la courbe tend vers un plateau aux faibles fréquences vers  $2,5 \cdot 10^4$  Pa.s. La viscosité augmente fortement pour les fréquences faibles, c'est à dire les durées de mesures les plus longues, ce phénomène correspond à l'évaporation partielle du plastifiant comme nous avons pu le voir pour les essais à 28% de polyol.

Cette évaporation est encore plus marquée à 160 et 180°C, où les courbes semblent tendre vers un plateau newtonien respectivement vers  $4 \cdot 10^3$  et  $2 \cdot 10^3$  Pa.s.

La superposition temps-température de ces courbes est représentée sur la figure 100 à la température de référence de 180°C. La méthode fonctionne bien car les courbes se superposent. Au-delà de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ , le matériau est très rhéofluidifiant, et la superposition temps-température permet de prévoir le comportement du matériau jusqu'à la fréquence de  $10^4 \text{ rad.s}^{-1}$ , la viscosité est alors très faible, égale à 20 Pa.s.

- **PSUSNa + 64% polyol**

La figure 101 présente les résultats de l'étude rhéométrique du mélange polysulfone UDEL sulfoné sodé avec 64% de polyol, de 60 à 120°C. La transition vitreuse du mélange est égale à  $-10^\circ\text{C}$ .

A 60°C, le mélange de polysulfone UDEL sulfoné sodé avec 64% de polyol est très rhéofluidifiant. Aux faibles fréquences, à  $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ , la courbe tend vers un plateau newtonien à la valeur de  $3 \cdot 10^4$  Pa.s.

A 80°C, la courbe présente un long plateau en dessous de  $10 \text{ rad.s}^{-1}$  vers  $10^3$  Pa.s. Aux fréquences plus élevées, la courbe montre le début de la rhéofluidification.

A 100 et 120°C, un plateau newtonien est visible dans tout le domaine de fréquence étudié, respectivement à  $3 \cdot 10^2$  et  $1 \cdot 10^2$  Pa.s.

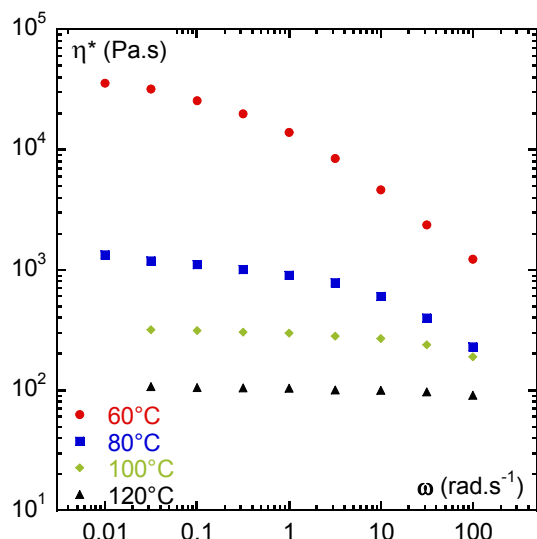


Figure 101 : Viscosité complexe du PSUSNa +64% de polyol en fonction de la fréquence

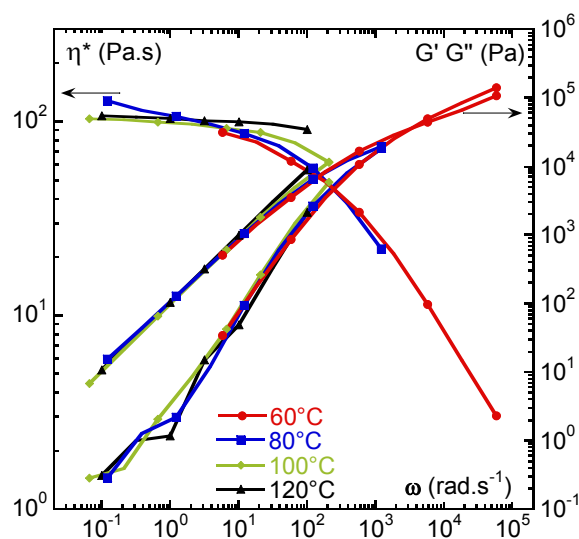


Figure 102 : Superposition temps température des courbes à 60, 80, 100 et 120°C, PSUSNa + 64% de polyol, T référence = 120°C

La figure 102 représente la superposition temps-température à 120°C. L'allure des courbes est représentative de celle classiquement obtenue pour un polymère fondu. La fréquence maximale atteinte est  $6 \cdot 10^4 \text{ rad.s}^{-1}$ , la valeur de viscosité est alors 3 Pa.s, ce qui est très faible.

#### d) Extrusion des films

L'étude rhéométrique des mélanges à différents taux de plastifiant permet de déterminer la zone d'extrudabilité du couple de polysulfone sulfoné sodé et de polyol ET570, présentée sur la figure 103. Quel que soit le taux de polyol, l'extrusion ne sera pas envisageable à température supérieure à 200°C, l'évaporation du polyol étant trop rapide à cette température sur des temps caractéristiques de l'extrusion, d'environ 10 minutes.

Pour les taux de polyol compris entre 30 et 60% en volume, la zone d'extrudabilité est étroite, de 60°C. Par exemple, le mélange de polysulfone sulfoné sodé et de 40% de polyol peut être extrudé entre 120 et 180°C, soit à des températures habituelles d'extrusion. L'extrusion est réalisable avec cette gamme de température étroite, cependant les conditions devront être optimisées de manière à éviter un échauffement local qui pourrait accélérer l'évaporation du plastifiant.

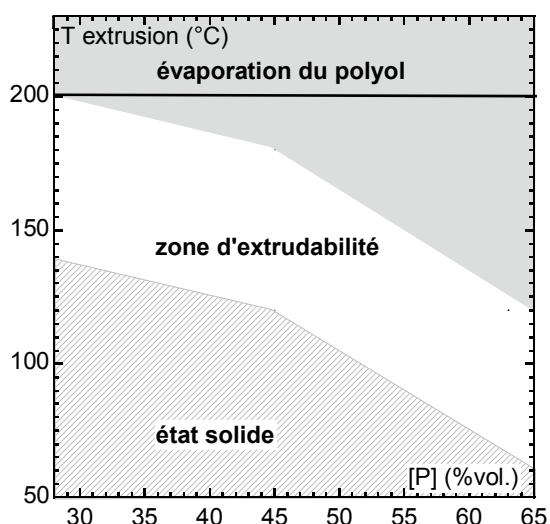


Figure 103 : Zone d'extrudabilité du mélange PSUNa + polyol

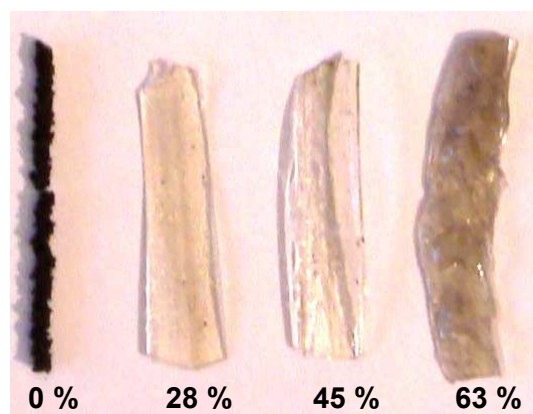


Figure 104 : Photographie des films de PSUNa + polyol extrudés (28% : 200°C ; 45% : 160°C, 63% : 40°C), comparaison au polymère extrudé sans plastifiant à 300°C

Des films ont été extrudés à l'aide d'une filière plate adaptée sur le rhéomètre capillaire Gottfert, sa longueur est de 5mm, la largeur est égale à 16 mm et son épaisseur est de 800  $\mu\text{m}$ .

La figure 104 montre une photographie de ces films après relaxation et les compare au polymère extrudé sans plastifiant en filière axisymétrique à 300°C (à gauche sur la figure). Pour ce dernier, l'extrudat est noir, donc dégradé et montre des défauts de fissures. Les températures d'extrusion sont de 200°C pour le mélange à 28% de plastifiant, 160°C pour celui à 45% et 40°C pour celui à 63% de plastifiant. Le cisaillement est très faible, de 0,8  $\text{s}^{-1}$  de façon à éviter les défauts d'extrusion.

Les films à 28 et 45% sont transparents, jaunâtres et leurs surfaces ne présentent pas de défaut d'extrusion. Avec 63% de plastifiant la couleur du film apparaît plus foncée, en réalité, il est plus épais, il s'est déformé après extrusion car le matériau est fluide à température ambiante. Les films sont placés dans l'eau de manière à éliminer le polyol.

### III.2.2 Plastification par le sorbitol

#### a) Préparation des échantillons

Six échantillons ont été élaborés avec le polysulfone UDEL P3500 sulfoné sous forme sodé ( $\text{CEI} = 1,2 \text{ Na}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ ) par malaxage à chaud. Les taux massiques et volumiques utilisés sont rassemblés dans le tableau 17, ainsi que les températures de préparation des mélanges. Les échantillons contenant 9 et 17% de sorbitol ne sont pas homogènes. Des zones blanchâtres montrent qu'il n'y a pas suffisamment de plastifiant pour tout le volume de polymère, ces échantillons n'ont pas été caractérisés.

Taux volumique de sorbitol (%)	Taux massique de sorbitol (%)	Température de préparation (°C)
9	10	210
17	19	200
26	30	200
45	50	190
56	60	180
64	68	180

Tableau 17 : Taux volumique et massique des échantillons de polysulfone UDEL sulfoné sodé plastifié par le sorbitol, températures de préparation

**b) Etude thermique**

Les échantillons sont étudiés en DSC standard, à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , de la température ambiante à  $300^{\circ}\text{C}$ . La figure 105 présente les thermogrammes obtenus.

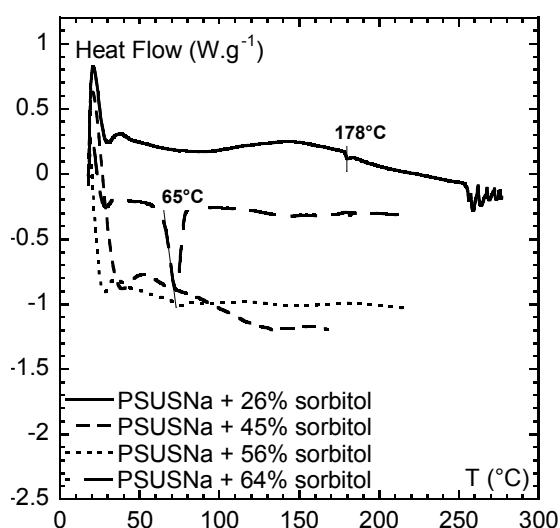


Figure 105 : DSC du PSUSNa + sorbitol,  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

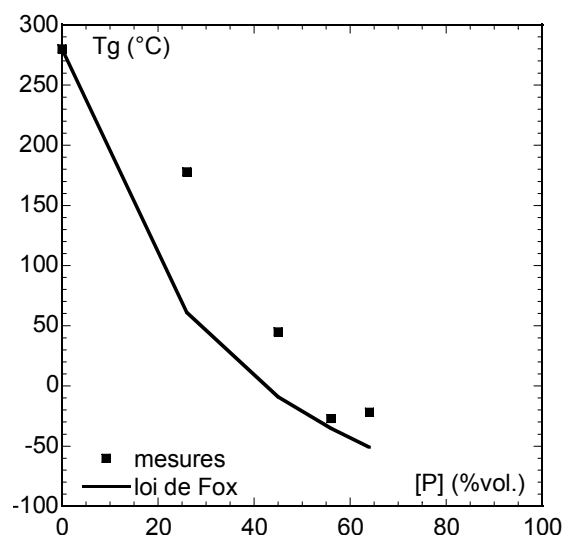


Figure 106 : Température de transition vitreuse en fonction du taux volumique de sorbitol

La température de transition vitreuse est visible à  $178^{\circ}\text{C}$  pour l'échantillon à 26% de sorbitol. Pour les autres échantillons, aucune transition n'est observée. Cependant, un pic de fusion est présent pour les échantillons contenant 56% et surtout celui à 64% de sorbitol, il s'agit de la fusion du sorbitol en excès. La température de fusion du sorbitol est proche de  $100^{\circ}\text{C}$ , ici le pic observé est à  $65^{\circ}\text{C}$  car une partie du sorbitol est complexé par les sels de sodium, ce qui masque sa cristallinité et décale ainsi sa température de fusion. La dégradation du mélange de polymère sulfoné plastifié par 26% de sorbitol a lieu vers  $250^{\circ}\text{C}$ .

Les échantillons ont ensuite été étudiés de  $-100$  à  $100^{\circ}\text{C}$ . La figure 106 montre l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de sorbitol. La température de transition du mélange est fortement abaissée par l'ajout de sorbitol puisque la  $T_g$  passe de  $280^{\circ}\text{C}$  pour le

polysulfone sulfoné sodé à 178°C pour le mélange à 26% de sorbitol. A 56% et 64% de plastifiant, les valeurs de Tg sont très proches, -23 et -25°C, la courbe tend vers un seuil. Même si le taux de plastifiant augmente, la transition vitreuse ne pourra pas être inférieure à -25°C.

**c) Etude rhéométrique**

**• PSUSNa + 26% sorbitol**

La figure 107 présente les résultats de l'étude rhéométrique du mélange à 26% de sorbitol. La transition vitreuse de ce mélange est mesurée à 178°C. En dessous de 200°C, le mélange est trop solide pour réaliser l'étude rhéométrique : le matériau ne coule pas.

A 200°C et 220°C, le comportement du mélange de polysulfone sulfoné sodé et de 26% en volume de plastifiant est rhéofluidifiant. Les viscosités sont très élevées, puisqu'on mesure  $2 \cdot 10^4$  Pa.s à 1 rad.s<sup>-1</sup> et 200°C, et  $8,5 \cdot 10^3$  Pa.s à 1 rad.s<sup>-1</sup> et 220°C.

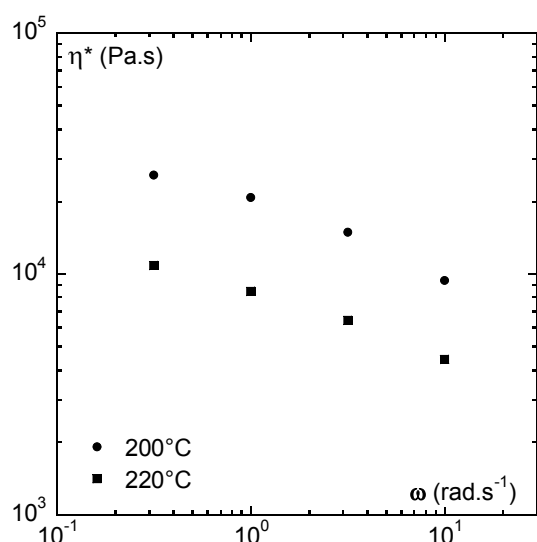


Figure 107 : Viscosité PSUSNa +26% sorbitol en fonction de la fréquence

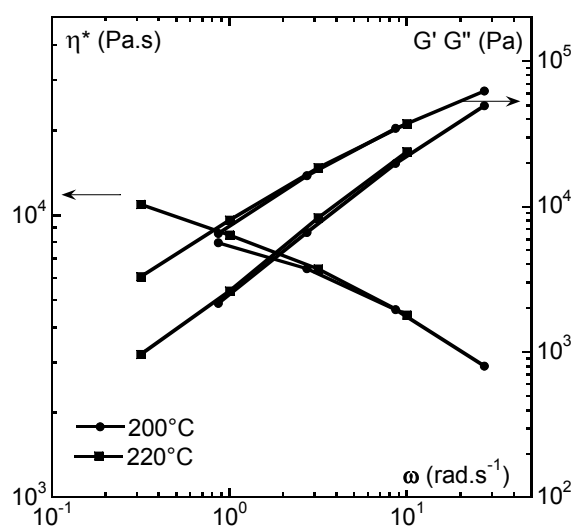


Figure 108 : Superposition temps température des courbes de rhéométrie à 200 et 220°C; pour PSUSNa +26% sorbitol, T référence = 220°C

La superposition temps-température des courbes obtenues à 200 et 220°C est visible sur la figure 108, elle fonctionne bien. La gamme en fréquence des courbes de viscosité s'étend de 0,3 à 10 rad.s<sup>-1</sup>, en appliquant la superposition temps-température, le décalage en fréquence permet à peine d'atteindre 30 rad.s<sup>-1</sup>, ce qui est bien loin des gradients de cisaillement caractéristiques de l'extrusion, proches de 10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>. Ces essais ne sont pas suffisants pour prévoir le comportement du polysulfone sulfoné plastifié par 26% de sorbitol à gradient de cisaillement élevé.

**• PSUSNa + 45% sorbitol**

La figure 109 présente les courbes rhéométriques du mélange de polysulfone sulfoné sodé et de 45% de sorbitol. A ce taux de plastifiant, la température de transition vitreuse est mesurée à 45°C. le mélange est fluide à partir de 160°C. La viscosité reste élevée : elle vaut alors  $3 \cdot 10^4$  Pa.s à 1

rad.s<sup>-1</sup>. Le mélange est peu sensible à la température puisque à 200°C, la viscosité est égale à 3.10<sup>3</sup> Pa.s pour la même fréquence.

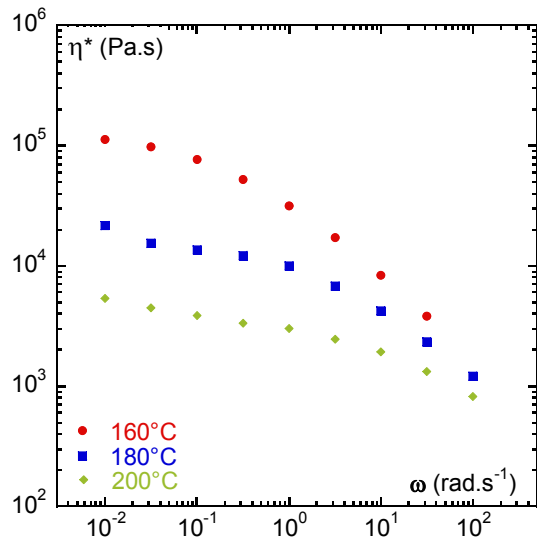


Figure 109 : Viscosité PSUSNa + 45% de sorbitol en fonction de la fréquence

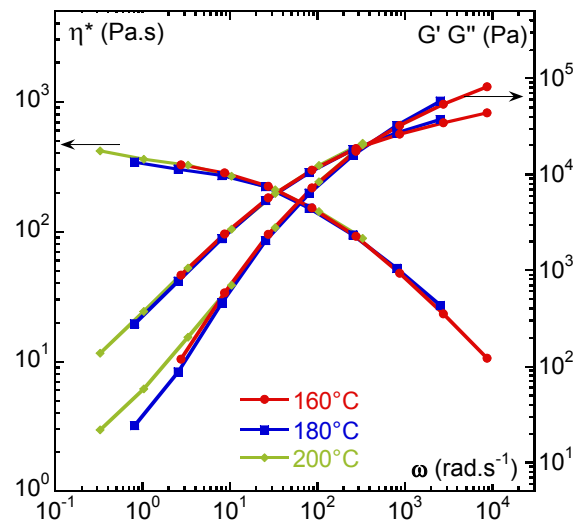


Figure 110 : Superposition temps température des courbes à 160, 180, 200°C; pour PSUSNa + 45% sorbitol, T référence = 200°C

La superposition temps température des courbes précédentes est représentée sur la figure 110 à 200°C, la méthode fonctionne bien. La courbe semble se stabiliser vers un plateau à 400 Pa.s pour les fréquences faibles. Le matériau est ensuite rhéofluidifiant pour les fréquences supérieures à 1 rad.s<sup>-1</sup>.

- **PSUSNa + 56% sorbitol**

La figure 111 présente les courbes de viscosité du mélange à 56% de plastifiant. La température de transition vitreuse vaut environ -25°C.

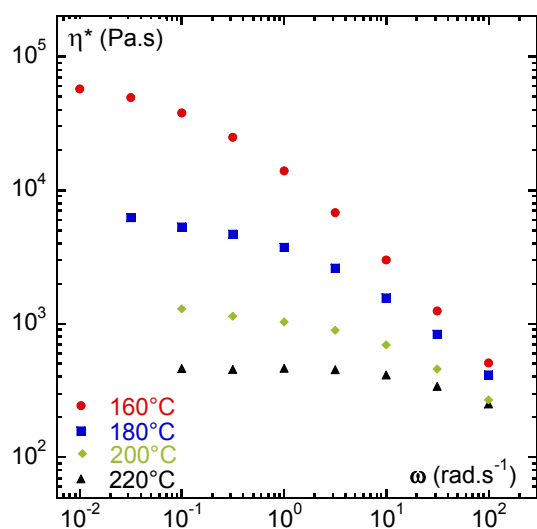


Figure 111 : Viscosité complexe du polysulfone UDEL sulfoné sodé plastifié par 56% de sorbitol en fonction de la fréquence

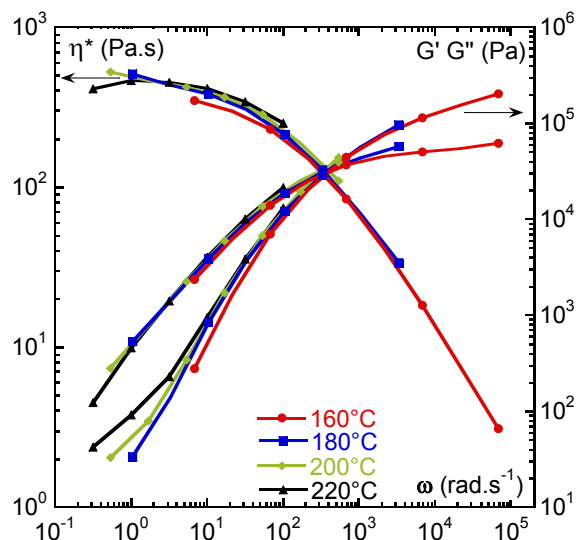


Figure 112 : Superposition temps température des courbes de rhéométrie à 160, 180, 200 et 220°C; pour le polysulfone sulfoné sodé plastifié par 56% de sorbitol, T référence = 220°C

A 160°C, le mélange est rhéofluidifiant puisque la viscosité passe de  $1.10^4$  à  $5.10^2$  Pa.s quand la fréquence augmente de 1 à 100  $\text{rad.s}^{-1}$ .

A l'opposé, les courbes à 200 et 220°C montrent chacune un plateau newtonien jusqu'à 10  $\text{rad.s}^{-1}$ , respectivement à  $10^3$  et  $4.10^2$  Pa.s.

La méthode de la superposition temps-température fonctionne bien comme on peut le voir sur la figure 112. Elle permet d'atteindre des fréquences élevées, de  $7.10^4$   $\text{rad.s}^{-1}$ . A cette fréquence, la viscosité est très faible, elle vaut 3 Pa.s.

- **PSUSNa + 64% sorbitol**

Les courbes à 64% de plastifiant sont présentées sur les figures 113 et 114. Leur comportement est très ressemblant aux courbes rhéométriques du mélange de polysulfone sulfoné sodé et de 56% de sorbitol.

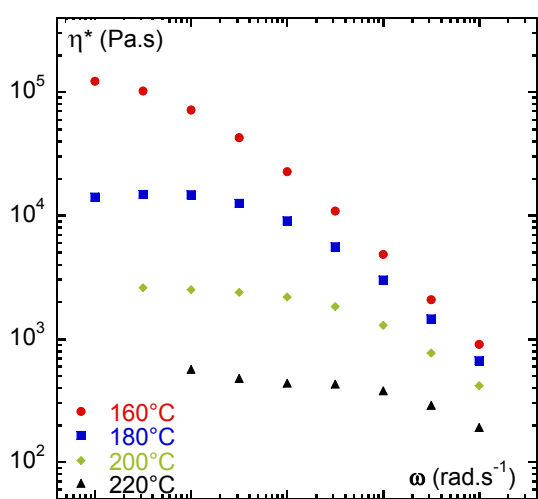


Figure 113 : Viscosité PSUSNa + 64% de sorbitol en fonction de la fréquence

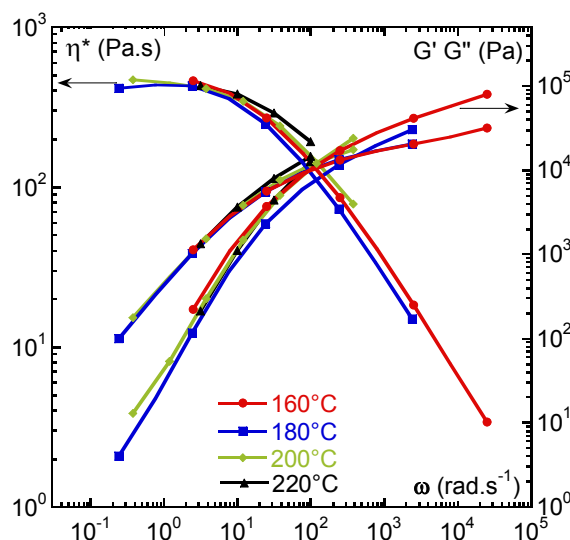


Figure 114 : Superposition temps température des courbes de rhéométrie à 160, 180, 200 et 220°C; pour PSUSNa + 64% de sorbitol, Tréférence = 220°C

Prenons en particulier la superposition temps-température à 220°C, la valeur de viscosité au plateau est de 500 Pa.s dans les deux cas. Ceci indique que même en rajoutant du plastifiant, le comportement du mélange n'évoluera pas, la viscosité ne sera sans doute pas inférieure à 500 Pa.s. Ces mesures sont en accord avec les résultats de l'étude thermique, qui montraient qu'au-delà d'une concentration, le sorbitol est en excès, il n'a plus d'effet sur la plastification des chaînes du polysulfone sulfoné.

**d) Extrusion des films**

La zone d'extrudabilité du mélange de polysulfone sulfoné sodé et de sorbitol est présentée sur la figure 115.



Avec 26% de plastifiant, la zone d'extrudabilité est très étroite, entre 200 et 220°C. L'extrusion de ce mélange sera a priori difficile car l'étude rhéométrique a montré que la quantité de sorbitol dans ce mélange n'est pas suffisante pour plastifier toutes les chaînes polymères, de ce fait, un échauffement local pourra entraîner une dégradation des chaînes non plastifiées.

Avec 45% de plastifiant, la zone est plus large, de 60°C environ, ce qui devrait permettre d'extruder sans risque de dégradation du matériau.

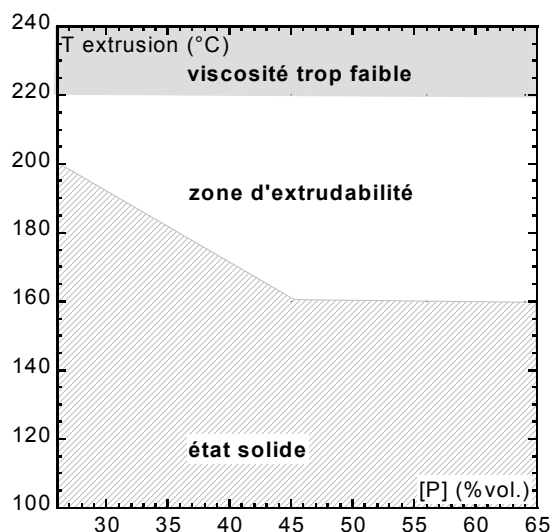


Figure 115 : Zone d'extrudabilité du mélange PSUSNa + sorbitol

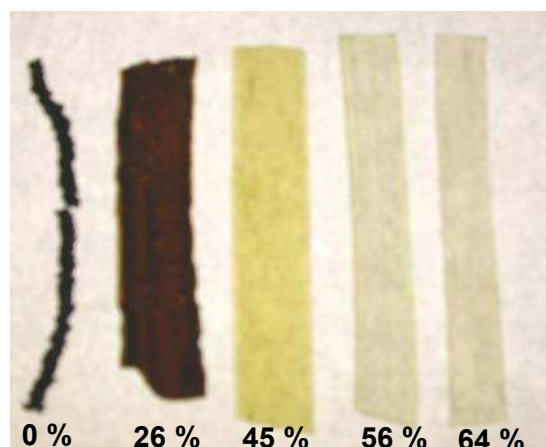


Figure 116 : Photographie des films de PSUSNa + sorbitol extrudés à 200°C, comparaison au PSUSNa extrudé sans plastifiant à 300°C

L'extrusion des films a été réalisée à l'aide d'une filière plate de 0,8 mm d'épaisseur, de 5 mm de longueur, et de 16 mm de largeur. Elle s'adapte sur le rhéomètre capillaire Gottfert. La température d'extrusion est 200°C, à cette température, tous les mélanges peuvent a priori être extrudés sans risque de dégradation. Le cisaillement est faible, il vaut  $0,8 \text{ s}^{-1}$ , pour limiter les défauts d'extrusion.

La figure 116 montre une photographie de ces films après relaxation et les compare au polymère extrudé à 300°C sans plastifiant en filière axisymétrique, à gauche sur la figure. Pour ce dernier, l'extrudat est noir, donc dégradé et montre des défauts de fissures. Le film à 26% de sorbitol est noir également, le matériau s'est dégradé, sans doute à cause de la faible teneur en sorbitol, les chaînes du polymères ne sont alors pas toutes plastifiées et un échauffement local peut provoquer la dégradation par désulfonation du polysulfone sulfoné sodé. Les autres films sont transparents, jaunâtres et leurs surfaces ne présentent pas de défaut d'extrusion.

Les films sont ensuite placés dans l'eau distillée à température ambiante pendant 48 heures. Une analyse RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) permet de vérifier que le plastifiant n'est plus présent dans les films. En effet, les spectres obtenus sont présentés en annexe 11, où l'on compare le spectre du sorbitol seul à celui de l'échantillon plastifié par 64% de sorbitol. Le pic caractéristique du sorbitol (au déplacement de 4,4 ppm) n'est pas présent sur le spectre de l'échantillon plastifié, ce qui signifie que tout le plastifiant est éliminé.

III.2.3 Plastification par le polyéthylène glycol

**a) Préparation des échantillons**

Quatre échantillons ont été élaborés avec le polysulfone UDEL sulfoné sous forme sodé (CEI= 1,2 Na<sup>+</sup>.kg<sup>-1</sup>) et le polyéthylène glycol par malaxage à chaud. Les taux volumiques et massiques utilisés sont rassemblés dans le tableau 18. L'échantillon de polysulfone sulfoné et de 10% de polyéthylène glycol est noir, il n'a pas été caractérisé. Les autres échantillons sont homogènes, de couleur jaune.

Taux volumique de PEG (%)	Taux massique de PEG (%)	Température de préparation (°C)
10	9	200°C
20	18	180°C
30	28	100°C
40	38	100°C

Tableau 18 : Taux volumiques et massiques des échantillons de PSUSNa +PEG, températures de préparation

**b) Etude thermique**

La figure 117 représente l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de plastifiant dans les mélanges de polysulfone sulfoné sodé et polyéthylène glycol. L'abaissement de la transition vitreuse est significatif avec peu de plastifiant puisque déjà avec 20%, la température de transition vitreuse est inférieure à 100°C.

Les points de mesures ne sont pas en accord avec la courbe représentant la relation de Fox, qui s'applique habituellement quand les températures de transition vitreuses des deux composants du mélange sont peu différentes.

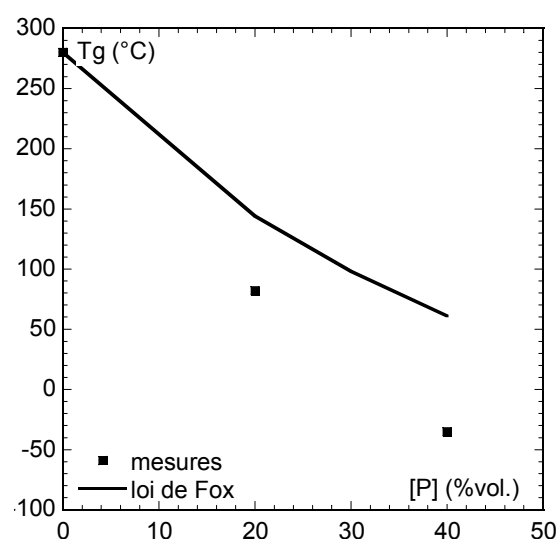


Figure 117: Température de transition vitreuse des mélanges en fonction du taux volumique de polyéthylène glycol

c) Etude rhéométrique

Les échantillons de polysulfone sulfoné plastifié par le polyéthylène glycol sont caractérisés par rhéométrie dynamique.

• **PSUSNa + 20% PEG**

Avec 20% de polyéthylène glycol, le mélange est étudié à 180 et 200°C, soit environ 100°C au-dessus de la température de transition vitreuse, mesurée à 82°C. Les courbes de viscosité sont présentées sur la figure 118. En dessous de 180°C, le mélange est solide, les essais rhéométriques sont impossibles.

A 180 et 200°C, le mélange est rhéofluidifiant dans la gamme de fréquence étudiée. La superposition temps température fonctionne bien, la courbe obtenue à la température de référence de 200°C est visible sur la figure 119.

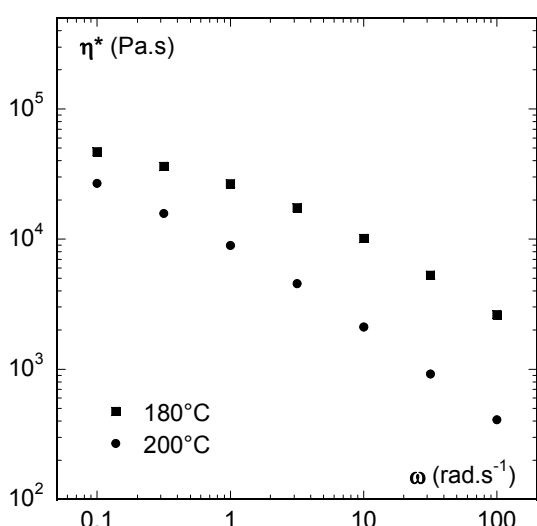


Figure 118 : Viscosité du PSUSNa + 20% PEG en fonction de la fréquence

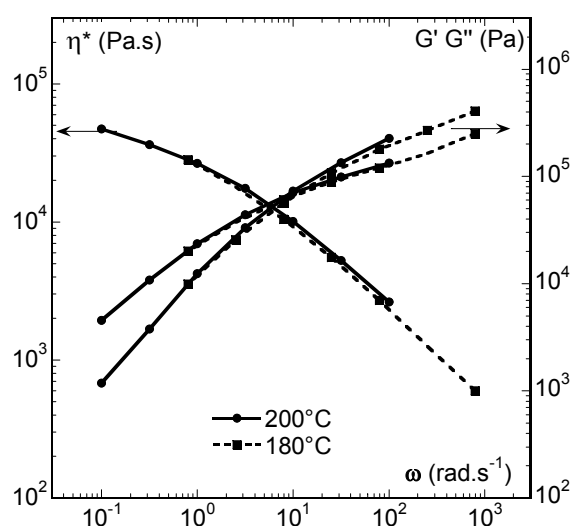


Figure 119 : Superposition temps température des courbes à 180 et 200°C ; PSUSNa + 20% PEG,  $T_{référence} = 200^{\circ}\text{C}$

• **PSUSNa + 30% PEG**

Avec 30% de plastifiant, l'échantillon est étudié entre 120 et 160°C. Sa température de transition vitreuse est estimée vers 30°C par extrapolation des mesures des autres échantillons.

La figure 120 présente les courbes de viscosité complexe en fonction de la fréquence. A 120°C, le matériau est rhéofluidifiant, la courbe ne présente pas de plateau.

A 140 et 160°C, les courbes tendent vers un plateau à fréquence inférieure à 1  $\text{rad.s}^{-1}$ , vers  $1,5 \cdot 10^4$  et  $4 \cdot 10^3$  Pa.s. Pour la fréquence de  $10^{-2}$   $\text{rad.s}^{-1}$ , l'augmentation de viscosité montre le début de l'évaporation du polyéthylène glycol à 140 et 160°C. Les mesures n'ont pas été conduites au-delà de 160°C, car nous avons montré dans la partie III.1.1 de ce chapitre que l'évaporation du polyéthylène glycol fausse les mesures pour les temps longs.

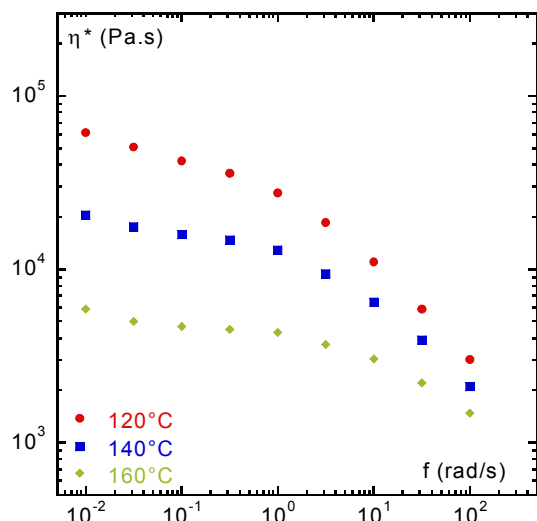


Figure 120 : Viscosité du PSUSNa + 30% PEG en fonction de la fréquence

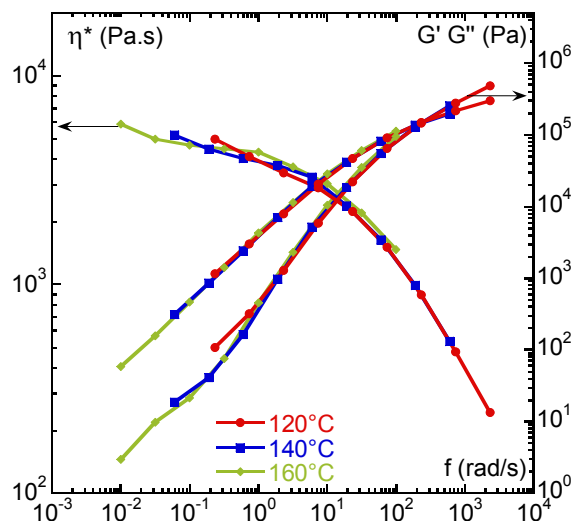


Figure 121 : Superposition temps température des courbes à 120, 140 et 160°C ; pour le PSUSNa + 30% de PEG, T référence = 160°

La superposition temps-température fonctionne bien comme on peut le voir sur la figure 121, où la température de référence est 160°C.

• **PSUSNa + 40% PEG**

Dans le cas du mélange de polysulfone sulfoné sodé et de 40% de polyéthylène glycol, la viscosité est fortement abaissée et l'étude rhéométrique est possible entre 100°C et 160°C, comme le montre la figure 122. La superposition temps-température sur la figure 123 fonctionne bien et permet de connaître le comportement du matériau jusqu'à des fréquences proches de  $10^4 \text{ rad.s}^{-1}$ .

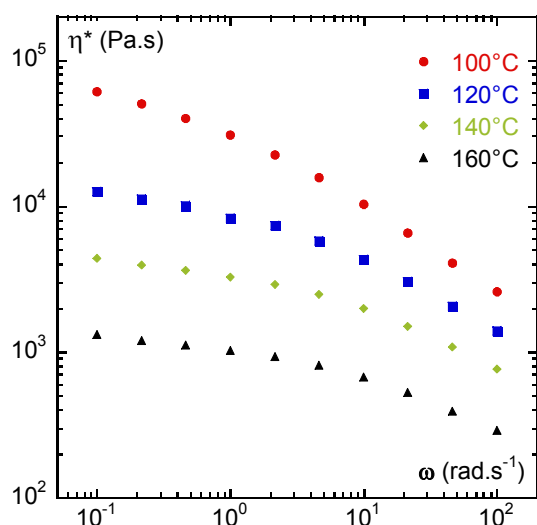


Figure 122 : Viscosité du PSUSNa + 40% PEG en fonction de la fréquence

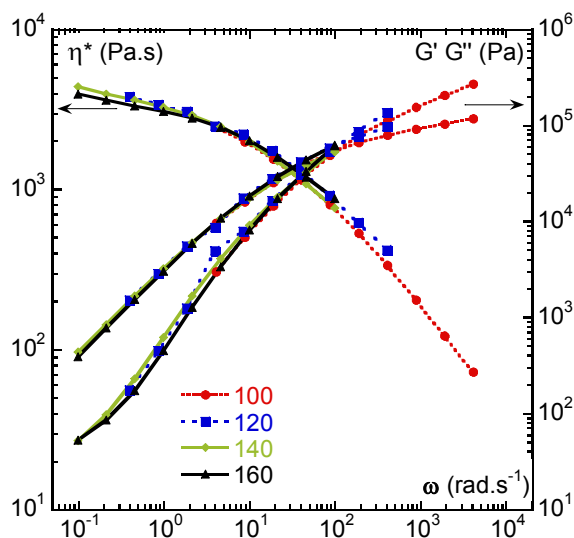


Figure 123 : Superposition temps température des courbes à 100, 120, 140 et 160°C ; pour le PSUSNa + 40% de PEG, Tréférence = 140°C

### e) Extrusion des films

A partir des courbes de rhéométrie obtenues pour tous les échantillons de polysulfone sulfoné plastifié par le polyéthylène glycol, la zone d'extrudabilité peut être déterminée. Cette zone correspond à l'intervalle de température pour laquelle les mélanges ont pu être caractérisés par rhéométrie. La zone d'extrudabilité du mélange de polysulfone sulfoné sodé et de polyéthylène glycol est présentée sur la figure 124, pour des teneurs en polyéthylène glycol de 20 à 40% en volume.

Pour l'échantillon contenant 30% en volume de polyéthylène glycol, la zone d'extrudabilité est très étroite, entre 180 et 200°C. L'extrusion est a priori impossible car un échauffement local entraînera l'évaporation du plastifiant et ainsi une forte augmentation de la viscosité.

Pour les échantillons de polysulfone sulfoné et de 30% ou 40% de polyéthylène glycol, la zone est plus large, de 40 et 60°C, ce qui devrait permettre d'extruder sans risque de dégradation du matériau.

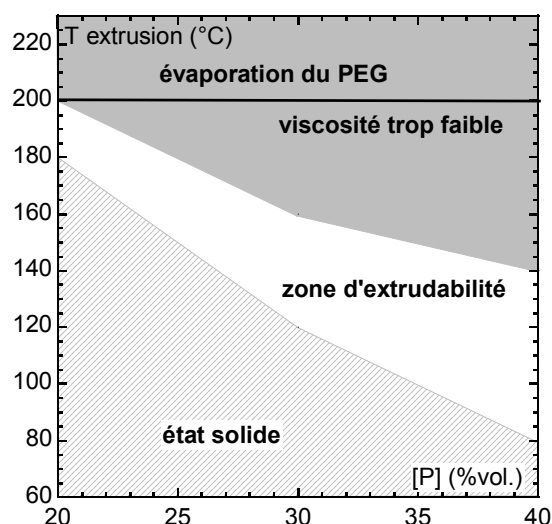


Figure 124 : Zone d'extrudabilité du mélange PSUSNa + PEG

Le polysulfone sulfoné sodé plastifié par le polyéthylène glycol a été extrudé par Batscap, le partenaire industriel du projet, sur une ligne pilote. Il s'agit d'une extrudeuse baxis de débit de 1 à 15 kg.h<sup>-1</sup>, équipée d'une filière plate. En sortie de filière, le film est calandré par 2 cylindres. Le taux de polyéthylène glycol utilisé est de 40%. Le film extrudé présente un aspect de surface lisse et sans défaut. L'épaisseur finale du film varie entre 60 et 80µm. Ces essais valident la faisabilité de l'extrusion du polysulfone sulfoné sodé. Néanmoins, ils sont à poursuivre pour abaisser le taux de plastifiant et améliorer la régularité de l'épaisseur du film. Un moyen pour y parvenir serait de mélanger le polysulfone sulfoné sodé et le polyéthylène glycol dans une extrudeuse baxis, d'extruder le mélange et de couper les extrudats pour fabriquer des granulés. Ces granulés de polysulfone sulfoné et de polyéthylène glycol seront ensuite extrudés par une extrudeuse monovis, avec laquelle les films ont généralement une meilleure homogénéité dimensionnelle.

III.2.4 Bilan de la plastification du polysulfone sulfoné sodé

Le polysulfone sulfoné sodé ne pose pas de problème d'incompatibilité chimique comme la forme acide du polysulfone sulfoné. Parmi les trois plastifiants testés, le sorbitol présente l'avantage d'être solide à température ambiante, ce qui facilite la mise en oeuvre au niveau industriel. Sa température d'évaporation est également supérieure à celle du polyol et du polyéthylène glycol, et nous n'avons pas observé d'évaporation des mélanges plastifiés par le sorbitol.

Nous avons montré la faisabilité de la plastification du polymère UDEL sulfoné sodé par le polyol, le sorbitol et le polyéthylène glycol. Nous comparons l'effet plastifiant des trois plastifiants testés sur les figures suivantes. La figure 125 présente la viscosité complexe à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  des mélanges de polysulfone sulfoné et de plastifiant en fonction du taux volumique de plastifiant. En se plaçant par exemple à 25% de plastifiant, nous voyons que la viscosité est équivalente pour tous les plastifiants, mais à la température de  $140^\circ\text{C}$  pour le polyéthylène glycol et le polyol et  $200^\circ\text{C}$  pour le sorbitol. La diminution de viscosité est donc plus importante dans le cas des plastifiants liquides à température ambiante.

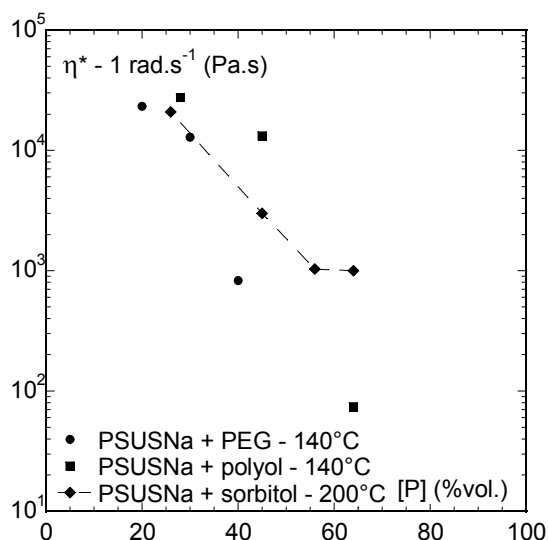


Figure 125 : Viscosité à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  en fonction du taux volumique de plastifiant pour le PSUSNa plastifié par le PEG, le polyol et le sorbitol

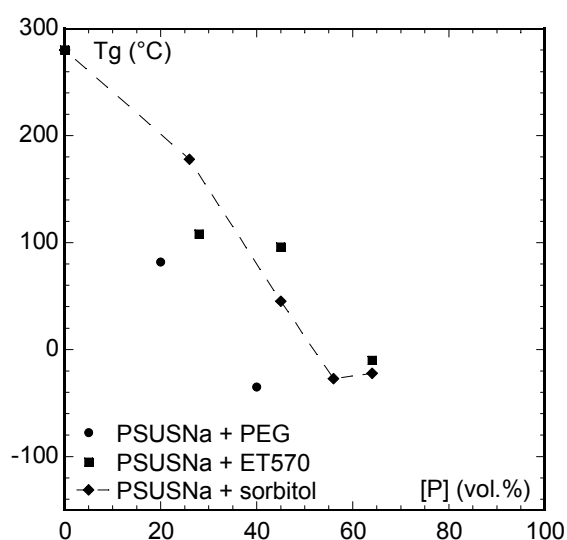


Figure 126 : Evolution de la transition vitreuse en fonction du taux volumique de plastifiant pour PSUSNa plastifié par le PEG, polyol et sorbitol

La figure 126 présente la température de transition vitreuse des mélanges en fonction du taux volumique de plastifiant. La transition vitreuse du polysulfone sulfoné seul est égale à  $280^\circ\text{C}$ . Avec peu de plastifiant, la chute de la transition vitreuse est importante pour tous les plastifiants: la transition vitreuse du mélange de polysulfone sulfoné plastifié par 26% de sorbitol est mesurée vers  $180^\circ\text{C}$ , celle du mélange de polysulfone sulfoné plastifié par 20% de polyéthylène glycol est de  $80^\circ\text{C}$ . Pour un même taux de plastifiant, l'abaissement de la transition vitreuse est plus important pour le polyéthylène glycol que pour le polyol et le sorbitol.

Le polyéthylène glycol est donc le meilleur plastifiant du polysulfone sulfoné sodé, bien que le polyol et le sorbitol constituent des alternatives intéressantes.

### III.2.5 Conductivité des films de polysulfone sulfoné sodé

Les films extrudés de polysulfone sulfoné sodé sont placés dans l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique à la concentration de  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  pendant 24 heures, pour éliminer le plastifiant hydrosoluble et échanger les ions sodium par les protons, de manière à avoir la conductivité maximale, la mobilité des protons étant 7 fois plus élevée que celle des ions  $\text{Na}^+$  [9].

Les films sont ensuite purifiés au soxlhet par l'eau pendant 24 heures. Cette extraction permet d'éliminer l'acide chlorhydrique, les impuretés et les traces de plastifiant éventuellement encore présent. Les mesures de conductivités sont effectuées selon la procédure décrite dans le chapitre II, à  $20^\circ\text{C}$  et 98% d'humidité relative.

Les détails des résultats de l'étude électrochimique des films de polysulfones sulfonés sont présentés dans les travaux de Maréchal [6], on en tire les résultats suivants:

- La conductivité des membranes de polysulfone sulfoné sous forme sodé, extrudées puis acidifiées peut atteindre  $30 \pm 6 \text{ mS.cm}^{-1}$  pour une CEI faible, de  $1,2 \text{ mol H}^+.\text{kg}^{-1}$ , soit du même ordre de grandeur que la conductivité du Nafion<sup>®</sup>, mesurée à  $46 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  et 98% d'humidité relative.
- La conductivité est indépendante de la nature du plastifiant externe utilisé pour l'extrusion, pour un taux de sulfonation fixe, les membranes extrudées avec le polyéthylène glycol, le polyol ou le sorbitol présentent des conductivités similaires.
- Les conductivités des membranes extrudées sont égales aux conductivités des membranes réalisées par coulée-évaporation, le procédé de fabrication des membranes n'a donc pas d'influence sur la conductivité.

### CONCLUSION

---

L'objectif de cette étude était de montrer la faisabilité de l'extrusion du polysulfone sulfoné et de déterminer les conditions nécessaires à sa mise en forme.

Nous avons montré que le polymère n'est pas extrudable sans l'ajout d'un plastifiant. Après avoir testé plusieurs procédés de mélangeage nous avons choisi le malaxage mécanique à chaud, qui semble donner les meilleurs résultats en terme d'homogénéité, au niveau du laboratoire.

Le polysulfone sulfoné sous forme acide est plastifié par le polyéthylène glycol, l'imidazole et la tétraéthylsulfamide. Certains plastifiants testés, comme le polyol et le sorbitol, ne sont pas compatibles avec l'acidité du polymère; le mélange se dégrade.

Si nous comparons l'effet des plastifiants, il apparaît clairement que le polyéthylène glycol est le plastifiant qui abaisse le mieux la transition vitreuse et la viscosité des mélanges. A partir de 30% de polyéthylène glycol, la faible viscosité associée à la diminution de la température de transition vitreuse du mélange permet d'extruder un film à 100°C. Quant aux mélanges à base d'imidazole et de tétraéthylsulfamide, même si leurs viscosités restent élevées à 180°C, l'extrusion des films est tout de même possible à cette température.

Des mesures électrochimiques ont été réalisées sur ces films extrudés après élimination du plastifiant. Pour les films réalisés avec le polyéthylène glycol, les conductivités sont équivalentes à celle d'un film élaboré par coulée-évaporation [4] et du même ordre de grandeur que la conductivité du Nafion<sup>®</sup>. Le procédé de mise en forme des membranes n'a donc pas d'influence sur leur conductivité. La membrane extrudé avec la tétraéthylsulfamide conduit peu, ce qui s'explique par le mauvais état de surface du film extrudé. Dans le film extrudé avec l'imidazole, la mobilité protonique est assurée par l'imidazole au lieu de l'eau, la température de fonctionnement de la pile pourra être supérieure à 100°C.

Le polysulfone sulfoné sous forme sodée est plastifié par le polyol, le sorbitol et le polyéthylène glycol. Le polymère sodé ne pose pas de problème d'incompatibilité chimique.

Là encore, l'étude rhéométrique a montré que pour un même taux volumique, le polyéthylène glycol est le plastifiant qui abaisse le plus la transition vitreuse et la viscosité. Des films de polysulfone sulfoné et de polyéthylène glycol ont été extrudés à 140°C par les partenaires du projet, le CEA et Batscap.

Même si la voie du polysulfone sulfoné sodé et du plastifiant a été sélectionnée, le polyol et le sorbitol constituent des alternatives intéressantes. La baisse de la température de transition vitreuse des mélanges préparés avec ces plastifiants, associée à une diminution de leur viscosité, permet de les extruder sans difficulté, à 140°C pour les mélanges plastifiés par le polyol et à température plus élevée, à 200°C pour les mélanges plastifiés par le sorbitol. L'étude électrochimique des films de polysulfone sulfoné sodé extrudé avec le polyéthylène glycol, le polyol et le sorbitol, a été réalisée après élimination du plastifiant. Ces résultats montrent que la conductivité des films de polysulfone sulfoné sodé extrudés est voisine de celle du Nafion<sup>®</sup>.



Pour conclure, la faisabilité de l'extrusion a été validée pour les deux formes acide et sodée du polysulfone sulfoné. Pour les deux formes acide et sodée, les conductivités sont équivalentes. Néanmoins, les deux formes se distinguent sur deux points:

- La forme sodée nécessite une étape supplémentaire au procédé puisque les membranes extrudées doivent être acidifiées
- La forme acide, extrudée par le CEA avec le polyéthylène glycol pose des problèmes d'oxydation des pièces métalliques de l'extrudeuse

A ce stade de l'étude, la voie préférentielle apparaît être celle de l'extrusion du polysulfone sulfoné sodé plastifié par le polyéthylène glycol. C'est cette voie qui est poursuivie par les partenaires industriels du projet. Batscap est parvenu à extruder du polysulfone sulfoné sodé plastifié par le polyéthylène glycol au taux de 40% volumique avec une extrudeuse de dimension pilote.

Cependant, beaucoup de travail reste à faire avant l'industrialisation des membranes. Des tests en pile à combustible sont en cours au LEPMI, ils permettront de montrer la stabilité de la membrane dans des conditions réelles d'utilisation et de déterminer sa durée de vie.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]: P.Genova-Dimitrova, B.Baradie, D.Foscallo, C.Poinsignon, J-Y.Sanchez, Ionomeric membranes for proton exchange fuel cell (PEMFC): Sulfonated polysulfone associated with phosphoantimonic acid, Journal of membrane science, 2001, 185, pp.59-71
- [2]: P.Genova-Dimitrova, C.Iojoiu, M.Maréchal, C.Poinsignon, J-Y.Sanchez, Chemical and physico-chemical characterisations of sulfonated polysulfones, soumis à Electrochimica Acta
- [3]: Plasticizers, Encyclopaedia of polymer science and technology, 1967, 10
- [4] B.Baradie, Membranes ionomères composites pour piles à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, élaboration et caractérisation, thèse INPG, 1997
- [5] : M.Fontanille, Y.Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, 2002
- [6]: M.Maréchal, Polyélectrolytes pour piles à combustible : outils et méthodes de caractérisation, thèse INPG, 2004
- [7]: P.Jannasch, Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2003, 8, pp.96-102
- [8]: JC Persson, P.Jannasch, Self-conducting benzimidazole oligomers for proton transport, Chemistry of Materials, 2003, 15, pp.3044-3045
- [9]: A.Bard, L.Faulkner, Electrochimie, principes, méthodes et applications, Masson, 1983



**CHAPITRE V :  
ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES  
MEMBRANES COMPOSITES**



### INTRODUCTION

---

L'ajout de charges conductrices électroniques dans un polymère, comme par exemple le graphite, permet après percolation d'obtenir un matériau conducteur à partir d'un isolant. Dans notre cas, les charges conductrices protoniques sont utilisées en complément des fonctions sulfoniques du polymère pour accroître la conductivité protonique des membranes de polysulfone sulfoné. L'objectif étant d'atteindre des conductivités protoniques proches du Nafion<sup>®</sup>, en conservant une bonne tenue mécanique des membranes. Rappelons que l'augmentation de la capacité d'échange ionique du polysulfone sulfoné, si elle permet d'accroître la conductivité, modifie profondément sa résistance thermomécanique dans l'eau. Un effet de renfort mécanique, lié à l'incorporation des charges pourrait donc palier la diminution des propriétés de tenue mécanique des polymères sulfonés par rapport aux polymères commerciaux.

Les charges choisies sont des particules minérales d'acide phosphoantimonique. Ces "superconducteurs" ont déjà fait l'objet de nombreuses études et d'un brevet [1-4]. Outre les propriétés de conduction protonique, nous nous assurerons qu'elles répondent aux caractéristiques de stabilité thermique à la température d'extrusion, et d'inertie chimique vis-à-vis du polymère.

Par ailleurs, le problème de l'amélioration de la tenue mécanique des membranes se posant indépendamment des propriétés de conduction protonique, on analysera également l'effet de l'adjonction de charges de renfort aux polysulfones sulfonés utilisés dans cette étude.

Les objectifs de ce chapitre sont, pour les 2 voies d'obtention des membranes, de vérifier la faisabilité de l'extrusion des polymères chargés. Il s'agira de réaliser les mélanges polymère-charge, d'optimiser la concentration en charge en déterminant le meilleur compromis entre les propriétés finales désirées et la faisabilité du mélange. L'incorporation de charges augmentant significativement la viscosité du matériau, il faudra s'assurer de l'extrudabilité du mélange. Il faudra ensuite caractériser le mélange, mesurer l'impact des charges sur les propriétés des membranes et en particulier déterminer leur influence sur les performances de conduction protonique.

Dans ce chapitre, nous présenterons les charges conductrices H3, leur mode d'obtention et leurs propriétés. Nous verrons ensuite dans un deuxième paragraphe le protocole de préparation des mélanges de polymère et de charge. Un troisième paragraphe précise le rôle du cisaillement dans la dispersion des charges H3 dans la matrice de polysulfone commercial. La partie suivante concerne pour la voie 1 d'élaboration des membranes, les résultats de caractérisation des mélanges de polymère commercial et de charge H3. Dans une dernière partie, pour la voie 2 d'élaboration des membranes, des charges sont ajoutées dans le polysulfone sulfoné et plastifié, ces charges sont des charges conductrices, H3 ou des charges de renfort pour améliorer la tenue mécanique des membranes. Enfin, nous concluons sur l'effet des charges sur le renfort de la viscosité et sur la conductivité dans les deux voies.

## **I. L'ACIDE PHOSPHATOANTIMONIQUE H3**

---

Les acides phosphatoantimoniés ( $H_nSb_nP_2O_{3n+5}, xH_2O$  avec  $n = 1,3,5$ ) sont des composés inorganiques présentant des capacités d'échange cationique remarquables. Ces matériaux ont été retenus pour une utilisation en pile à combustible du fait de leur conduction protonique élevée. La forme  $n = 3$ ,  $H_3Sb_3P_2O_{14}, xH_2O$  notée H3 est préférable pour des conditions de stabilité thermique, d'acidité et de conductivité protonique supérieures aux autres formes. Cet acide se présente sous forme d'un solide que l'on incorpore à une matrice polymère pour réaliser des membranes.

### **I.1. PREPARATION DES ACIDES PHOSPHATOANTIMONIQUES**

L'Institut des Matériaux de Nantes a été précurseur dans la synthèse des acides phosphatoantimoniés [5]. Pour notre application, ce laboratoire a optimisé la synthèse de H3 à l'échelle semi-pilote, c'est à dire pour fabriquer des lots d'environ 100g.

La synthèse des acides phosphatoantimoniés implique la préparation de composés précurseurs : les phosphatoantimonates de potassium ( $K_nSb_nP_2O_{3n+5}, xH_2O$ ), par réaction à l'état solide à 900°C environ. Pour accéder aux formes acides, on remplace le potassium, très mobile, par  $H^+$  dans une réaction d'échange en milieu acide nitrique concentré : Le mélange de phosphatoantimonate de potassium et d'acide nitrique est maintenu à 50°C sous agitation pendant quelques heures. Le solide est ensuite séparé de la solution par filtration. Le composé obtenu ( $n = 1,3$  ou 5) dépend des proportions de  $K_2O$  (introduit sous forme de  $KNO_3$ ), de  $Sb_2O_5$  et  $P_2O_5$  (introduit sous forme de  $NH_4H_2PO_4$ ) mises en jeu, que nous pouvons également formuler  $K_nSb_nP_2O_{3n+5}$  avec  $n = 1, 3$  et 5, respectivement.

Au séchage, de telles particules ont tendance à se coller les unes aux autres. Une issue consiste à disperser une quantité de H3 dans de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un gel [1]. La solution obtenue est filtrée en utilisant un millipore (5-15  $\mu m$ ) puis le filtrat est lyophilisé afin d'éliminer toute la quantité d'eau absorbée par H3. On obtient l'acide phosphatoantimonique sous forme lyophilisée. Cet échantillon peut être broyé puis tamisé, pour obtenir l'acide phosphatoantimonique en poudre.

### **I.2 STRUCTURE DES ACIDES PHOSPHATOANTIMONIQUES**

L'acide phosphatoantimonique H3 a une structure lamellaire de type Laponite formée par des couches d'octaèdres de  $SbO_6$  entourés de tétraèdres de  $PO_4$  avec des sommets communs, comme le montre la figure 127. Les liaisons covalentes, qui sont des liaisons fortes entre ces atomes constituent la structure bidimensionnelle en feuillet du matériau. La figure 128, qui représente la structure de  $K_3Sb_3P_2O_{14}$  montre que les phosphatoantimonates de potassium à partir desquels l'acide est préparé ont aussi cette structure covalente.

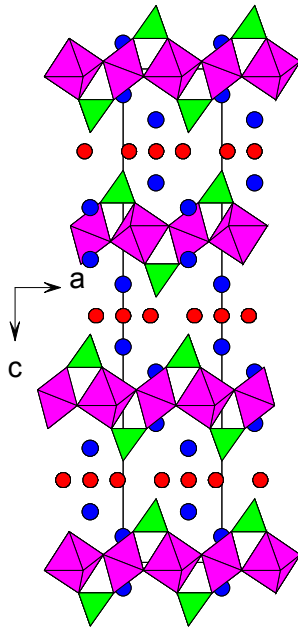


Figure 127: Projection d'une couche  $[Sb_3P_2O_{14}]^{3-}$  sur le plan (001) [5]

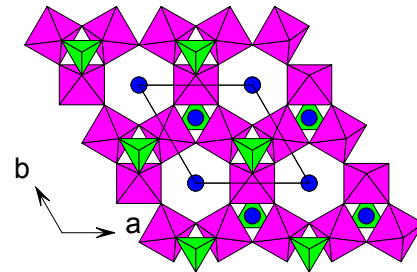


Figure 128 : Projection de la structure de  $K_3Sb_3P_2O_{14}$  sur le plan (110) [5]

L'acide phosphoantimonique H3 est un échangeur cationique lamellaire, constitué de couches anioniques  $[Sb_3O_6(PO_4)_2]^{3-}$  donc chargées négativement, entre lesquelles les protons peuvent être facilement échangés par des cations. Les protons ou cations sont reliés aux couches anioniques par des liaisons de type Van Der Waals, c'est à dire d'énergie faible.

La densité de charge par unité de surface de couche anionique pour H3 est très élevée, comparativement à la Laponite par exemple. C'est à dire que H3 est un acide beaucoup plus fort que la Laponite dans sa forme protonée. Un réseau pourra donc s'organiser dans la matrice polymère par attraction entre les couches anioniques et les protons ou cations à l'intérieur des couches.

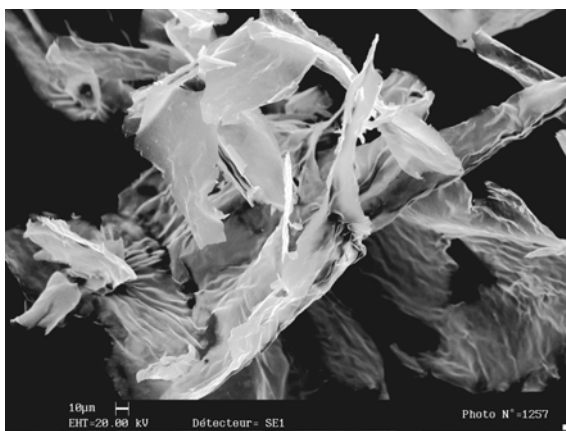


Figure 129 : Cliché MEB de  $H_3Sb_3P_2O_{14}, xH_2O$  lyophilisé

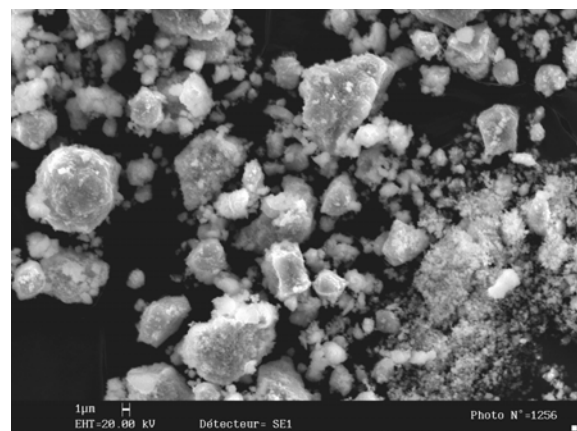


Figure 130 : Cliché MEB de  $H_3Sb_3P_2O_{14}, xH_2O$  en poudre



La figure 129 présente une photographie obtenue au microscope électronique à balayage de la charge H3 lyophilisée. La charge se présente sous forme de feuillets et de longues fibres de longueur moyenne de 200µm et au maximum de 500µm, et d'épaisseur inférieure à 1 µm. Le cliché montre également des amas épais, ce sont des feuillets agglomérés.

La figure 130 présente une photographie de la charge sous forme de poudre, en grossissement x5000. En bas et à droite de l'image, nous observons une poudre fine, avec des grains de diamètre inférieur à 0,1 µm. On distingue aussi la présence de gros amas de forme généralement sphérique mesurant au maximum 10µm.

### I.3 EFFET DE L'EAU SUR LA STRUCTURE DE H3

H3 est un échangeur cationique lamellaire, il est constitué de couches anioniques entre lesquelles s'insèrent des molécules d'eau. La partie IV.3 est consacrée à l'étude de l'impact de cette eau de structure sur la mise en forme des polysulfones.

A l'échelle macroscopique, la charge H3 gonfle au contact de l'eau pour former un gel de pH=2,5 [4]. Sa capacité d'échange est d'environ 4,3 meq.g<sup>-1</sup> d'après la titration par KOH.

La figure 131 représente l'évolution de la masse de H3 en fonction de la température, de la température ambiante à 800°C, obtenue par analyse thermogravimétrique. De 20 à 200°C, la masse de H3 décroît fortement, due à l'évaporation de l'eau libre entre les couches. Entre 200 et 320°C, la masse est stable, le premier plateau d'iso-hydratation est atteint, H3 est alors dans son état  $H_3Sb_3O_6(PO_4)_2$ . Au-delà de 320°C, la déshydratation est irréversible, la masse de H3 décroît lentement de 320 à 750°C où un second plateau d'iso hydratation est atteint. A partir de 750°C, la structure de H3 est alors devenue  $2 SbOPO_4 + 1/2 \alpha-Sb_2O_4$ .

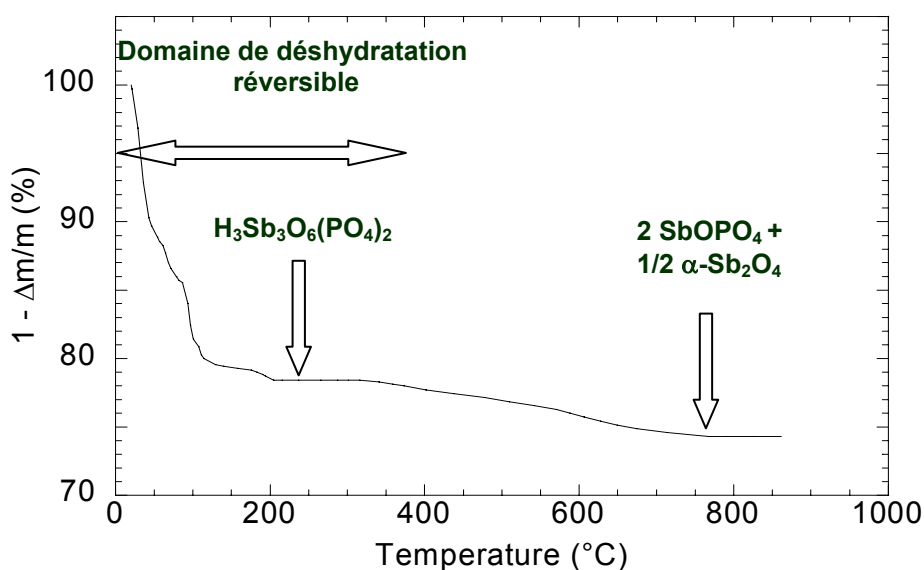


Figure 131 : Evolution de la masse de H3 en fonction de la température [5]

Le domaine de réversibilité d'hydratation de H3 s'étend donc jusqu'à 320°C. Cette température sera donc la température maximale d'extrudabilité des polymères chargés de H3.

### I.4 CONDUCTIVITE DE H3

La conductivité protonique de H3 dépend de l'humidité relative et de la température. La figure 132 représente la variation de la teneur en eau, de la distance inter-couche et de la conductivité de H3 en fonction de l'humidité relative notée RH, à 20°C.

Quand l'humidité relative augmente, la distance inter-couche augmente, les espaces inter-lamellaires se remplissent progressivement d'une couche puis de deux couches d'H<sub>2</sub>O.

L'étude des distances inter-couches permet de distinguer, à 20°C, cinq phases différentes dans le domaine 0-100% d'humidité relative [5]. A faible humidité relative, comprise entre 15% et 45%, on observe un accroissement rapide de la teneur en eau avec une augmentation de la distance inter-couches. Le premier plateau d'iso-hydratation correspond à  $x=6$  soit 6 molécules d'eau par molécule de H<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub> et à une distance inter-couche de 0,935 nm. La conductivité est alors faible, elle vaut  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>.

On atteint un deuxième plateau pour une humidité relative comprise entre 55% et 85%, avec une distance inter-couche de 1,140 nm. L'accroissement de volume est alors suffisant pour accueillir 3,5 molécules d'eau supplémentaires par unité élémentaire du polymère, d'où  $x=9,5$ . Dans cette configuration, le volume disponible pour chaque molécule d'eau est de  $26 \cdot 10^{-3}$  nm<sup>3</sup>. Or, dans l'eau liquide, ce volume est de  $30 \cdot 10^{-3}$  nm<sup>3</sup>, l'eau est donc sous forme quasi-libre entre les couches, ce qui explique le gain important de conductivité protonique, qui augmente d'une décade.

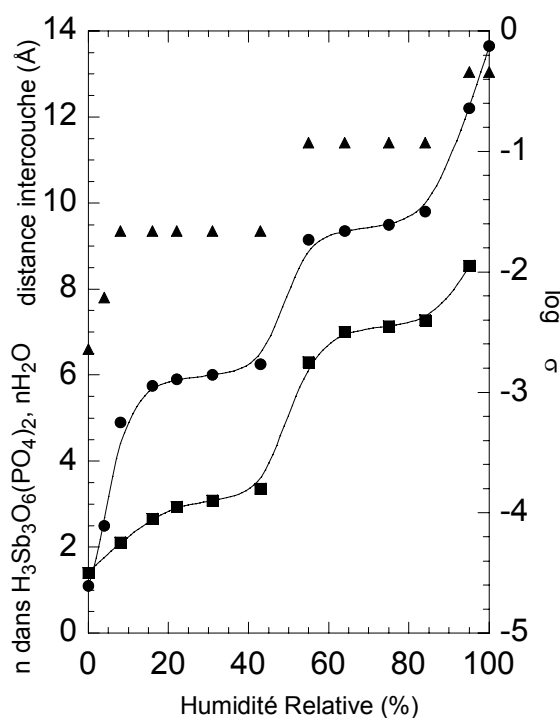


Figure 132 : Evolution de la teneur en eau (●) de la distance inter-couche  $d$  (▲) et de la conductivité  $\sigma$  (■) de H3 en fonction de l'humidité relative à 20°C [5]

Lorsque l'humidité relative dépasse 85%, 4 molécules d'eau supplémentaires s'ajoutent encore par unité élémentaire du polymère, dans un volume de  $71.10^{-3} \text{ nm}^3$ . Ce faible volume, laisse supposer qu'une partie des molécules d'eau est adsorbée. La conductivité atteint alors son maximum, à  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  pour 100% d'humidité relative.

Par ailleurs, la conductivité protonique de H3 est favorisée par une augmentation de la température, la diffusion ionique est alors facilitée [5].

Par l'incorporation des charges H3 dans les polysulfones, nous espérons augmenter la conductivité protonique de nos membranes pour PEMFC.

Des études ont déjà montré l'intérêt de l'ajout de la charge H3 dans des membranes polymères:

Baradie [1] prépare des membranes composites à base de EPDM, un terpolymère d'éthylène-propylène-diène et de 72% en masse de H3. Ce polymère constitue une matrice passive, c'est à dire qu'elle n'intervient pas dans les mécanismes de conduction protonique. La membrane est mise en forme par coulée-évaporation. Elle présente une conductivité maximale de  $1,3.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $85^\circ\text{C}$  et 92% d'humidité. Des essais en pile ont montré que cette membrane n'a pas de tenue mécanique suffisante: elle se déchire. En utilisant les polysulfones comme matrice, dont les propriétés mécaniques sont meilleures que l'EPDM, nous espérons obtenir des conductivités équivalentes.

Enfin, la charge H3 semble avoir un effet sur les propriétés mécaniques des membranes. Henao-Valencia [6] élabore des membranes en dispersant la charge conductrice dans des solutions de Nafion<sup>®</sup> commerciales. Après l'évaporation du solvant, les membranes sont caractérisées par analyse mécanique dynamique. Ses essais montrent une augmentation de la tenue mécanique des membranes de Nafion<sup>®</sup> chargées, comparativement aux membranes non chargées.

## **II. PRÉPARATION DES MÉLANGES**

---

### **II.1 MEMBRANES PREPAREES PAR COULEE EVAPORATION**

Jusqu'à présent, les membranes pour piles à combustible susceptibles de remplacer le Nafion<sup>®</sup> étaient mises en forme par coulée évaporation.

Des charges minérales conductrices sont introduites dans le polymère sulfoné pour améliorer la conductivité protonique des membranes. Dans une matrice de polysulfone sulfoné, Park [7] ajoute une charge minérale  $H_3PW_{12}O_{40}$ , Baradie [1] utilise l'acide phosphoantimonique H3. Le résultat est une augmentation de conductivité d'un facteur 2 en moyenne.

Des charges de renfort sont également utilisées pour améliorer la tenue mécanique des membranes, nous pouvons citer les travaux de Bauer [8], qui coule des solutions de polyétheréthercétone sulfonée sur des supports tissés, et les travaux de Bonnet [9], dans lesquels une matrice de polyétheréthercétone sulfonée est renforcée par l'incorporation de 10% de silice. Le renfort apporté n'est pas quantifié, visuellement les membranes sont plus résistantes. A ma connaissance, les charges de renfort de type fibreux n'ont pas été utilisées pour l'élaboration de membranes pour piles à combustible.

Pour introduire des charges dans les membranes polymères, le procédé généralement utilisé est la coulée-évaporation: le polymère est dissout dans un solvant puis les charges sont ajoutées dans la solution de polymère. Après homogénéisation par agitation magnétique, cette solution chargée est coulée dans des anneaux de verre fermés d'un côté par un papier téfloné. Les anneaux sont ensuite séchés à l'étuve à température inférieure à la température d'ébullition du solvant.

Les membranes de Baradie [1] sont observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage, elles sont anisotropes dans l'épaisseur. La concentration en charge est plus élevée du côté de la surface en contact avec le papier téfloné. En effet, pendant le séchage, la charge sédimente. Or, pour l'utilisation finale, il est indispensable que la dispersion de charge dans la membrane soit homogène. En effet, si la membrane séchée est placée dans l'eau, comme elle le sera dans la pile, les zones riches en H3 gonfleront davantage que les zones moins concentrées. En résultat, la membrane aura un aspect gondolé à la surface, donc une épaisseur irrégulière. De plus, cette anisotropie induira des passages préférentiels pour les protons qui auront tendance à se déplacer vers les zones riches en charge, c'est à dire les zones très hydratées, d'ou une diminution des performances de la membrane dans la pile.

Notre objectif est d'extruder des polysulfones sulfonés chargés. En mélangeant à fort cisaillement, comme le fait la vis d'une extrudeuse, on peut s'attendre à ce que la dispersion de H3 dans la matrice de polymère soit homogène. Le passage du mélange de polymère et de charge dans la filière pourra également induire une orientation des charges dans le sens de l'extrusion, ce que nous allons vérifier.

### II.2 PREPARATION DES MELANGES POLYMERE-CHARGE

Les mélanges sont préparés à l'aide du mélangeur interne Rheomix 600 (HAAKE), dont le principe de fonctionnement est décrit dans le chapitre II. La température est choisie de façon à trouver un compromis entre la fluidité du polymère et la dégradation de la charge. Par exemple, le polymère UDEL P3500 se ramollit suffisamment pour être mis en forme à partir de 240°C, c'est à dire 50°C au-dessus de la température de transition vitreuse, comme nous l'avons vu dans l'étude rhéométrique du chapitre III. Quant à la charge, nous avons montré qu'à 380°C, sa perte d'eau est encore réversible. La gamme de température d'étude peut s'étendre de 240 à 380°C pour le polymère UDEL chargé de H3.

La procédure utilisée est la suivante : Le polymère et la charge sont pesés séparément à l'aide d'une balance précise à 1 mg. Le remplissage de la chambre du mélangeur s'effectue ainsi : environ 1/3 du polymère est introduit, les rotors sont actionnés à la vitesse de 10 tr.min<sup>-1</sup> pendant 5 minutes pour faire fondre les granulés de polymère. La charge est ensuite introduite dans le mélangeur en plusieurs fois, en versant un peu de polymère entre chaque quantité de charge. On contrôle visuellement à chaque fois que la charge soit bien imprégnée par le polymère. Le remplissage se termine par le reste du polymère, soit environ 1/3. Les rotors tournent à la vitesse de 10 tr.min<sup>-1</sup> pendant le remplissage, la vitesse est ensuite augmentée. La vitesse de rotation des rotors est variable de 5 à 100 tr.min<sup>-1</sup>, ce qui représente des cisaillements de 4 à 120 s<sup>-1</sup> [10]. La chambre du mélangeur est fermée et ne sera ouverte que pour le prélèvement des échantillons.

### II.3 MISE EN FORME DES PASTILLES POUR L'ETUDE RHEOMETRIQUE

Les morceaux des mélanges en sortie de malaxeur ne sont pas directement utilisables pour les mesures, que ce soit en rhéométrie capillaire ou rotative. Ces morceaux grossiers doivent être mis en forme afin de fabriquer des échantillons adaptés à chaque rhéomètre. Dans tous les cas, les morceaux sont broyés à l'aide du broyeur à lames IKA MF10, équipé d'une grille de 2 mm. Ces granulés sont directement utilisables pour les mesures de rhéométrie capillaire.

Pour la rhéométrie rotative, des pastilles sont fabriquées à l'aide d'un moule conçu et fabriqué au laboratoire, que l'on place au four afin de porter les granulés à température égale à  $T_g + 50^\circ\text{C}$  environ. Ce moule permet de presser l'échantillon de polymère au moyen des vis du couvercle jusqu'à atteindre une butée qui contrôle l'épaisseur et la planéité des pastilles. Les pastilles mesurent 25 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur. Après refroidissement à température ambiante, les pastilles sont démoulées, puis légèrement limées pour régulariser les bords. Elles sont ensuite conservées à l'étuve à température inférieure à leur transition vitreuse du polymère jusqu'à leur utilisation.

### III. EFFET DU CISAILLEMENT SUR LA QUALITE DU MELANGE

Le but de cette étude est d'optimiser la qualité du mélange, c'est à dire la répartition et la taille des charges dans la matrice polymère en fonction des paramètres de mélangeage, en particulier du cisaillement. Pour cela, nous avons utilisé le polysulfone RADEL R5000, avec la charge H3 à la concentration de 10% en volume. La fraction volumique de charge H3 est calculée à partir des masses de chaque constituant du mélange et de leur densité. La densité de H3 est d'environ 2.7 ou 3.0 suivant qu'il contient respectivement 9.5 ou 6 H<sub>2</sub>O par groupement formulaire (plus il est hydraté, moins il est dense) [1]. La densité du RADEL est égale à 1,29. Le tableau 19 rassemble les conditions expérimentales pour la préparation des mélanges:

Type d'équipement	Taux cisaillement (s <sup>-1</sup> )	Température (°C)	Durée (min)
Mélangeur	10, 30, 50	360 → 380	15, 20, 30
Rhéomètre capillaire	340	360	<1
Micro-extrudeuse	1500	330	10

Tableau 19: Conditions expérimentales des différents mélanges préparés, de polysulfone RADEL R5000 + 10% en volume de H3

Dans un premier temps, nous avons fait varier la vitesse de rotation des rotors du Rheomix, les taux de cisaillement utilisés sont de 10, 30 et 50 s<sup>-1</sup>. Nous augmentons ensuite le cisaillement en extrudant le mélange préparé à 30 s<sup>-1</sup> au rhéomètre capillaire Göttfert à 340 s<sup>-1</sup>. Par ailleurs, pour compléter cette étude, des mélanges ont été effectués au Laboratoire DSM Research à Geleen (Pays Bas) à l'aide du Microcompounder, une extrudeuse baxis de 16 cm<sup>3</sup> de volume utile. L'intérêt est d'appliquer à nos mélanges des cisaillements beaucoup plus élevés que dans le mélangeur. Les taux de cisaillement atteints sont de 1500 s<sup>-1</sup>.

#### III.1 ETUDE DES VITESSES DE 10, 30 ET 50 s<sup>-1</sup>

Le polysulfone et la charge sont introduits dans le mélangeur selon la procédure décrite dans la partie II.2 de ce chapitre.

- Après 15 minutes de rotation à la vitesse de **10 s<sup>-1</sup>**, un échantillon est prélevé. La mesure du couple indique 5 N.m.
- La vitesse de rotation est augmentée à **30 s<sup>-1</sup>**, après 5 minutes, un échantillon est prélevé. La mesure du couple indique 8 N.m. On observe un échauffement puisque la température croît régulièrement, on note une augmentation de 8°C en 5 minutes.
- La vitesse de rotation est augmentée à **50 s<sup>-1</sup>**, un échantillon est prélevé après environ 10 minutes. Le couple indique 12 N.m après 5 minutes et continue de croître. La température augmente aussi régulièrement, on note 378°C après 5 minutes et 380°C après 8 minutes, soit 20°C de plus que la température de consigne.

Les mélanges obtenus sont réduits en poudre par un broyeur de type IKA MF10. La microstructure des mélanges est observée au microscope électronique à balayage, ce qui permet d'apprécier la dispersion des charges dans la matrice polymère et les tailles des feuilletts qui constituent les charges.

Les figures 133 et 134 présentent deux zones différentes du même grain de la poudre broyée, à partir du mélange réalisé à  $10\text{ s}^{-1}$ , au même grossissement. Les figures sont très différentes et nous observons des amas de charge de taille supérieure à  $100\text{ }\mu\text{m}$ , la charge est donc très mal dispersée. Cette vitesse de mélangeage est absolument insuffisante pour obtenir une dispersion homogène de la charge dans la matrice polymère.

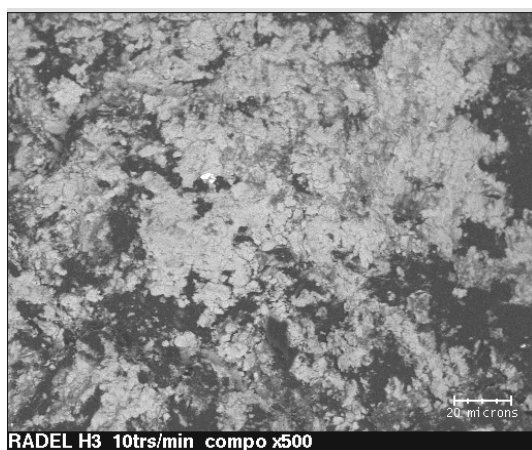


Figure 133 : Mélange de RADEL R5000 + 10% H3 réalisé à  $360^{\circ}\text{C}$ , à  $10\text{ s}^{-1}$ , vu au MEB x 500

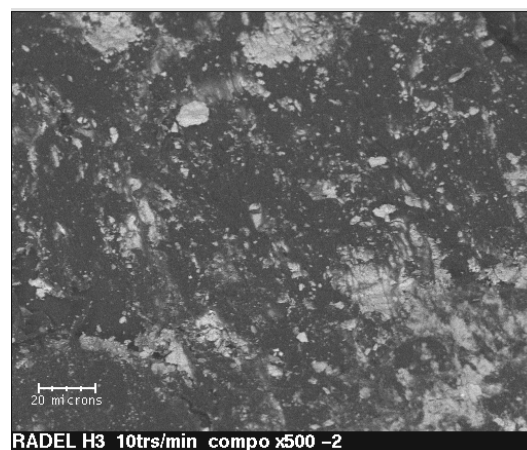


Figure 134 : Mélange de RADEL R5000 + 10% H3 réalisé à  $360^{\circ}\text{C}$ , à  $10\text{ s}^{-1}$ , vu au MEB x 500

Les figures 135 et 136 présentent les observations du mélange réalisé à  $30\text{ s}^{-1}$ , au même grossissement. Nous voyons une amélioration par rapport au mélange réalisé  $10\text{ s}^{-1}$ . Cependant, des amas sont toujours présents, de taille  $40\text{ }\mu\text{m}$  au maximum sur la figure 135 et  $20\text{ }\mu\text{m}$  sur la figure 136. Dans certaines zones, les charges sont bien dispersées et leur taille est proche du micron. Cette vitesse est également insuffisante pour obtenir un mélange homogène.

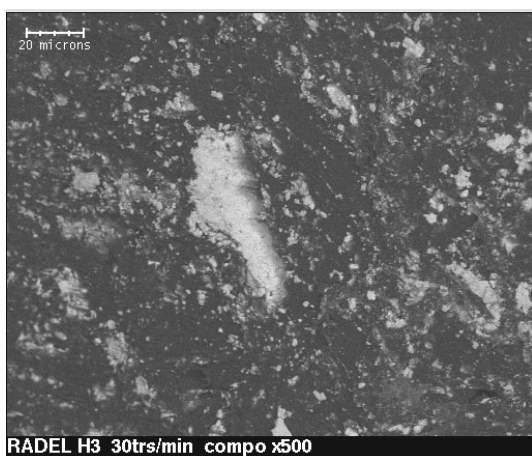


Figure 135: Mélange de RADEL R5000 + 10% H3 réalisé à  $360^{\circ}\text{C}$ , à  $30\text{ s}^{-1}$ , vu au MEB x 500

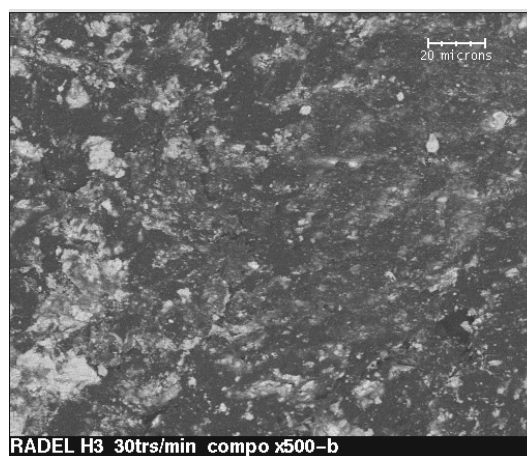


Figure 136: Mélange de RADEL R5000 + 10% H3 réalisé à  $360^{\circ}\text{C}$ , à  $30\text{ s}^{-1}$ , vu au MEB x 500

Pour le mélange réalisé à  $50 \text{ s}^{-1}$ , les figures 137 et 138 montrent la présence de plusieurs amas de charge de taille inférieure à  $20 \mu\text{m}$ . Ce mélange présente une amélioration de la dispersion par rapport à celui réalisé à  $30 \text{ s}^{-1}$ , puisque la taille maximale des charges est inférieure. Cependant, la distribution des charges dans la matrice polymère n'est toujours pas homogène.

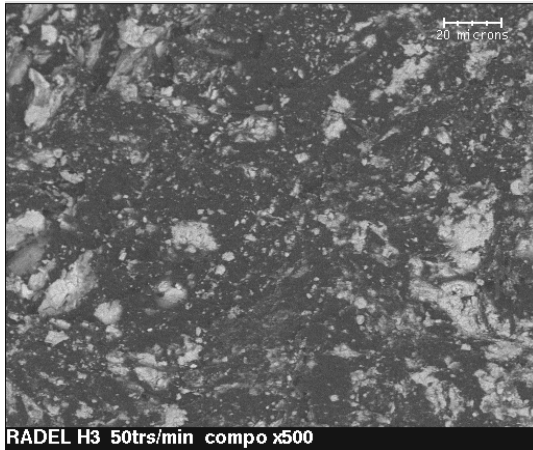


Figure 137: Mélange de RADEL R5000 + 10% H3 réalisé à  $360^\circ\text{C}$ , à  $50 \text{ s}^{-1}$ , vu au MEB x 500

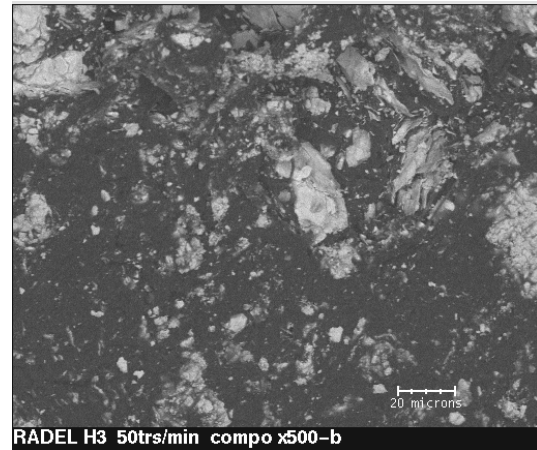


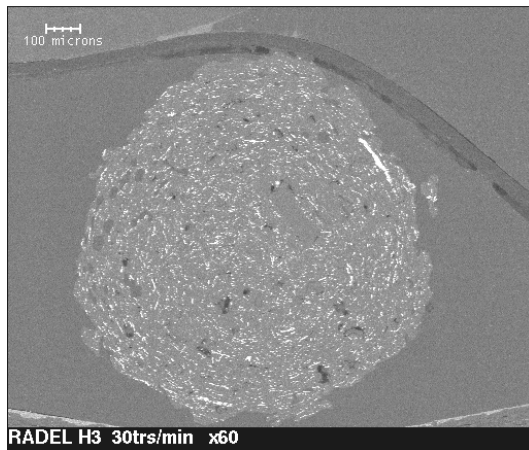
Figure 138: Mélange de RADEL R5000 + 10% H3 réalisé à  $360^\circ\text{C}$ , à  $50 \text{ s}^{-1}$ , vu au MEB x 500

### III.2 RHEOMETRIE CAPILLAIRE A $340 \text{ s}^{-1}$

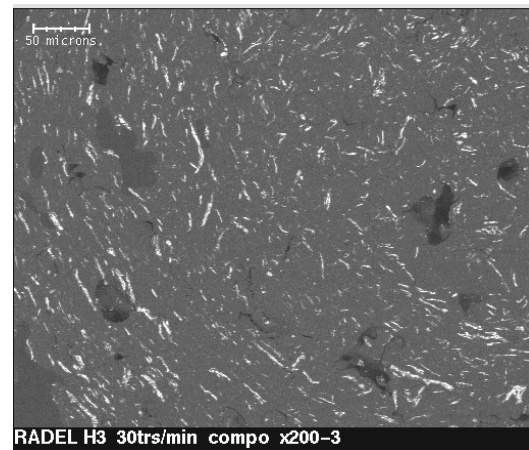
En augmentant la vitesse de rotation des rotors, nous avons noté une amélioration de la qualité du mélange. Nous sommes cependant limités par la configuration géométrique du malaxeur, qui permet un cisaillement maximum de  $120 \text{ s}^{-1}$ . Afin d'augmenter de façon significative le cisaillement, le mélange réalisé à  $30 \text{ s}^{-1}$  a été extrudé à  $360^\circ\text{C}$ . En figure 139 on peut voir l'image de microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale de l'extrudat obtenu à partir du mélange à  $30 \text{ s}^{-1}$ , mise en forme au moyen du rhéomètre capillaire à une vitesse de cisaillement de  $340 \text{ s}^{-1}$ .

La figure 139 présente la coupe transversale de l'extrudat obtenu. On observe sur cette figure un amas de charge en blanc, en haut à droite de l'extrudat. Dans le reste de l'échantillon, la charge est répartie de façon uniforme dans la matrice polymère. Parallèlement, nous observons une diminution des tailles des particules. En effet, sur les figures 133 à 138, c'est à dire pour les cisaillements de  $10$  à  $50 \text{ s}^{-1}$ , les tailles des amas de charges sont en moyenne de  $150 \mu\text{m}$ . Après l'extrusion, les tailles des amas de feuillets sont de  $30 \mu\text{m}$  en moyenne.





RADEL H3 30trs/min x60  
Figure 139 : Mélange de RADEL R5000 + 10% H3, réalisé à 360°C extrudé à 360°C, à 340 s<sup>-1</sup>, vu au MEB x60



RADEL H3 30trs/min compo x200-3  
Figure 140 Mélange de RADEL R5000 + 10% H3, réalisé à 360°C extrudé à 360°C, à 340 s<sup>-1</sup>, vu au MEB x200

La figure 140, qui représente une zone de la coupe transversale de l'extrudat de la figure 139 montre également que les charges s'orientent parallèlement au bord de l'extrudat pendant l'écoulement (à gauche sur la figure) alors qu'au centre de l'extrudat situé à droite sur la figure, les charges n'ont pas d'orientation privilégiée. Ceci est dû au fait que le cisaillement est plus élevé près des parois de la filière.

Malgré l'utilisation d'un taux de cisaillement de 340 s<sup>-1</sup>, la répartition de la charge dans l'extrudat n'est pas homogène. Ceci s'explique par le fait que le mélange n'était pas homogène avant d'être extrudé. Le rhéomètre capillaire est constitué d'un piston qui pousse le polymère fondu dans le réservoir, sans action de mélangeage, comme le fait la vis d'une extrudeuse.

### III.3 EXTRUSION BIVIS À 1500 s<sup>-1</sup>

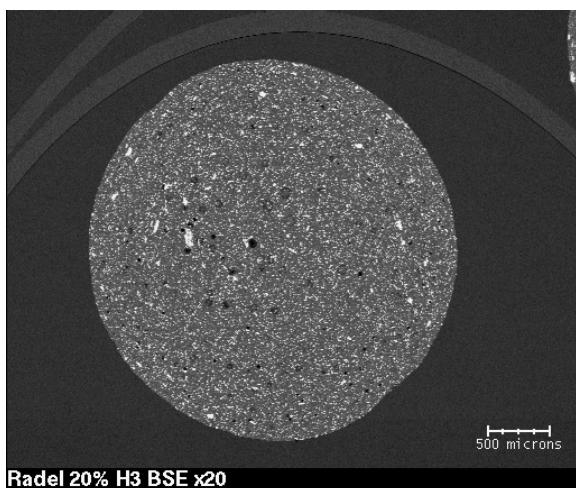
Des études comparatives ont montré que l'extrusion bivi-vis à vis contrarotatives interpénétrées est le moyen le plus efficace pour disperser une charge dans une matrice polymère [11].

Le laboratoire dispose de ce type de matériel, cependant dans notre étude, nous sommes limités par les faibles quantités de matières premières. La préparation des charges H3 est longue et coûteuse, et seuls quelques grammes sont disponibles pour chaque essai. La solution est d'utiliser une micro-extrudeuse dont le volume utile est faible, de quelques cm<sup>3</sup>. Nous avons utilisé un Microcompounder de marque Brabender.

Un mélange de RADEL + 10% de H3 est préparé à 1500 s<sup>-1</sup> à 330°C pendant 10 minutes. Les extrudats sont observés au microscope électronique à balayage en coupe transversale et longitudinale. La figure 141 montre que l'extrudat est circulaire et ne présente pas de défaut en surface, contrairement à l'extrudat de RADEL + 10% de H3 obtenu par rhéométrie capillaire de la figure 139. La répartition de la charge H3, qui apparaît en blanc dans la matrice polymère noire est globalement homogène. Il n'y a pas de différence de concentration entre le centre et les bords de l'échantillon.

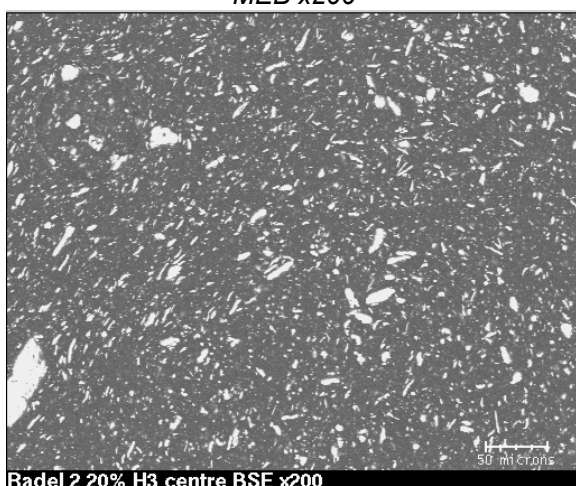
Les figures 142 et 143 qui représentent des zones de l'extrudat de la figure 141 en grossissement x200 montrent que les tailles des charges sont équivalentes au centre et au bord de l'extrudat. En moyenne, les charges mesurent 10  $\mu\text{m}$  dans leur dimension du plan de la photographie. Un amas de charge est présent sur la figure 142, il mesure dans sa dimension maximale 50  $\mu\text{m}$ . Notons également que l'extrusion oriente les charges parallèlement au bord de l'extrudat. Sur la figure 142, les charges sont dispersées de manière aléatoire alors que la figure 143 montre une orientation très nette des charges parallèlement à la surface de l'extrudat.

Sur la figure 144, qui est la photographie d'une zone de la coupe longitudinale située au centre de l'extrudat, les particules sont dispersées de manière aléatoire. En bordure d'extrudat, sur la figure 145, certaines particules sont orientées parallèlement au bord, c'est à dire dans le sens de l'écoulement, ce qui est dû au cisaillement, plus élevé près des parois de la filière qu'au centre de l'extrudat.



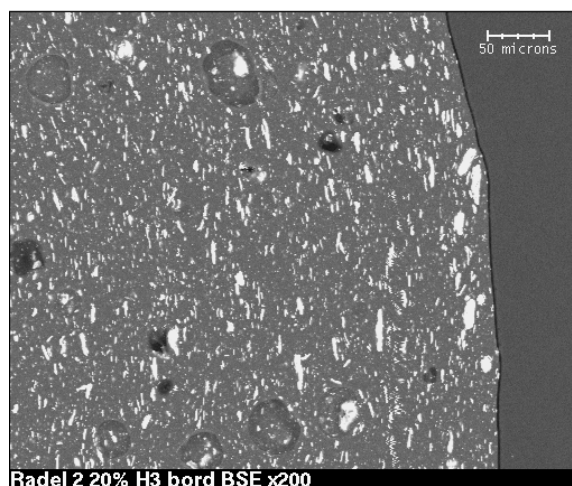
Radel 20% H3 BSE x20

Figure 141 : Mélange de RADEL R5000 + 10% H3, extrusion bivis à 330°C, à 1500  $\text{s}^{-1}$ , vu au MEB x200



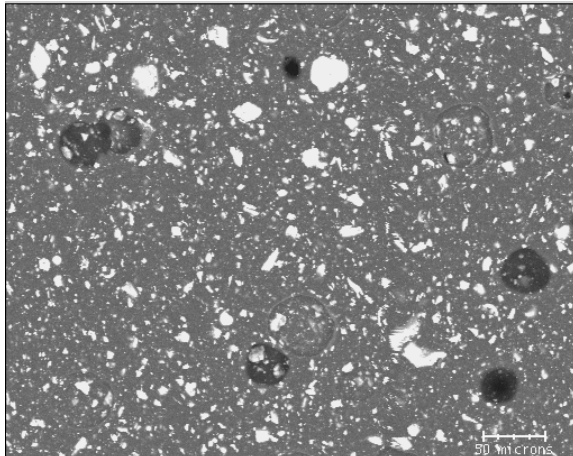
Radel 2 20% H3 centre BSE x200

Figure 142 : Mélange de RADEL R5000 + 10% H3, extrusion bivis à 330°C, à 1500  $\text{s}^{-1}$ , coupe transversale, centre de l'extrudat, MEB x200



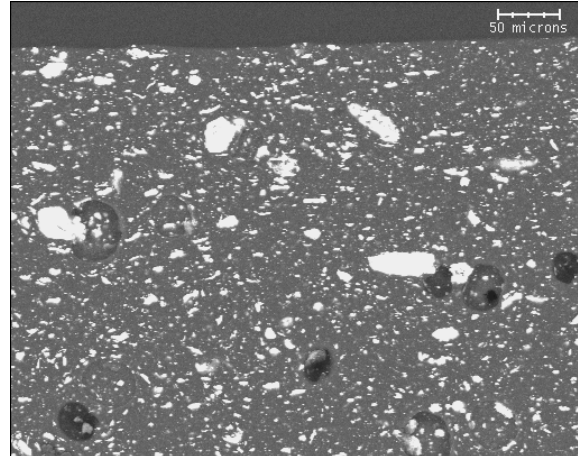
Radel 2 20% H3 bord BSE x200

Figure 143 : Mélange de RADEL R5000 + 10% H3, extrusion bivis à 330°C, à 1500  $\text{s}^{-1}$ , coupe transversale, bord de l'extrudat, MEB x200



**Radel longitudinal 20% H3 BSE x200**

*Figure 144 : Mélange de RADEL R5000 + 10% H3, extrusion bivis à 330°C, à 1500 s<sup>-1</sup>, coupe longitudinale, centre de l'extrudat, MEB x200*



**Radel longitudinal 20% H3 bord BSE x200**

*Figure 145 : Mélange de RADEL R5000 + 10% H3, extrusion bivis à 330°C, à 1500 s<sup>-1</sup>, coupe longitudinale, bord de l'extrudat, MEB x200*

### III.4 CONCLUSION

Des mélanges de polysulfone RADEL R5000 et de 10% en volume de charge H3 sont préparés au moyen d'un mélangeur Rheomix, au taux de cisaillement de 10, 30 et 50 s<sup>-1</sup>. Le mélange préparé à 30 s<sup>-1</sup> est extrudé par rhéométrie capillaire à 340 s<sup>-1</sup>. Un quatrième mélange de RADEL R5000 et de 10% en volume de charge H3 est préparé par extrusion bivis au taux de 1500 s<sup>-1</sup>.

Ces échantillons sont observés par microscopie électronique à balayage. D'une part, la répartition de la charge H3 dans la matrice polymère est sans aucun doute plus homogène pour le cisaillement de 1500 s<sup>-1</sup>. D'autre part, les feuillets qui constituent la charge se brisent, leur taille initiale de 500 µm est inférieure au micron après un cisaillement de 1500 s<sup>-1</sup>.

Comme la micro-extrudeuse n'est pas disponible au laboratoire, les mélanges caractérisés dans la suite de l'étude sont préparés au Rheomix. Cependant, nous utiliserons la vitesse de rotation des rotors maximale, correspondant à 120 s<sup>-1</sup>.

## IV. VOIE 1: MELANGES BINAIRES POLYSULFONE + H3

### IV.1 MELANGES PREPARES

Nous avons réalisé 4 mélanges avec l'UDEL P3500 en variant la concentration en charge H3 de 2 à 50%, et un mélange avec le polymère RADEL R5000 et 10% de H3. Les concentrations des différents composants dans les mélanges préparés, ainsi que les températures de préparation sont rassemblées dans le tableau 20.

Polymère	Taux de H3 (% volumique)	Taux de H3 (% massique)	Température de préparation (°C)
UDEL P3500	2	5	260
UDEL P3500	10	20	260
UDEL P3500	30	50	260
UDEL P3500	50	70	260
RADEL R5000	10	20	360

Tableau 20: Conditions expérimentales de préparation des différents mélanges de polymère commercial + charge H3

### IV.2 STABILITE CHIMIQUE DES MELANGES

L'ajout d'une charge dans un polymère ne modifie pas la structure chimique de celui-ci, dans le cas où la charge est inerte vis à vis du polymère. C'est le cas par exemple des charges de renfort que nous utilisons par la suite. Quant à la charge H3, c'est un acide, propriété susceptible d'induire des coupures dans les chaînes polymères. Pour vérifier cette hypothèse, nous disposons de la chromatographie d'exclusion stérique, qui permet d'avoir accès aux masses molaires en poids  $M_w$  et en nombre  $M_n$ , et à la calorimétrie différentielle à balayage, par laquelle nous pouvons mettre en évidence une évolution de la température de transition vitreuse.

#### III.2.1 Stabilité de UDEL chargé H3

Si la charge provoquait des coupures de chaînes, les masses molaires du polymère chargé seraient alors différentes de celles du polymère commercial. Nous allons le vérifier par des mesures pour les mélanges d'UDEL P3500 et de charge H3. Nous avons utilisé la chromatographie d'exclusion stérique dans le THF (tétrahydrofurane). Les mesures sont effectuées pour le polymère UDEL extrudé et pour le polymère UDEL chargé de H3 puis extrudé. Pour mesurer les masses molaires du polymère ayant été mélangé à la charge H3, le polymère est dissout dans le THF puis filtré afin d'éliminer la charge.

Le tableau 21 présente les masses molaires en poids  $M_w$  et en nombre  $M_n$ , en équivalent polystyrène, et l'indice de polymolécularité pour le polymère commercial UDEL P3500 et le

polymère extrait des mélanges à 2, 10, 30 et 50% en volume de charge. Les valeurs sont identiques pour tous les mélanges, aux incertitudes expérimentales près, c'est à dire 5% au maximum, ce qui signifie que la structure du polymère n'est pas affectée par la charge H3.

Les valeurs de Mn des échantillons à 2 et 30% de H3 sont plus élevées que celles du polysulfone non chargé, car des chaînes courtes ont pu être retenues lors de la filtration de la solution du mélange de polysulfone sulfoné chargé de H3.

Taux de H3 (% volumique)	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Indice de polydispersité
0	51000	31700	1.61
2	51500	36300	1.42
10	51700	31500	1.64
30	49500	34600	1.43
50	41700	30300	1.38

Tableau 21: Masses moléculaires en poids et indice de polydispersité de UDEL P3500 et du polymère extrait des mélanges UDEL P3500 + H3

La charge n'a pas d'effet sur la structure du polymère pour une concentration en charge jusqu'à 50% en volume.

### III.2.2 Stabilité de RADEL chargé H3

Les colonnes de la chromatographie d'exclusion stérique dont nous disposons fonctionnent avec du THF. Le polymère RADEL n'est pas soluble dans ce solvant, nous ne pouvons réaliser les mêmes mesures pour le mélange RADEL R5000 et H3. Un autre moyen de vérifier la stabilité chimique du polymère est de mesurer sa transition vitreuse, c'est l'objet de ce paragraphe.

Néanmoins, la transition vitreuse étant moins sensible aux faibles niveaux de dégradation que les masses molaires, cette méthode est moins précise que la chromatographie d'exclusion stérique.

Si la charge H3 induit d'importantes coupures de chaînes du polymère RADEL, sa transition vitreuse sera alors différente de celle du polymère commercial. Nous allons le vérifier par DSC modulée.

Les échantillons de polymère commercial RADEL R5000 et de mélange de RADEL R5000 et 10% en volume de H3 sont étudiés entre 20°C et 380°C, à la vitesse de 5°C par minute. La figure 146 présente le thermogramme obtenu. La transition vitreuse est mesurée à 222°C pour le RADEL chargé de 10% de H3, la transition vitreuse du polymère commercial étant égale à 220°C. Aux incertitudes de mesures près, les deux valeurs sont égales. Il apparaît donc que comme pour l'UDEL chargé, la structure du RADEL ne soit pas affectée par l'ajout de 10% de charge.

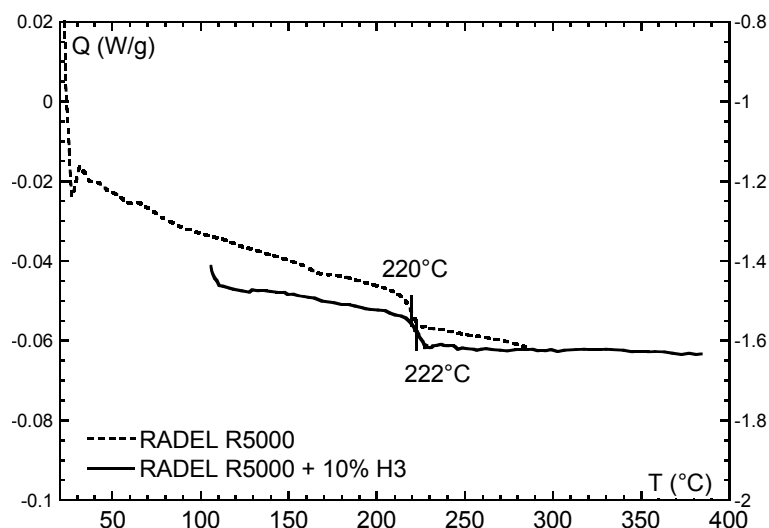


Figure 146 : Thermogramme DSC des polysulfone RADEL R5000 non chargé et chargé de 10% en volume de H3

### III.2.3 Stabilité chimique de H3 après mise en forme

La structure chimique de H3, autrement dit son état d'hydratation, est vérifié par l'Institut des Matériaux de Nantes, par comparaison de diagrammes de diffraction des rayons X de H3 seul et d'un extrudat de RADEL chargé à 10% de H3. Cet échantillon a été préparé au Rheomix à  $30\text{ s}^{-1}$  puis extrudé à  $340\text{ s}^{-1}$ . La température de préparation initialement de  $360^\circ\text{C}$ , a atteint  $380^\circ\text{C}$  dans le mélangeur, à cause des viscosités si élevées qu'elles induisent des échauffements locaux.

Le diagramme de diffraction des rayons X met en évidence la présence de H3 dans les extrudats, sous forme d'un mélange de 2 états d'hydratation avec  $x=6\text{ H}_2\text{O}$  et  $x=9.5\text{ H}_2\text{O}$ , H3 ne serait donc pas altéré dans ces conditions de température et de cisaillement.

Ces essais montrent d'une part, que la structure chimique de la charge dans les mélanges n'est pas modifiée par l'extrusion et d'autre part, ils permettent de repousser la limite connue de réversibilité de l'hydratation de H3 jusqu'à  $380^\circ\text{C}$ .

## IV.3 EFFET DE L'EAU SUR L'ASPECT DES EXTRUDATS

La teneur en eau de la charge, c'est à dire la valeur du nombre  $x$  de la formule  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  est variable suivant le taux d'humidité de l'air ambiant et de la température. Les espaces inter-lamellaires contiennent une couche ou deux couches d' $\text{H}_2\text{O}$ . Cette distance inter-lamellaire varie en fonction du taux d'humidité.

Les premiers essais rhéométriques des polymères commerciaux chargés de H3 ont mis en évidence les difficultés qui découlent de la présence de l'eau dans la charge. Par exemple, lors d'un essai de rhéométrie rotative, une pastille non étuvée de polysulfone UDEL chargé de 10% de H3, est installée sur l'outil inférieur du rhéomètre ARES à température ambiante. Le four est fermé puis l'ensemble outil + échantillon est amené à la température de l'essai désiré, c'est à dire  $300^\circ\text{C}$ . Nous observons alors à l'œil nu, le gonflement de l'échantillon qui triple de volume environ quand

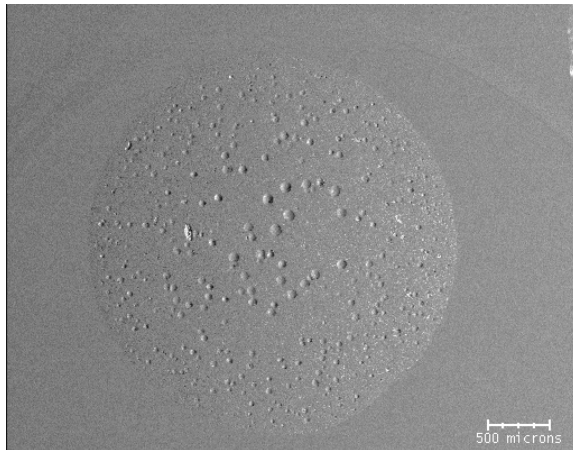
la température augmente de la température ambiante jusqu'à 300°C. Ce gonflement correspond au dégagement de l'eau gazeuse, qui forme des bulles en s'échappant. Les mesures sont alors impossibles à réaliser avec cet échantillon.

Nous voulons quantifier la teneur maximale en eau dans une pastille de UDEL chargé à 10% de H3. La pastille est étuvée pendant plusieurs jours pour réduire au maximum la quantité d'eau: La masse de l'échantillon après étuvage est prise comme référence. L'échantillon est ensuite laissé en atmosphère ambiante à 20°C et 50% d'humidité. Sa masse est mesurée régulièrement afin de suivre son augmentation. Après une semaine environ, la masse est stable et supérieure de 3% à la masse initiale. Nous avons vu dans la partie III que le polysulfone seul absorbe 0,3% en masse d'eau au maximum. La charge agit donc comme une "éponge" puisqu'elle multiplie par 10 la quantité d'eau absorbée.

Afin d'éliminer au maximum cette eau, les pastilles moulées sont conservées à l'étuve à 100°C jusqu'à leur utilisation. Pour les essais de rhéométrie capillaire, le polymère chargé est broyé en granulés. Ces granulés sont également conservés à l'étuve jusqu'au moment de l'essai, pour que l'échantillon ne soit jamais au contact de l'air ambiant.

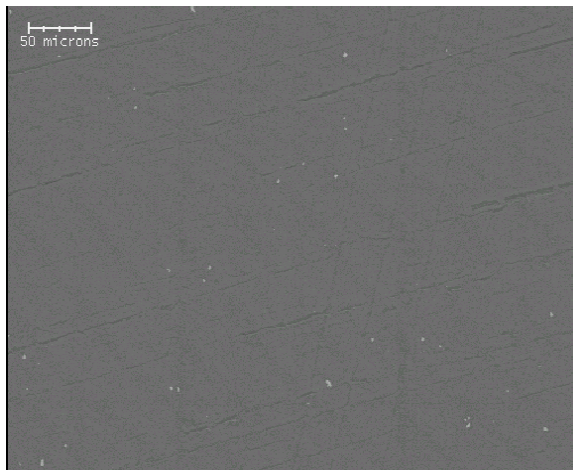
Malgré ces précautions, nous allons montrer l'effet de l'eau sur l'aspect des échantillons extrudés sur les figures 147 à 149. La figure 147 représente la coupe transversale d'un extrudat de RADEL chargé à 10% en volume de H3. Le microscope électronique en mode topographique permet l'observation des reliefs. Nous voyons sur la figure 147 de nombreuses cavités sphériques, qui correspondent à des bulles d'air. Ces bulles sont provoquées par l'évacuation de l'eau dans le mélange de polymère et de H3 sous l'effet de la température et de la pression. Les bulles sont plus nombreuses au centre que sur les bords de l'extrudat. Leur taille maximale est également plus élevée au centre, environ 80  $\mu\text{m}$ , que sur les bords, où les bulles mesurent au maximum 40  $\mu\text{m}$ . Le cisaillement lors de l'extrusion, plus élevé près des parois de la filière peut faire migrer les bulles d'air les plus grosses vers le centre, où le cisaillement est plus faible.

Nous avons vérifié que l'eau présente dans ces échantillons était due à la charge et non pas au polymère. Pour cela, observons les figures 148 et 149. La figure 148 est une zone d'un extrudat de polymère UDEL P3500 non chargé obtenu à 300°C, en grossissement x 200. Cette image, réalisée en mode secondaire, ne montre aucune bulle, qui apparaîtrait en mode topographique en blanc dans la matrice polymère en noir. La figure 149 représente une zone d'un extrudat de UDEL chargé à 10% en volume de H3. La photographie est réalisée en mode secondaire au même grossissement que la précédente. Sur cette photographie, il faut distinguer les charges, dont la géométrie est irrégulière, et les bulles, qui sont sphériques. Les deux objets apparaissent en blanc. Sur cette photographie, nous observons une dizaine de bulles, de diamètre maximal 40  $\mu\text{m}$ .



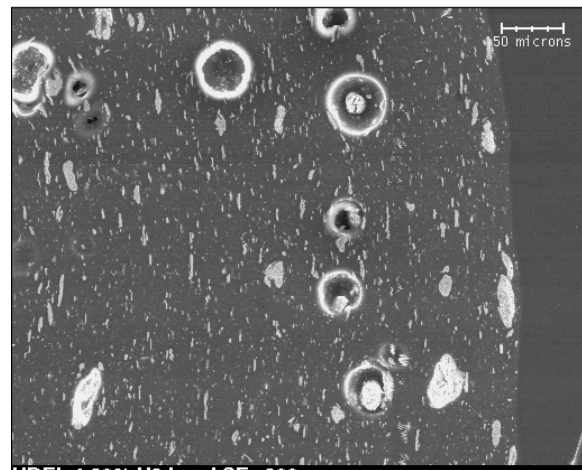
**Radel 20% H3 topo x20**

*Figure 147 : Mélange de RADEL R5000 + 10% vol.H3, extrusion bisis à 330°C, à 1500 s<sup>-1</sup>, au MEB*



**UDEL coupe longitudinale zone B compo x200**

*Figure 148 : Extrudat de UDEL P3500, réalisé à 300°C, vu au MEB*



**UDEL 1 20% H3 bord SE x200**

*Figure 149 : Mélange de UDEL P3500 + 10% vol. de H3, extrusion bisis à 290°C, à 1500 s<sup>-1</sup>, vu au MEB*

Malgré l'étuvage des polymères chargés de H3, l'eau inhérente à la charge provoque des bulles d'air lors de l'extrusion. La présence de ces bulles rend les mesures rhéométriques et leur interprétation difficiles. De plus, les films extrudés à partir de ces matériaux seront poreux et inhomogènes. Les propriétés de résistance mécanique et les propriétés électrochimiques risquent d'en être affectées. L'étude doit être poursuivie pour tenter de réduire au maximum la présence de ces bulles.

#### **IV.4 EFFET DE LA CHARGE SUR LES PROPRIETES EN ECOULEMENT**

Habituellement, l'ajout de charge au sein d'un polymère a tendance à renforcer le polymère. La relation d'Einstein [12] prévoit une augmentation de la viscosité proportionnelle à la fraction volumique de charge, en considérant les charges comme des sphères rigides et sans interaction entre elles, selon :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\Phi$$



$\eta_0$  étant la viscosité réelle du polymère non chargé,  $\Phi$  étant la fraction volumique de charge.

Cette relation est valable pour des concentrations volumiques inférieures à 30%.

L'objectif de cette étude est de montrer l'extrudabilité des mélanges et de déterminer l'influence de la concentration en charge sur les propriétés rhéométriques.

### III.4.1 Vitesse de sédimentation

Pour nous assurer de la validité des mesures rhéométriques, il faut vérifier que la charge ne sédimente pas pendant la durée de la mesure. En effet, même si le matériau initial est homogène, la sédimentation de la charge peut faire évoluer le matériau pendant l'étude, les résultats obtenus seront donc faussés.

Considérons que la charge H3 est constituée de sphères rigides de rayon  $r$  et de densité  $\rho$ . La matrice polymère est considérée comme un milieu infini newtonien de viscosité  $\eta_0$  et de densité  $\rho_0$ . La loi de Stokes [13] permet de calculer la vitesse de sédimentation, par l'expression suivante :

$$v = \frac{2r^2(\rho_0 - \rho)g}{9\eta_0}$$

En prenant pour la viscosité  $\eta_0$  celle de l'UDEL à 260°C soit 76000 Pa.s, la densité de l'UDEL  $\rho_0$  étant 1,24, la densité de H3  $\rho$  égale à 3, et les particules de H3 étant assimilées des sphères de rayon  $r$  égal au maximum à 250  $\mu\text{m}$ , le calcul donne  $v \approx 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$ .

Si l'on considère un essai d'une durée d'une heure, la charge se déplace de 60 pm, ce qui est négligeable par rapport à un entrefer de 1 mm.

### III.4.2 Caractérisation des mélanges UDEL + H3

Les échantillons d'UDEL chargé de 2, 10, 30 et 50% en volume de H3 sont préparés au moyen du Rheomix. Les mélanges sont ensuite étudiés par rhéométrie rotative et capillaire. La première permet la détermination du comportement en écoulement à gradient de cisaillement faible compris entre  $10^{-2}$  et  $10^2 \text{ s}^{-1}$ , la seconde caractérise le matériau en écoulement à des gradients supérieurs à  $10^2 \text{ s}^{-1}$  et de manière générale jusqu'à  $10^5 \text{ s}^{-1}$ , gradients représentatifs des conditions d'extrusion. L'étude à 260°C a permis d'obtenir une caractérisation des échantillons sur 5 décades de taux de cisaillement. Les mesures réalisées avec les deux types de rhéomètres se chevauchent, ce qui confirme la cohérence des résultats.

La figure 150 représente la viscosité réelle en fonction du gradient de cisaillement pour les échantillons de polymère chargé à 260°C. Pour l'ensemble des échantillons, on remarque qu'à faible taux de cisaillement on atteint un plateau newtonien. La viscosité, au niveau de ce plateau, est d'environ  $6.10^4 \text{ Pa.s}$ . Le comportement est ensuite rhéofluidifiant sans instabilité pour des taux de cisaillement plus élevés, ce qui montre que les mélanges sont extrudables.

L'ajout de charges n'a pas une influence très marquée sur le comportement rhéologique du polymère. En effet, les courbes de viscosité à différents taux de charges sont proches de celle du polymère seul. L'écart est au maximum de 20 % pour le mélange le plus chargé à 50%.

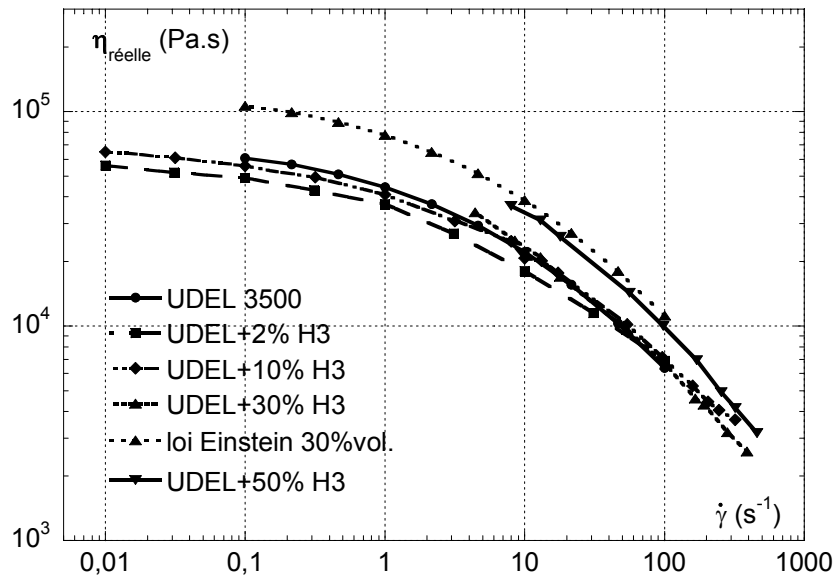


Figure 150 : Courbes d'écoulement du mélange UDEL P3500 + H3 à 260°C, taux de charge en volume

Pour le mélange à 2% et 10% de charge, on observe une faible diminution de la viscosité par rapport au polymère seul. Habituellement, l'ajout de charge au sein d'un polymère a tendance à augmenter sa viscosité et non à la diminuer. Afin d'expliquer ce phénomène nous proposons deux hypothèses:

On peut envisager, dans un premier temps, que la diminution de viscosité soit due à une migration des charges lors du cisaillement du matériau. Or, par observation des extrudats de RADEL R5000 chargé de 10% de H3 (extrusion bivis à 330°C et à 1500 s<sup>-1</sup>) en coupe transversale au microscope électronique à balayage, nous montrons sur la figure 142 à 145 que la concentration en charge est identique au cœur et en surface de l'extrudat.

Une deuxième possibilité est de considérer chaque mélange comme une matrice de grains de charge au sein de laquelle on ajoute une certaine quantité de polymère. Si l'on suppose qu'il existe une forte affinité entre le polysulfone et H3, les chaînes de polymère vont avoir tendance à s'enrouler autour de chacun des grains de charge. Ce phénomène permet de masquer les interactions directes entre plusieurs grains de charge. On peut alors envisager le matériau étudié comme un ensemble de « billes » constituées de grains de charges enrobés de polymère. A faible taux de polymère, une partie des billes n'est pas recouverte: il existe donc des interactions directes entre grains de charge. Lorsque le taux de polymère augmente ces interactions directes sont de plus en plus faibles et la viscosité du matériau diminue. Quand la quantité de polymère devient suffisante pour enrober chacun des grains, le comportement du matériau se rapproche de celui

d'un liquide et la viscosité atteint un minimum. En effet, si l'on augmente encore le taux, la quantité de polymère en excès qui ne peut plus s'enrouler autour des grains de charge, va alors jouer le rôle de liant entre les « billes » de la matrice et la viscosité va s'accroître. Le fondement de cette explication qui concorde avec l'évolution de la viscosité que nous avons observée reste cependant à démontrer dans le cas présent. On peut toutefois noter qu'un tel phénomène a déjà été rencontré lors de l'étude de mélange de microfibrilles de cellulose et de polymère [14].

A la concentration volumique de 30%, les charges semblent au contraire renforcer le polymère, ce qui est le comportement prévu pour un polymère chargé. La relation d'Einstein, prévoit une augmentation de la viscosité d'un facteur 1,75 pour le taux volumique de 30%. La viscosité prévue par la loi d'Einstein pour le taux volumique de 30% est représentée par la courbe noire en traits discontinus sur la figure 150. La viscosité mesurée pour le mélange UDEL chargé de 30% de H3 est inférieure d'environ 60% à ce que prévoit la loi d'Einstein.

Nous proposons deux explications à ce phénomène. D'une part, la loi d'Einstein n'est valable que pour les particules sphériques [12], ce qui n'est pas le cas des charges H3. D'autre part, la présence de bulles dans le matériau, mise en évidence dans la partie V.3 de ce chapitre, peut expliquer que la viscosité du polysulfone chargé de 10% de H3 soit inférieure à ce que prévoit la loi d'Einstein. La viscosité mesurée est alors celle du mélange de polysulfone, de charge H3 et d'air.

Quand le taux de cisaillement est supérieur à  $50 \text{ rad.s}^{-1}$ , les courbes convergent vers la même asymptote. Quelle que soit la concentration en charge comprise entre 2 et 30% volumique, les matériaux réagissent de la même façon pour les vitesses de cisaillement élevées. Il est possible que l'on cisaille alors uniquement le polymère seul et que les effets engendrés par la présence de la charge à faible vitesse de cisaillement ne soient plus visibles.

A 50% de charges, la viscosité du mélange est fortement augmentée comparativement aux taux volumiques inférieurs. Le renfort est de l'ordre de 60%, la loi d'Einstein n'est plus applicable, son domaine de validité étant limité aux concentrations inférieures à 30% [12]. Pour des systèmes plus concentrés, des modèles semi-empiriques ont été proposés, on pourra citer la relation de Krieger-Dougherty [12], pour les dispersions de sphères rigides:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2,5\phi_m}$$

$\phi$  est la fraction volumique de particules dans le système,  $\phi_m$  vaut 0,64 pour un empilement aléatoire de sphères monodisperses. Ce modèle donne des résultats aberrants pour notre cas, (renfort d'un facteur 7), ce qui était prévisible, les charges H3 ne pouvant être assimilées à des sphères rigides monodisperses et sans interaction entre elles.

### III.4.3 Caractérisation du mélange de RADEL + H3

Un échantillon préparé au Rheomix de RADEL R5000 + 10% en volume de H3 est étudié par rhéométrie capillaire à 360°C.

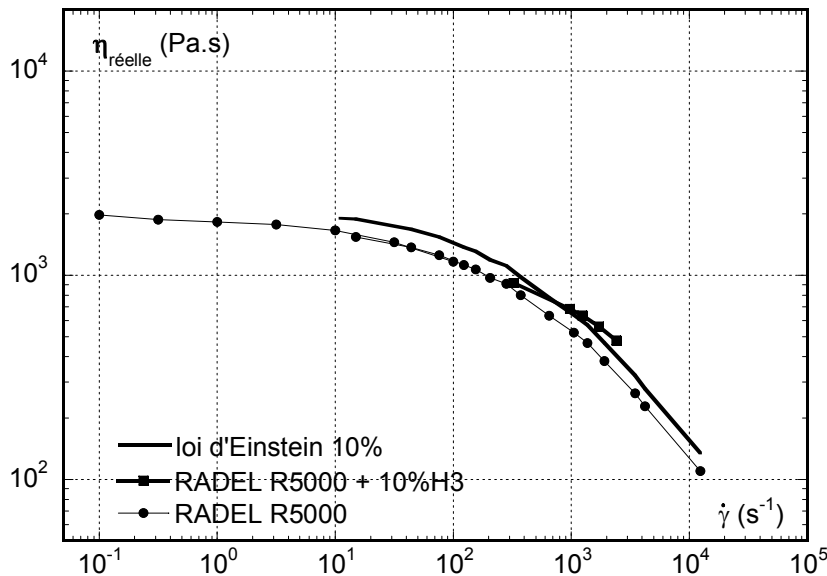


Figure 151 : Courbes d'écoulement du mélange RADEL R5000 + 10% H3 à 360°C, taux de charge en volume

La figure 151 représente la viscosité réelle en fonction du gradient de cisaillement pour l'échantillon de RADEL chargé, que l'on compare à la courbe obtenue pour le polymère seul. La viscosité du RADEL chargé à 10% est légèrement supérieure à celle du polymère seul, d'environ 30%. L'augmentation de la viscosité observée est proche de la viscosité prévue par la loi d'Einstein, représentée par la courbe en pointillé.

Nous pouvons conclure que l'ajout de la charge H3 renforce légèrement le polymère RADEL R5000. Les faibles viscosités du mélange chargé à 10% de H3, de 100 Pa.s à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , indique que l'extrusion est envisageable. Néanmoins, l'extrusion du RADEL R5000 a lieu à 360°C, température de mise en forme très élevée, la limite en température des extrudeuses les plus répandues étant de 300°C.

### III.4.4 Extrusion des films

Des films ont été élaborés par extrusion à partir d'un mélange à base d'UDEL, dont la température d'extrusion est inférieure à celle du RADEL. Le but de cet essai est de confirmer l'extrudabilité du polysulfone chargé et de fabriquer un film, qui servira d'échantillon pour les mesures de conductivité.

Nous avons choisi d'extruder le mélange de UDEL P3500 et de 50% en volume de H3, a priori le plus difficile à mettre en forme, car le plus concentré.

Une filière plate, s'adaptant sur le rhéomètre capillaire Göttfert 1500, a été conçue au laboratoire. Sa longueur est de 30mm, la largeur du film sera de 14mm, son épaisseur de 100 $\mu\text{m}$ .

Du fait de la viscosité élevée des mélanges, de la forme et de la longueur de la filière, les pressions mises en jeu sont très importantes. La vitesse de piston utilisée est faible, égale à  $0,01 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  et la température de  $280^\circ\text{C}$ , pour que le mélange coule le plus facilement possible sans atteindre les limites de pression du rhéomètre. Dans ces conditions, la pression mesurée est de 400 bars. La partie I.3.1 du chapitre III montre que des mesures de viscosité ne peuvent pas être extraites de ces mesures, la géométrie de la filière étant complexe.

L'épaisseur du film extrudé est régulière, il est opaque et sa coloration est grisâtre.

### IV.5 EFFET DE H3 SUR LA CONDUCTIVITE DES POLYSULFONES

L'étude électrochimique est menée au LEPMI selon la procédure décrite dans la partie II. En utilisant le film extrudé chargé à 50% de H3 en volume, la mesure obtenue est  $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $80^\circ\text{C}$  et 98% d'humidité. Cette valeur est faible mais il faut remarquer que l'UDEL commercial est un polymère isolant, c'est à dire ayant une conductivité protonique nulle. L'ajout de la charge H3 permet d'obtenir un matériau conducteur.

Certes, il ne pourrait concurrencer le Nafion® ( $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  dans les mêmes conditions), puisqu'il est cent fois moins conducteur, mais l'incorporation de H3 dans les polymères commerciaux permettrait de moins sulfoner la membrane de polysulfone. En effet, les films chargés de H3, c'est à dire déjà conducteurs seront sulfonés pour atteindre des conductivités équivalentes au Nafion®.

Nous ne disposons donc pas de résultat électrochimique de membrane de polysulfone commercial chargé de H3 et extrudé, puis sulfoné.

Cependant, des résultats électrochimiques sur des membranes coulées confirment l'intérêt de la charge H3 pour augmenter la conductivité protonique. En effet, des membranes à base de polysulfone RADEL R5000 ont été réalisées par dissolution dans la N-méthylpyrrolidone puis par coulage (fabrication par le CEA Le Ripault). Certaines de ces membranes sont chargées à 25% et 50% en masse de H3, d'autres ne sont pas chargées. Elles ont ensuite été sulfonées par ERAS Labo.

La figure 152 présente les résultats des mesures de conductivité à  $20^\circ\text{C}$  et 98% d'humidité relative en fonction de la capacité d'échange ionique.

Pour les CEI inférieures à  $1,5 \text{ mol H}^+\cdot\text{kg}^{-1}$ , l'ajout de H3 augmente sensiblement la conductivité des membranes peu sulfonées. Prenons par exemple le taux de sulfonation de  $1,2 \text{ mol H}^+\cdot\text{kg}^{-1}$  : sans charge, la conductivité est mesurée à 0,7 et elle atteint  $10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  avec 25% en masse de charge. Au-delà de  $1,5 \text{ mol H}^+\cdot\text{kg}^{-1}$ , la charge n'a plus d'effet sur la conductivité, la conductivité des membranes chargées et non chargées est proche de  $15 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Nous remarquons que la présence de H3 nivelle la conductivité, c'est à dire qu'elle est indépendante du taux de sulfonation : pour les 3 membranes préparées à partir de 25% en masse de H3 à des taux de sulfonation de 0,5 , 1,24 et  $1,95 \text{ H}^+\cdot\text{kg}^{-1}$ , leurs conductivités sont égales et supérieures à  $10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

D'autre part, la concentration en H3 n'a pas d'effet sur la conductivité car la conductivité de la membrane chargée à 25% en masse est équivalente à celle de la membrane chargée à 50% en masse de H3.

Ces résultats de conductivité, sur des membranes réalisées par coulée-évaporation, sont inférieurs à la conductivité du Nafion<sup>®</sup>, égale à 46 mS.cm<sup>-1</sup> et représentée par une ligne sur la figure 152. L'extrusion améliorant la dispersion des charges dans la membrane et donc l'homogénéité microscopique du matériau, la conductivité des membranes extrudées puis sulfonées sera sans doute améliorée.

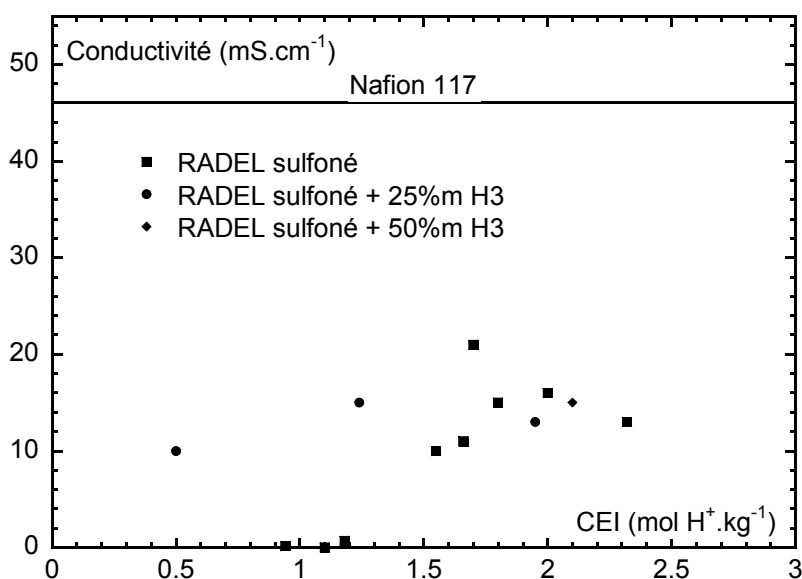


Figure 152 : Conductivités des membranes de RADEL sulfoné réalisé par coulage et de membranes obtenues à partir de RADEL + H3 coulées puis sulfonées

### IV.6 CONCLUSION

L'élaboration des mélanges de polysulfones commerciaux et de charge H3 est une opération difficile du fait des températures de mise en œuvre élevées et des viscosités importantes des polysulfones UDEL P3500 et RADEL R5000.

Nous avons vérifié que la charge n'avait pas d'effet sur la structure chimique des polymères commerciaux pour des concentrations jusqu'à 50% en volume. La conservation des masses molaires et des transitions vitreuses avant et après mise en forme montre que les propriétés de résistance mécanique à l'état solide des membranes chargées seront proches de celles des polymères commerciaux.

Les mélanges de polymères commerciaux et de charge H3 sont extrudables, la difficulté réside dans leurs températures de mise en forme élevées, 300°C pour l'UDEL et 360°C pour le RADEL.

Pour ces deux polymères commerciaux, la charge renforce légèrement la viscosité du polymère, le renfort est au maximum de 20% pour une concentration volumique de charge de 50%. Pour confirmer l'extrudabilité des polysulfones chargés, des films ont été extrudés au laboratoire à l'aide d'une filière plate.

Ces résultats constituent la phase préliminaire d'un travail qui consistera d'une part, à optimiser les conditions de préparation des mélanges, de façon à obtenir une dispersion homogène des charges dans le polysulfone, et d'autre part à éviter la présence des bulles dues à la charge, gênantes car elles fragilisent le matériau et pourraient ralentir la mobilité des protons.

Malgré ces difficultés, l'amélioration de la tenue mécanique des membranes chargées de H3 par rapport aux membranes non chargées a été montrée par le CEA dans le cadre de ce projet, en simulant les conditions de température et d'humidité d'une pile en fonctionnement. Les membranes, réalisées par coulée-évaporation, de polysulfone sulfoné acide à  $1,2 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$  et de polysulfone sulfoné acide chargé de 25% massique de H3 sont placées dans l'eau à  $70^\circ\text{C}$ . Leur résistance mécanique est évaluée par un test simple, qui consiste à plier la membrane, quand celle-ci se casse, la durée de vie maximale de la membrane est atteinte. Ainsi, l'incorporation de la charge H3 a pour effet de doubler la durée de vie de la membrane dans l'eau à  $70^\circ\text{C}$ : la membrane de polysulfone sulfoné acide résiste 3000 heures dans ces conditions, contre 6000 heures pour la membrane de polysulfone sulfoné acide chargée de H3. Cette tendance sera à confirmer avec les membranes extrudées, par des tests d'analyse mécanique dynamique pour quantifier le renfort apporté par la charge H3 aux membranes à l'état solide.

## **V. VOIE 2 : MÉLANGES TERNAIRES POLYMÈRES SULFONÉS + PLASTIFIANT + CHARGE**

---

Dans un premier paragraphe, la charge H3 est utilisée dans la deuxième voie d'élaboration des membranes, c'est à dire l'extrusion du polysulfone préalablement sulfoné. Ces premiers essais doivent démontrer la faisabilité de l'extrusion des polysulfones sulfonés plastifiés chargés de H3.

En fonctionnement dans la pile, la durée de vie des membranes de polysulfone sulfoné est inférieure à celle des membranes de Nafion® [1,3]. L'origine de cette défaillance peut être attribuée à une faiblesse mécanique. En effet, Baradie [1] observe que la membrane de polysulfone sulfoné chargée de H3, réalisée par coulée-évaporation est fissurée après les tests en pile H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. C'est pourquoi, dans un second paragraphe, nous voulons améliorer la tenue mécanique des membranes par l'ajout d'une charge de renfort.

### **V.1 AMELIORATION DE LA CONDUCTIVITE: CHARGE CONDUCTRICE H3**

#### V.1.1 Préparation des mélanges ternaires

La charge H3 sera ajoutée aux polymères sulfonés plastifiés mis au point dans l'étude du chapitre IV. Les premiers essais ont pour but de vérifier la compatibilité chimique des constituants du mélange. A température ambiante, le polymère sulfoné (broyé et tamisé à dimension inférieure à 300 µm) est additionné au plastifiant liquide et à la charge H3 dans un bécher. L'ensemble est introduit dans le mélangeur Rheomix, dont les rotors sont actionnés à 10 tr.min<sup>-1</sup> pendant l'introduction des composés puis la vitesse est augmentée. La température est choisie en fonction des températures de transition vitreuse mesurées pour les polymères sulfonés plastifiés, dans le chapitre IV. Après quelques minutes, nous observons l'aspect du mélange : s'il est jaunâtre, les composants sont compatibles et le mélange est poursuivi pendant 15 min au total, si le mélange a noirci, il y a eu dégradation.

#### **a) Préparation d'un mélange ternaire à base de polymère sulfoné acide**

Nous avons montré que le polymère sulfoné sous forme acide peut être plastifié par le polyéthylène glycol, l'imidazole, et la tétraéthylsulfamide. Nous avons choisi d'utiliser préférentiellement la tétraéthylsulfamide (TESA), dont nous sommes certains de la stabilité chimique avec la forme acide du polysulfone sulfoné. En effet, le couple polymère sulfoné sous forme acide et polyéthylène glycol se dégrade à température supérieure à 200°C selon le CEA (partie III.1.1 du chapitre IV). Quant à l'imidazole, s'il plastifie efficacement la forme acide, les tests électrochimiques doivent être optimisés, (partie III.1.4 du chapitre IV), c'est pourquoi nous ne l'avons pas utilisé dans la suite de l'étude.



Le tableau 22 résume les principales conditions de préparation du mélange.

Polymère	Plastifiant (%volumique)	Taux de H3 (%volumique)	Température (°C)	Remarque	Aspect mélange
UDEL sulfoné acide	30% TESA	10%	100°C	Echauffement → 120°C	Jaunâtre homogène

*Tableau 22: Concentration des différents constituants du mélange, conditions de préparation et résultats*

Le mélange de UDEL sulfoné acide plastifié par 30% en volume de TESA et de 10% en volume de H3 par rapport au volume du polymère est préparé au Rheomix à 100°C et 80 tr.min<sup>-1</sup>. Dans ces conditions, nous remarquons un léger échauffement puisque la température atteint 120°C. Le produit récupéré est jaunâtre et d'aspect brillant. A l'œil nu, le mélange paraît homogène.

### **b) Préparation des mélanges ternaires à base de polymère sulfoné sodé**

La forme sodée du polymère sulfoné est a priori la plus facile à utiliser puisque c'est celle qui a posé le moins de problème de compatibilité chimique avec les plastifiants. Nous avons vu dans le chapitre IV que la forme sodée était plastifiée par le polyéthylène glycol, le polyol, et le sorbitol. La charge acide H3 a été ajoutée à ces couples de polysulfone sulfoné et de plastifiants. Dans le tableau 23, les conditions de préparation des 3 mélanges sont résumées.

Polymère	Plastifiant (%volumique)	Taux de H3 (%volumique)	Température (°C)	Remarque	Aspect mélange
UDEL sulfoné sodé	40% PEG	10%	120		Jaunâtre brillant homogène
UDEL sulfoné sodé	10% sorbitol	10%	190	Dégradation, odeur désagréable	noir friable
UDEL sulfoné sodé	5% polyol	10%	160	Dégradation, odeur désagréable	noir

*Tableau 23: Concentration des différents constituants des mélanges, conditions de préparation et résultats*

Le mélange de polysulfone sodé plastifié par le polyéthylène glycol et chargé de 10% de H3 est effectué à 140°C. Le mélange récupéré est jaunâtre et d'aspect brillant. Il a la propriété de former spontanément des films quand on l'étire, comme les polysulfones commerciaux. L'observation de cet échantillon par microscopie électronique à balayage est représentée sur la figure 153.

Les charges de H3 qui apparaissent en blanc sur la figure semblent dispersées de manière homogène dans la matrice polymère, en noir. Les tailles des amas sont au maximum de 30µm.

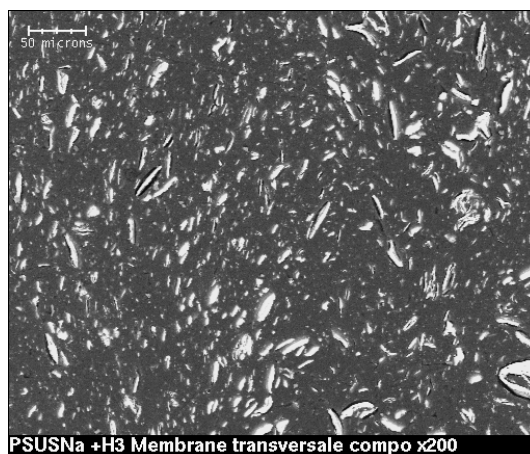


Figure 153: Mélange de PSUSNa + 40% vol. PEG + 10% vol. H3 réalisé à 140°C, à 100 s<sup>-1</sup>, vu au MEB x 500

Avec le sorbitol et le polyol, la dégradation est immédiate, les mélanges sont noirs et dégagent une odeur désagréable. Pour identifier la réaction chimique en cause, nous mettons en contact le polymère sodé avec H3 à 190°C, il ne se passe rien. Par contre quand le sorbitol est mis en contact avec H3 à 190°C, le noircissement est rapide. Il correspond à la déshydratation du sorbitol induite par l'acidité de la charge. De même, quand le polyol est en contact avec H3, la dégradation est rapide, là aussi elle correspond à la déshydratation acido-catalysée du polyol.

La réaction mise en jeu est schématisée sur la figure 154 :

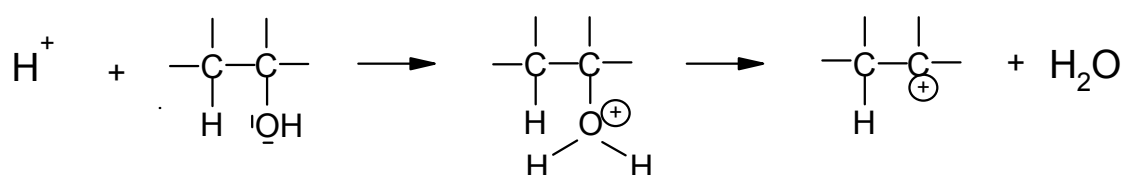


Figure 154 : Mécanisme de la déshydratation de la fonction alcool par l'acidité de la charge H3

Le proton réagit avec la fonction alcool pour former un oxonium qui conduira à un carbocation. Celui-ci se réarrangera dans sa configuration la plus stable.

### c) Stabilité chimique de H3 dans les mélanges ternaires

Les mélanges à base de polysulfone UDEL sulfoné sous forme acide ne posent pas de problème de compatibilité avec la charge H3 acide. Par contre, pour la forme sulfonée basique, il faut s'assurer que les protons de H3 n'ont pas été échangés par les ions sodium du polymère. Dans le cas contraire, le mélange constitué initialement de polymère sodé, de plastifiant et de H3, sera constitué après échange, de polymère sulfoné sous forme acide, de plastifiant et de Na3, qui n'est pas un conducteur protonique mais un conducteur des ions sodium. La mobilité des ions sodium est 7 fois inférieure à celle des protons, 50 contre environ 350 cm<sup>2</sup>.Ω<sup>-1</sup>.mol eq<sup>-1</sup>, extrapolée à dilution infinie [15]. En résultat, l'ajout de la charge n'aura pas d'effet positif direct sur la conductivité protonique. Par contre, Na3 pourrait contribuer à l'humidification de la membrane.

Pour s'assurer que les protons de H3 n'ont pas été échangés par les ions sodium, il faudra comparer les diagrammes de diffraction X d'un extrudat de polymère sulfoné sodé plastifié chargé de H3 et d'un extrudat de polymère sulfoné sodé plastifié chargé de Na3. Ce travail est en cours à l'Institut des Matériaux de Nantes.

### V.1.2 Effet de la charge sur les propriétés en écoulement

L'échantillon de polysulfone sulfoné acide plastifié par 30% volumique de TESA et 10% volumique de H3 est étudié en rhéométrie rotative, qui permet la détermination du comportement en écoulement à gradient de cisaillement faible compris entre  $10^{-2}$  et  $10^2 \text{ s}^{-1}$ .

La figure 155 représente les courbes de viscosité des mélanges plastifiés chargés et non chargés. Il s'agit du polymère sulfoné sous forme acide, plastifié par 30% en volume de tétraéthylsulfamide, à  $160^\circ\text{C}$  et du même mélange chargé par 10% en volume de H3. La charge a un effet de renfort égal à 30% par rapport au mélange non chargé. Les mesures suivent approximativement le comportement prévu par la loi d'Einstein. Cette étude prouve que l'ajout de la charge ne modifie pas les paramètres de mise en forme par rapport au mélange non chargé. Cependant des mesures rhéométriques à cisaillement supérieur à  $100 \text{ s}^{-1}$  permettront de vérifier la stabilité de l'écoulement est de conclure sur l'extrudabilité des mélanges plastifiés chargés.

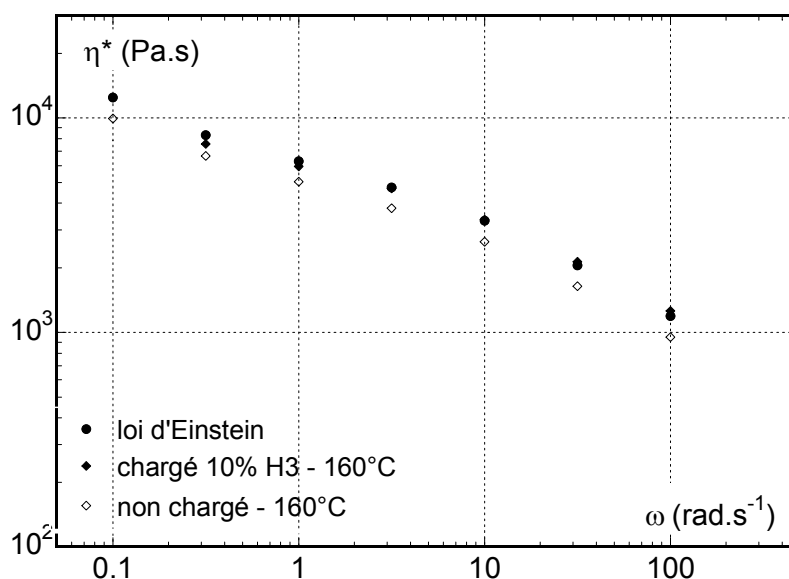


Figure 155 : Courbes de viscosité du mélange polymère sulfoné acide + 30% en volume de TESA obtenues par rhéométrie rotative, comparaison à la viscosité du même mélange chargé de 10% de H3 en volume par rapport au polymère

### V.1.3 Conclusion

Ces essais préliminaires ont montré que la réalisation des mélanges ternaires de polymère sulfoné plastifiés et chargés par l'acide phosphoantimonique étaient réalisables.

L'acidité de la charge H3 pouvant dégrader les plastifiants, une sélection des plastifiants chimiquement compatibles avec H3 a dû être effectuée pour chaque type de polymère sulfoné, acide ou sodé.

Un mélange a été réalisé avec chaque type de polymère sulfoné : le mélange de polymère UDEL sulfoné sous forme acide, plastifié par le tétraéthylsulfamide et chargé, et le mélange de polymère UDEL sulfoné sous forme sodée, plastifié par le polyéthylène glycol et chargé. Visuellement, ces mélanges sont compatibles, l'homogénéité de la dispersion des charges a été vérifiée par microscopie électronique à balayage. Concernant la stabilité de H3 dans le mélange de polysulfone sulfoné sous forme sodée, des études de diffraction de rayons X sont en cours pour vérifier que les protons de H3 ne soient pas échangés par  $\text{Na}^+$ .

Les premiers essais rhéométriques montrent que l'ajout de charge induit peu d'effet de renfort sur ces polymères plastifiés, cette tendance sera à confirmer par la réalisation de nouveaux mélanges à différents taux de charges et leur étude rhéométrique.

Les mesures électrochimiques des films extrudés à partir de ces mélanges de polysulfones sulfonés, acide et sodé, plastifiés et chargés de H3 devraient égaler les résultats obtenus avec le Nafion<sup>®</sup>.

### V.2 AMELIORATION DE LA TENUE MECANIQUE: CHARGES DE RENFORT

Une des possibilités pour augmenter les performances électrochimiques de la pile à combustible consiste à réduire l'épaisseur de la membrane électrolyte. Cependant, les propriétés de tenue mécanique de la membrane doivent rester suffisantes pour assurer sa durabilité en fonctionnement dans la pile. Dans cette optique, nous avons envisagé d'ajouter une charge de renfort au polymère sulfoné, pour améliorer la tenue mécanique des membranes et ainsi pouvoir réduire les épaisseurs des membranes.

Cette partie a pour objectif de quantifier l'effet de renfort apporté par les charges sur la viscosité des polysulfones sulfonés plastifiés, de valider l'extrusion des polysulfones sulfonés plastifiés renforcés et enfin, de sélectionner une charge de renfort parmi plusieurs testées.

Le mélange de référence sera le polysulfone sulfoné sodé plastifié par 40% de PEG. Avec ce mélange, les conditions de préparation sont "confortables", c'est à dire que la transition vitreuse est suffisamment faible par rapport à la température de dégradation du polymère, et donc, la fenêtre de processabilité est large, le mélangeage est possible vers 120°C.

#### V.2.1 Présentation des charges de renfort

Un renfort est un produit ni soluble, ni miscible, qui ajouté à un polymère, permet d'améliorer ses propriétés mécaniques. Les renforts sont classifiés selon leur nature chimique et leur géométrie au travers du facteur de forme, c'est à dire le rapport de la plus grande sur la plus petite dimension. Nous utiliserons des renforts de type fibrillaire, dont la longueur est inférieure à 1 cm. Les fibres doivent être longues pour renforcer le polymère mais suffisamment courtes pour pouvoir être

extrudées en même temps que le polymère [16]. Quatre types de charges de natures différentes ont été retenus, sur des critères de résistance en traction: des fibres d'alumine, de carbone, de verre et des bourres de kevlar.

### a) Les fibres d'alumine

Ces fibres nanométriques sont produites à l'aide d'un procédé d'électro-explosion de fils (Electro-Explosion of Wire ou EEW). Ce procédé, développé dans les années 80 permet de désintégrer en fines particules un métal chauffé électriquement, en provoquant un arc électrique. L'arc électrique est le plus souvent déclenché dans un liquide comme de l'eau, afin de pouvoir récupérer par centrifugation les particules de métal détachées. La principale qualité de ces fibres est leur résistance mécanique, due à la fois à leur composition, mais aussi à leur structure et à leur taille. Selon le fournisseur, la taille des fibres est comprise entre 100 et 200 nanomètres de longueur, pour un diamètre de 2 à 4 nanomètres. Ces dimensions sont nettement inférieures à celles des fibres de verre, de carbone et de kevlar utilisées également pour cette étude. L'intérêt de cette faible taille est de faciliter la dispersion des fibres dans la matrice polymère [17]. La figure 156 présente un cliché obtenu au microscope électronique à balayage des charges d'alumine avant le mélangeage. Les charges se présentent sous forme d'agglomérats de formes diverses et de dimension maximale 100 µm.

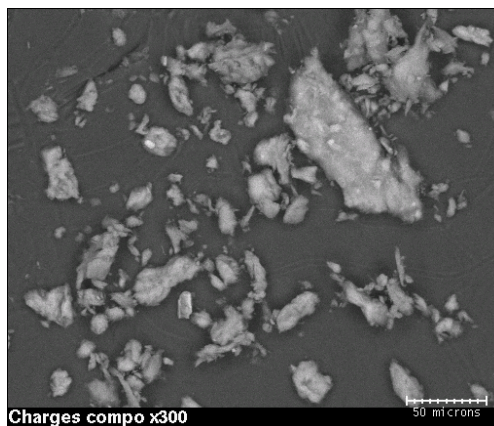


Figure 156: Photographie MEB des charges d'alumine

### b) Les fibres de carbone

Les fibres de carbone utilisées sont fabriquées par la firme SOFICAR. Elles sont produites par le traitement d'un précurseur/fibre acrylique, le polyacrylonitrile, dans des fours d'oxydation à l'air, à une température de 250°C environ. Cette oxydation permet de transformer le polyacrylonitrile blanc et fusible en un produit noir et infusible, tout en conservant sa structure filamentaire. Ces fibres oxydées sont ensuite carbonisées à 1500°C, puis éventuellement graphitisées à 2500°C. Dans tous les cas, ces traitements thermiques sont suivis de traitements de surface (légère oxydation superficielle), de lavage et d'ensimage avec séchage. Les fibres sont ensuite bobinées.

Les principales caractéristiques des fibres de carbone sont une grande résistance et un haut module d'élasticité en traction, une bonne résistance à la fatigue, à la déformation et à l'usure. La

densité vaut 1,8. Les fibres utilisées sont d'un diamètre d'environ 6 microns. Leur longueur est de 1 centimètre. L'utilisation de fibres de carbone pour renforcer les polymères est courante, et permet d'espérer un bon renfort de notre polysulfone.

### c) Les fibres de verre

Les fibres de verre utilisées sont fabriquées par la société Saint-Gobain Vetrotex. Le verre qui compose nos fibres est connu sous le nom industriel E-glass. C'est un verre classique, à forte teneur en silice, de 52 à 62%.

Le diamètre des fibres utilisées est d'environ 10 microns. Leur longueur est d'environ 7 mm. Les caractéristiques mécaniques des fibres de verre sont une bonne résistance à la traction, ainsi qu'à la flexion. Ces caractéristiques sont cependant inférieures à celles des fibres de carbone. Les fibres de verre sont pourtant largement utilisées, du fait de leur coût inférieur à celui des fibres de carbone.

### d) Les bourres de kevlar

Le kevlar est un polyaramide totalement aromatique, fabriqué par la société Du Pont de Nemours. Sa structure peut être décrite comme celle d'un polyamide. Il est fabriqué par filage, et possède une grande résistivité mécanique et thermique. Il est infusible, et beaucoup plus résistant que les fibres textiles classiques. Ces propriétés sont dues à son squelette aromatique très régulier, présenté sur la figure 157.

Les fibres utilisées sont des bourres de kevlar fournies par la société Wrigley. Leur longueur n'est pas contrôlée de façon précise. Les fibres sont simplement séparées par tamisage, à dimension inférieure à 2000  $\mu\text{m}$ .

### V.2.2 Mélanges préparés

Quatre mélanges à base de polysulfone sulfoné à 1,2 mol  $\text{Na}^+.\text{kg}^{-1}$  plastifié par 40% de polyéthylène glycol ont été préparés avec les différentes charges de renfort présentées précédemment. Le tableau 24 présente les concentrations en charge dans les mélanges et les conditions de préparation.

Tous les mélanges contiennent 20% en masse de charge de renfort, ce qui représente une concentration volumique comprise entre 11 et 15%, le détail du calcul est présenté en annexe 12.

Les viscosités des mélanges semblent faibles: après l'arrêt des rotors, les mélanges restent souples quand la température diminue, permettant de récupérer les produits facilement.

En revanche, un échauffement des échantillons a été observé. En effet, au cours du mélangeage, l'augmentation de viscosité du mélange, les frottements du matériau sur la paroi du mélangeur, et également des fibres les unes contre les autres à l'intérieur du mélange a provoqué un échauffement par dissipation thermique. Cet échauffement est de 10°C pour les fibres de verre, de

carbone et d'alumine, ce qui est négligeable pour ce type de matériau. Par contre, pour les fibres de kevlar, la température du mélange atteint 160°C, même en régulant la température du Rheomix. La dissipation thermique par frottement était probablement plus importante à cause de la présentation de ces fibres sous forme de bourres, donc fortement enchevêtrées les unes avec les autres. Or, à 160°C, le plastifiant peut commencer à s'évaporer. Il en résulte une diminution de la quantité de polyéthylène glycol contenue dans les mélanges chargés en fibres de kevlar, qui n'est donc pas connue avec certitude, et les résultats pourront en être affectés.

Charge introduite	Taux de charge (% volumique)	Taux de charge (% massique)	Température de mélange (°C)	Remarques
Fibres d'alumine	15%	20%	120	Faible échauffement (+10°C)
Fibres de carbone	11%	20%	120	Faible échauffement (+10°C)
Fibres de verre	15%	20%	120	Faible échauffement (+10°C)
Fibres de kevlar 1000 et 2000	11%	20%	120	Fort échauffement (+40°C) – risque d'évaporation du PEG

Tableau 24: Concentration des différents constituants des mélanges, conditions de préparation et résultats

### V.2.3 Observation des mélanges et des films extrudés

#### **a) Contrôle de l'homogénéité des mélanges**

L'objectif de ces observations est de vérifier la répartition des charges dans la matrice polymère, et également de mesurer la taille des fibres dans les mélanges. Les mélanges sont observés après leur sortie du mélangeur sans mise en forme.

Les figures 157 et 158 présentent des clichés du mélange de polysulfone sulfoné sodé plastifié par le polyéthylène glycol chargé de fibres d'alumine. Sur la figure 157 les charges d'alumine sont réparties de façon homogène dans la matrice polymère. Il n'y a pas de zone pauvre en charge ou de zone très concentrées. En revanche, on peut être étonné par la taille des charges d'alumine. En effet, les charges introduites sont en théorie des fibres nanométriques de 100 à 200 nm de longueur. Or, des particules aussi petites ne devraient normalement pas être visibles au grossissement x30. Les particules d'alumine se sont donc agglomérées. Les tailles des agglomérats peuvent être quantifiées sur la figure 158, où l'on voit un agglomérat de 20 microns de diamètre. Les particules d'alumine, très fines, sont sensibles aux forces électrostatiques, qui font se coller les particules entre elles.

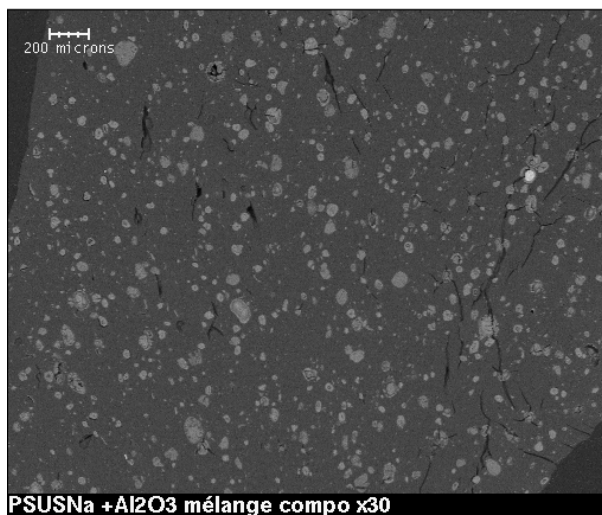


Figure 157: Photographie MEB du mélange de PSUS sodé, plastifié par 40% de PEG+15% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grossissement x30

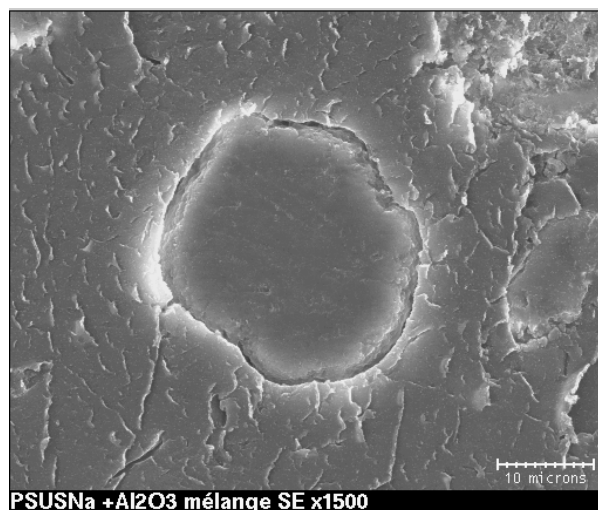


Figure 158: Photographie MEB du mélange de PSUS sodé, plastifié par 40% de PEG+15% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grossissement x1500, mode topographique

Quant aux fibres de carbone, la figure 159 montre qu'elles sont bien dispersées à travers la matrice polymère. Il n'y a aucun agglomérat, et les fibres semblent bien détachées les unes des autres. Cependant, on note une diminution de la longueur des fibres. Initialement de 1 cm, les fibres mesurent 100 à 200 microns après mélangeage. Leur taille a été divisée par 5. Cela peut provenir des forces de cisaillement dans la chambre du mélangeur. Le renfort apporté par les charges étant proportionnel à leur nature chimique, mais aussi à leur facteur de forme [16], nous avons donc intérêt à conserver leur longueur afin d'obtenir un renfort des propriétés mécaniques des membranes.

Il serait envisageable de diminuer la durée du mélangeage, pour peut être limiter la diminution de taille des fibres sans modifier leur dispersion dans le polymère.

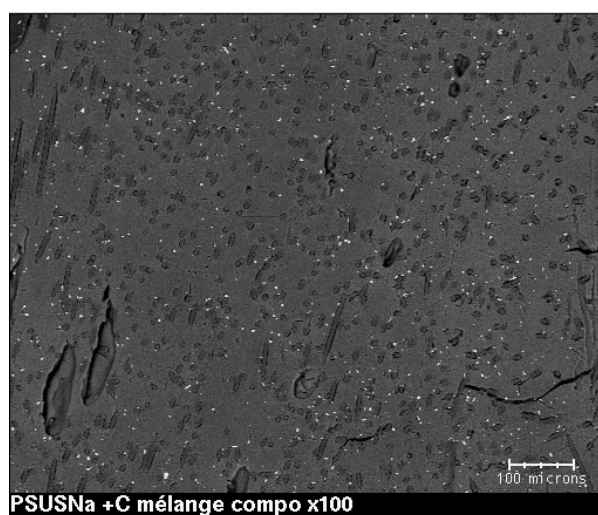


Figure 159: Photographie MEB du mélange de PSUSNa + 40% de PEG + 11% de fibres de carbone, grossissement x100

Les photographies obtenues au microscope électronique à balayage pour les mélanges de polysulfone sulfoné plastifié chargé de fibres de verre et de fibres de kevlar sont présentées en annexe 13. Les éléments suivants sont tirés des observations:



Dans le mélange, la répartition des fibres de verre est homogène. La longueur des fibres est également réduite par le cisaillement lors du mélangeage, d'un facteur 7.

La dispersion des fibres de kevlar dans la matrice polymère est homogène, les fibres ne s'agglomèrent pas. Leur taille initiale étant polydisperse et non connue de manière précise, elle n'a pu être comparée aux tailles des fibres après mélangeage.

### b) Observation des films extrudés

Les mélanges sont ensuite extrudés sous forme de film, à l'aide d'une filière plate, de 0.8 mm d'épaisseur, de 16 mm de large en sortie et de longueur 5 mm. L'extrusion est réalisée à 140°C, au cisaillement de 0,8 s<sup>-1</sup>, de manière à limiter les défauts d'extrusion.

Les films extrudés sont observés au microscope électronique à balayage. Pour vérifier leur homogénéité, la présence de bulles ou de fissures, ainsi que l'orientation des fibres, les films sont observés en surface et en coupe transversale.

Les figures 160 et 161 présentent les clichés obtenus au microscope électronique à balayage d'un film de polysulfone sulfoné sodé plastifié par le polyéthylène glycol et chargé de fibres de carbone. On peut remarquer que la dispersion des fibres de carbone dans la membrane est homogène. Les fibres ne sont pas agglomérées entre elles, et il n'y a pas d'accumulation de fibres sur les bords ou au centre de la membrane.



Figure 160: Photographie MEB du film extrudé de PSUS sodé, plastifié par 40% de PEG+11% de fibres de carbone, en surface, grossissement x200

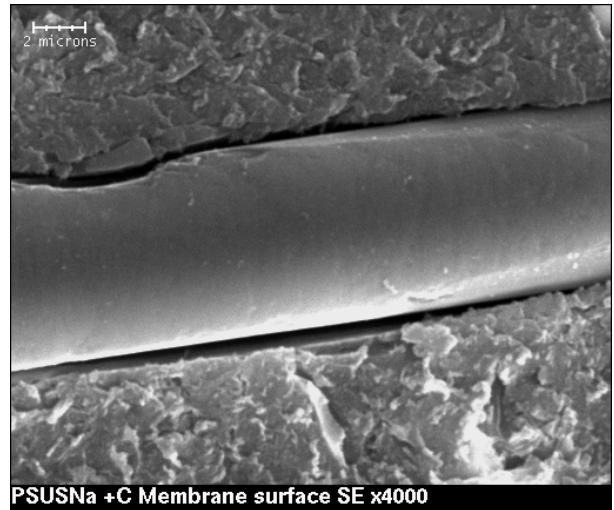


Figure 161: Photographie MEB d'une fibre de carbone dans le film extrudé de PSUS sodé, plastifié par 40% de PEG+11% de fibres de carbone, en surface, grossissement x4000

On voit par ailleurs un retrait important de la matrice polymère autour des charges, pour toutes les fibres. Sur la figure 161, le retrait mesuré pour une fibre de carbone est de 1 micron. Le retrait le plus important est mesuré autour des fibres de verre, il est de 2 microns. Ce retrait a des conséquences sur les propriétés mécaniques de la membrane car le renfort risque d'être réduit.

Cependant le retrait pourra être éliminé en utilisant un ensimage autour des charges, autrement dit un compatibilisant, qui favorise l'adhésion de la charge à la matrice polysulfone.

Enfin, l'orientation des fibres de carbone dans le sens de l'extrusion est visible sur la figure 160. Ce phénomène a été également observé pour les fibres de verre, de carbone et de kevlar, dont les clichés sont présentés en annexe 13. Les membranes seront donc renforcées dans une direction privilégiée. Mais le renfort risque d'être moindre dans les autres directions de sollicitation. Des tests mécaniques sur la membrane permettraient de déterminer quelle direction est la plus renforcée, et ainsi, de déterminer si le renfort apporté de façon uniforme à la membrane est suffisant pour augmenter sa durabilité en fonctionnement dans une pile à combustible.

V.2.4 Effet des charges sur les propriétés en écoulement

Les mélanges de polysulfones sulfonés sodés plastifiés par 40% de PEG et renforcés sont étudiés par rhéométrie rotative et capillaire. La première permet des mesures des gradients de cisaillement faibles, compris entre  $10^{-2}$  et  $10^2 \text{ s}^{-1}$ , la seconde permet d'obtenir des gradients supérieurs à  $10^2 \text{ s}^{-1}$  et de manière générale jusqu'à  $10^5 \text{ s}^{-1}$ , gradients représentatifs des conditions d'extrusion. L'utilisation de la méthode de la superposition temps température a permis d'obtenir le comportement rhéométrique des mélanges sur 5 décades de cisaillement. Les mesures réalisées avec les deux types de rhéomètres sont comparables, ce qui confirme la cohérence des résultats.

Nous présentons d'abord les courbes rhéométriques de l'échantillon non chargé, qui sert de référence pour quantifier le renfort apporté par les charges. La figure 162 présente les courbes de viscosité du polysulfone sulfoné acide plastifié par 40% de polyéthylène glycol. On remarque le caractère rhéofluidifiant du mélange.

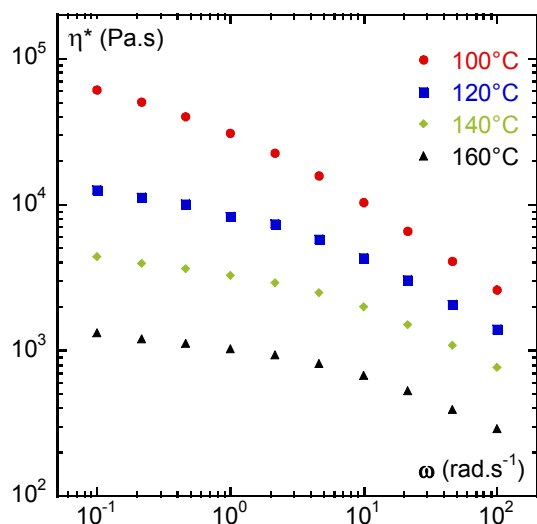


Figure 162: Viscosité complexe du polysulfone UDEL sulfoné sodé plastifié par 40% de polyéthylène glycol en fonction de la fréquence

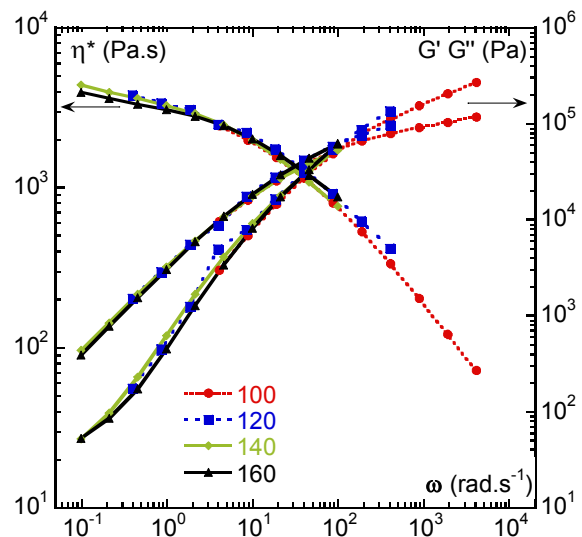


Figure 163: Superposition temps température des courbes à 100, 120, 140 et 160°C ; pour le polysulfone UDEL sulfoné sodé plastifié par 40% de polyéthylène glycol, Tréférence = 140°C

La superposition temps température présentée sur la figure 163 à la température de 140°C fonctionne bien, et montre qu'on atteint une viscosité de  $4 \cdot 10^3$  Pa.s pour une fréquence de  $10^{-1}$  rad.s<sup>-1</sup> à 140°C. Cette valeur nous servira de référence pour comparer les différents échantillons.

La loi d'Einstein [12] prévoit l'augmentation de viscosité liée à l'introduction de particules sphériques en suspension dans un fluide incompressible et newtonien, selon la relation suivante:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\Phi$$

$\phi$  est la fraction volumique des charges dans la matrice polymère.

Un mélange contenant 40% volumique de polyéthylène glycol et 20% massique de charges aura une fraction volumique de charge  $\Phi$  comprise entre 11 et 15%. Cette gamme de concentration est comprise dans le domaine de validité de la loi d'Einstein valable entre 0 et 30%. La courbe qu'on obtiendrait si le système de polysulfone sulfoné plastifié et de charge répondait à la loi d'Einstein a donc été tracée, sur la figure 164. La courbe correspond au mélange contenant 15% volumique de charges sphériques et rigides de densité 1,2, densité des charges d'alumine. On constate que le renfort prédit par la loi d'Einstein est assez faible, d'un facteur 1.4 environ. Le facteur de renfort qu'on obtiendrait avec des particules de densité 1,8 comme les fibres de carbone, serait de 1.3. Nous verrons dans la suite que l'ajout de charges a provoqué des renforts bien plus importants dans nos échantillons.

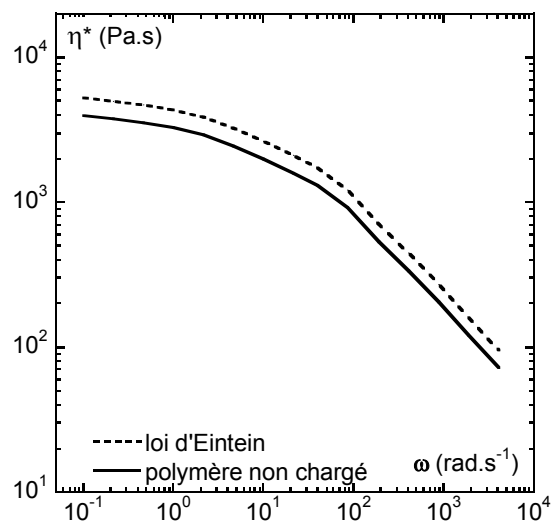


Figure 164: Courbe de viscosité prévue par la loi d'Einstein pour des sphères de densité 1,2, comparaison PSUSNa + 40% de PEG non chargé

La figure 165 présente les courbes de viscosité du mélange de polysulfone sulfoné plastifié par 40% de polyéthylène glycol et chargé par 15% volumique de fibres d'alumine. Les valeurs de viscosité mesurées pour  $10^{-1}$  rad.s<sup>-1</sup> sont proches des valeurs de la courbe de référence, c'est à dire du polymère non chargé. En effet, seule la courbe mesurée à 160°C montre une viscosité 3 fois supérieure à celle du mélange témoin,  $3 \cdot 10^3$  Pa.s pour le mélange chargé contre  $10^3$  pour la

référence à la même température. Les valeurs mesurées à 100, 120 et 140°C sont elles équivalentes à celles du mélange non chargé.

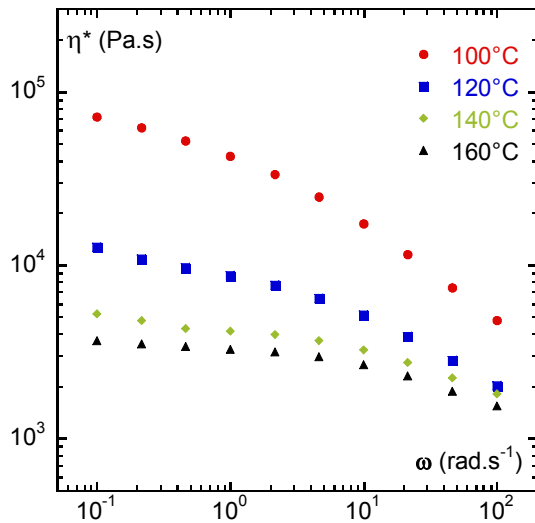


Figure 165: Viscosité complexe du polysulfone UDEL sulfoné sodé plastifié par 40% de polyéthylène glycol, chargé de 15% de fibres d'alumine, en fonction de la fréquence

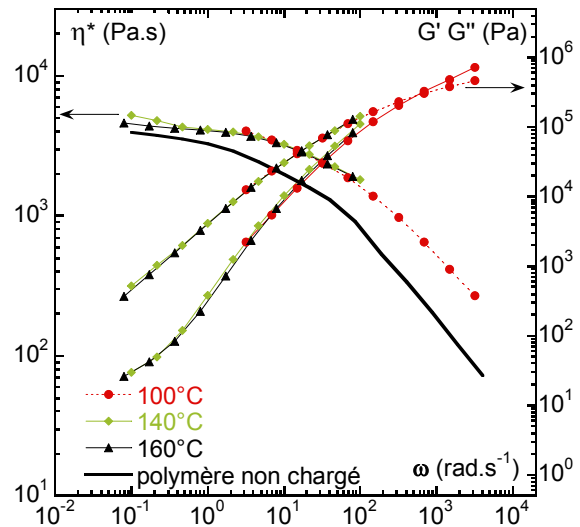


Figure 166: Superposition temps température des courbes à 100, 140 et 160°C; pour le PSUSNa + 40% de PEG + 15% fibres d'alumine, Tréf. = 140°C, mélange non chargé à 140°C

La figure 166 présente la superposition temps-température des courbes de viscosité de la figure 167 à la température de référence de 140°C. La courbe maîtresse obtenue est supérieure à la courbe obtenue sans charge.

Pour les fréquences les plus basses, on observe un renfort de l'ordre de 30%, c'est à dire ce que prévoit la loi d'Einstein pour des particules sphériques. La viscosité est égale à  $5 \cdot 10^3$  Pa.s pour une fréquence de  $10^{-1}$  rad.s<sup>-1</sup> à 140°C. La valeur pour la courbe du polysulfone sulfoné non chargé est de  $4 \cdot 10^3$  Pa.s. En revanche, pour les fréquences plus élevées, le renfort est plus important, d'ordre 3. A  $10^3$  rad.s<sup>-1</sup>, la valeur de la viscosité du mélange chargé en alumine est de  $6 \cdot 10^2$  Pa.s, contre  $2 \cdot 10^2$  pour le polymère non chargé. Le renfort n'est pas constant sur toute la gamme de fréquence de sollicitation de l'échantillon, ce qui peut s'expliquer par un changement de géométrie des charges quand le cisaillement augmente. En effet, pour des fréquences de sollicitation faibles, les charges sont plutôt sphériques, ce que nous montrent les observations au microscope électronique et également le fait que la loi d'Einstein est vérifiée. Par contre, pour les cisaillement forts, on peut penser que les agrégats se déforment et la forme des charges devient plutôt longitudinale, ce qui devra être vérifié par des observations au microscope électronique à balayage. Le renfort est alors plus élevé car les charges occupent plus d'espace dans la matrice polymère.

Étudions maintenant le renfort apporté par 11% de fibres de carbone à la matrice de polysulfone sulfoné sodé plastifié par 40% de polyéthylène glycol. La figure 167 présente les courbes de viscosité à 100, 140 et 160°C. Les valeurs de viscosité sont supérieures à celles de l'échantillon de référence. On mesure en effet une viscosité de  $1.5 \cdot 10^4$  Pa.s à 140°C pour une fréquence de  $10^{-1}$

rad.s<sup>-1</sup>, contre 5.10<sup>3</sup> Pa.s dans les mêmes conditions sur l'échantillon de référence, soit un renfort d'un facteur 2. Ce résultat se retrouve pour la courbe à 160°C, avec des valeurs de viscosité 6 fois plus importantes, c'est à dire 6.10<sup>3</sup> Pa.s pour le mélange chargé, comparé à 10<sup>3</sup> Pa.s pour le mélange de référence, pour une fréquence de 10<sup>-1</sup> rad.s<sup>-1</sup>. Ce renfort se remarque également pour les hautes fréquences. Les valeurs de viscosité mesurées à la fréquence de 10<sup>2</sup> rad.s<sup>-1</sup> sont également plus élevées dans le cas de l'échantillon chargé. On mesure 10<sup>4</sup> Pa.s à 100°C pour le mélange chargé, contre 3.10<sup>3</sup> Pa.s pour le mélange non chargé. A 160°C, la viscosité mesurée sur notre échantillon est de 2.10<sup>3</sup> Pa.s à 10<sup>2</sup> rad.s<sup>-1</sup> contre 3.10<sup>2</sup> Pa.s pour l'échantillon non chargé dans les mêmes conditions.

La superposition temps température présentée sur la figure 168 fonctionne. De plus, les mesures de viscosité réalisées par rhéométrie capillaire sont superposables à celles de rhéométrie rotative. On peut lire sur cette figure que la viscosité de l'échantillon chargé en fibres de carbone vaut 10<sup>4</sup> Pa.s à 140°C pour 10<sup>-1</sup> rad.s<sup>-1</sup>. La valeur trouvée précédemment pour l'échantillon non chargé était de 4.10<sup>3</sup> Pa.s dans les mêmes conditions. Il y a donc une augmentation de la viscosité d'un facteur 2 entre l'échantillon non chargé et l'échantillon renforcé par des fibres de carbone.

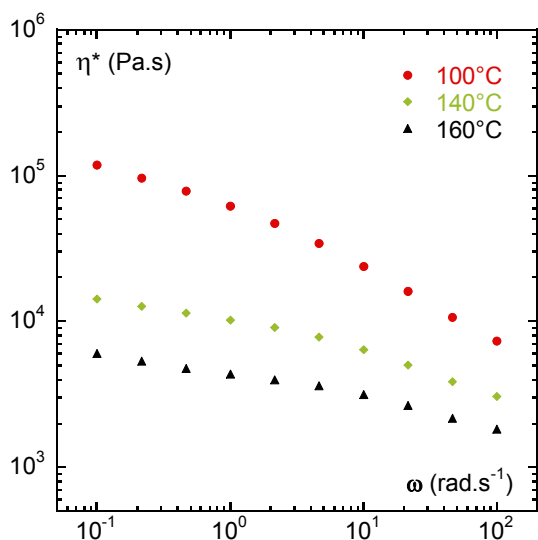


Figure 167: Viscosité complexe du polysulfone UDEL sulfoné sodé plastifié par 40% de polyéthylène glycol, chargé de 11% de fibres de carbone, en fonction de la fréquence

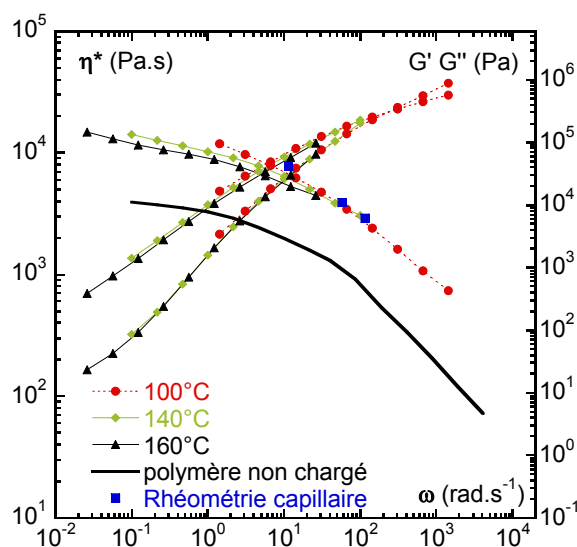


Figure 168: Superposition temps température des courbes à 100, 140 et 160°C; pour le PSUSNa + 40% PEG + 11% de fibres de carbone, Tréférence = 140°C, mesures de rhéométrie capillaire à 140°C, comparaison au mélange non chargé à 140°C

On peut également comparer les valeurs de viscosité pour des fréquences plus élevées: on voit que la viscosité de l'échantillon chargé en fibres de carbone est de 10<sup>3</sup> Pa.s pour une fréquence de 10<sup>3</sup> rad.s<sup>-1</sup>, à 140°C. La valeur trouvée pour l'échantillon non chargé dans les mêmes conditions était de 2.10<sup>2</sup> Pa.s soit un renfort de facteur 5.

L'adjonction des fibres de carbone a donc bien provoqué une augmentation conséquente de la viscosité de notre échantillon. Ce renfort s'observe dans toute la gamme de fréquence testée. Le renfort théorique calculé à l'aide de la loi d'Einstein serait d'un facteur 1.3. Le renfort occasionné par les fibres de carbone est très supérieur à celui-ci. Le facteur géométrique de l'échantillon joue donc un rôle important dans la valeur du renfort obtenu.

Les résultats de l'étude rhéométrique des mélanges de polysulfone sulfoné sodé plastifié par 40% de polyéthylène glycol et chargé de 15% de fibres de verre et de 11% de fibres de kevlar sont présentés en annexe 14.

- En résumé, l'utilisation de fibres de verre dans notre mélange a induit un renfort de facteur 4 dans notre échantillon. Cette valeur est comparable à celle obtenue par l'adjonction de fibres de carbone.
- Lors de la préparation du mélange de polysulfone sulfoné sodé plastifié par 40% de polyéthylène glycol et chargé de 11% de fibres de kevlar, nous avons noté un échauffement très important, de plusieurs dizaines de degrés. On peut donc penser qu'une partie du plastifiant s'est évaporé. Le mélange testé contiendrait donc moins de 40% de polyéthylène glycol, ce qui provoque une très forte augmentation de la viscosité de l'échantillon. Les valeurs de viscosité mesurées sont en effet 10 à 100 fois plus élevées que celles mesurées avec l'échantillon de référence non chargé. Pour confirmer ce renfort important, il faudrait d'une part contrôler la phase de mélange, en optimisant le temps de mélange et en maîtrisant la température. L'objectif serait dans ce cas de limiter, voire d'éliminer, l'échauffement important que nous avons constaté.

Il faudrait d'autre part être en mesure de doser la quantité de plastifiant dans l'échantillon en sortie de mélangeur, pour quantifier le renfort par rapport à un échantillon avec le même taux de plastifiant.

Pour confirmer la faisabilité de l'extrusion des polysulfones sulfonés plastifiés renforcés, des films ont été réalisés au laboratoire à l'aide d'une filière plate de 0.8 mm d'épaisseur, de 10 mm de large en sortie et de longueur 5 mm. L'extrusion est réalisée à 140°C, à la vitesse de 0.1 mm.s<sup>-1</sup>. Les films sont tous souples. Les films extrudés chargés de kevlar ont une surface rugueuse et irrégulière, ce qui peut s'expliquer par la viscosité plus élevée de ce mélange, le plastifiant s'étant évaporé pendant la phase de mélangeage.

Les films extrudés sont placés dans l'eau acidifiée par de l'acide chlorhydrique à la concentration 0,5 mol.l<sup>-1</sup> pendant 24 heures à température ambiante. On mesure ensuite leur conductivité selon le protocole décrit dans le chapitre II.

V.2.5 Bilan de l'incorporation des charges de renfort

- **Effet des charges sur la viscosité**

L'ajout de charges a permis de renforcer le polysulfone sulfoné sodé et plastifié. Ce résultat était prévisible, car l'ajout de charges dans un polymère augmente théoriquement sa viscosité. Cependant, les différences de renfort entre les mélanges préparés montrent l'influence de la nature et de la géométrie des charges. Le tableau 25 rassemble les résultats de l'étude rhéométrique des mélanges chargés.

Le plus grand renfort constaté, d'un facteur 10, est provoqué par l'ajout de fibres de kevlar. Cependant, les fibres utilisées sont difficiles à mettre en œuvre. La forte viscosité du mélange induit un échauffement pendant la phase de mélangeage, on peut alors atteindre la température d'évaporation du plastifiant. Le facteur de renfort réel apporté par les fibres de kevlar est donc inférieur à 10, des essais supplémentaires pourront le préciser, en utilisant par exemple une concentration en fibres de kevlar inférieure à 11% en volume, de manière à limiter les échauffements dans le mélangeur.

<b>Charge introduite</b>	<b>Taux de charge (% volumique)</b>	<b>Géométrie (MEB)</b>	<b>Renfort à 140°C, à 10<sup>-1</sup> rad.s<sup>-1</sup></b>	<b>Renfort à 140°C, à 10<sup>2</sup> rad.s<sup>-1</sup></b>
Loi d'Einstein	15%	Sphères rigides	1.4	1,4
Fibres d'alumine	15%	Agglomérats d = 2 à 20 µm	1,2	2
Fibres de carbone	11%	L/d = 150/7 µm/µm	2	4
Fibres de verre	15%	L/d = 200/10 µm/µm	Non mesuré	4
Fibres de kevlar2000	11%	L/d = 100/15 µm/µm	Non mesuré	10

*Tableau 25: Comparaison des résultats rhéométriques pour les mélanges chargés*

Les fibres de carbone et de verre induisent un renfort similaire, d'un facteur 4 environ.

Enfin, le renfort le plus faible a été observé pour l'échantillon chargé d'alumine. Au mieux, un renfort d'ordre 2 a pu être obtenu pour des fréquences élevées. Ici, c'est la géométrie sphérique, ainsi que l'agglomération des particules d'alumine du fait des attractions électrostatiques, qui peuvent expliquer le faible renfort obtenu.

Toutes ces valeurs de renfort sont largement supérieures à celles envisagées par la loi d'Einstein. La nature des charges introduites ainsi que leur géométrie a donc un rôle important dans le renfort obtenu. Les valeurs les plus proches de la loi d'Einstein sont celles obtenues pour la charge alumine. Or, cette charge est agglomérée sous forme de sphères micrométriques. On confirme donc le rôle du facteur géométrique dans le contrôle des valeurs de renfort obtenues.

- **Effet des charges sur la conductivité**

Les conductivités des membranes de polysulfone sulfoné sodé renforcées, extrudées avec 40% de plastifiant, sont mesurées après élimination du plastifiant et acidification, à 20°C et 98% d'humidité. La conductivité de la membrane de Nafion® 117 est égale à 46 mS.cm<sup>-1</sup> dans ces conditions de température et d'humidité relative.

Les conductivités des membranes renforcées par les fibres d'alumine et de verre présentent des conductivités proches de celles des membranes non renforcées, respectivement de 23 et 31 mS.cm<sup>-1</sup>. Ces résultats montrent que l'ajout des fibres d'alumine et de verre n'a pas d'effet sur la conductivité des polysulfones sulfonés.

En revanche, la conductivité de la membrane renforcée par les fibres de carbone est beaucoup plus élevée, à 116 mS.cm<sup>-1</sup>. Cette valeur provient du fait qu'à la conductivité protonique, s'ajoute ici la conductivité électronique apportée par les fibres de carbone. Les fibres de carbone sont conductrices électroniques, elles induiront donc le déplacement des électrons à travers la membrane électrolyte au lieu du circuit extérieur à la pile et par conséquent le rendement de la pile en sera diminué. Les fibres de carbone ne seront pas retenues pour renforcer les membranes de pile à combustible.

La conductivité de la membrane renforcée par le kevlar est faible, inférieure à 1 mS.cm<sup>-1</sup>, ce qui s'explique par la rugosité de la surface du film. Cette rugosité engendre une mauvaise interface entre la membrane et les électrodes. Les mesures de conductivités des films chargés de kevlar devront être réitérées sur une membrane sans défaut par la limitation de l'évaporation du plastifiant lors de la fabrication du mélange de polysulfone sulfoné, de polyéthylène glycol et de fibres de kevlar.



### CONCLUSION

---

L'objectif de ce chapitre était de montrer la faisabilité de l'ajout de charges dans les 2 voies d'élaboration des membranes pour pile à combustible. Dans la voie 1, l'incorporation de la charge conductrice H3 est une opération difficile du fait des températures d'utilisation élevées et des viscosités importantes des polysulfones commerciaux. Nous avons observé par microscopie électronique à balayage que les mélanges préparés au Rheomix n'étaient pas homogènes. L'utilisation d'un mélangeur de type extrudeuse baxis permet d'augmenter les gradients de cisaillement pendant le mélangeage et donc d'améliorer la dispersion de la charge dans la matrice polymère. Dans la voie 2, les températures d'utilisation et des viscosités nettement inférieures facilitent l'incorporation des charges dans la matrice de polysulfone sulfoné plastifié. Pour cette voie également, l'optimisation du mélangeage est à poursuivre.

Cependant, cette étude a montré que les mélanges chargés sont extrudables. Dans les deux voies, la charge H3 renforce légèrement la viscosité du polymère, au maximum de 30%, ce qui correspond aux prévisions de la théorie d'Einstein.

Pour des taux de charge inférieurs à 50% en volume de H3, nous avons vérifié par chromatographie d'exclusion stérique et calorimétrie différentielle à balayage que les structures chimiques des polysulfones commerciaux mélangés à la charge H3 puis extrudés sont identiques à celles des polymères commerciaux.

La diffraction de rayonnement X nous renseigne sur la structure chimique de la charge H3 dans les polysulfones commerciaux: celle-ci n'est pas affectée par l'extrusion jusqu'à 380°C. Pour ce qui concerne la stabilité chimique de la charge H3 incorporée dans le polymère sulfoné sous forme sodée, les études sont en cours : par diffraction X il s'agit de vérifier que les protons de H3 ne soient pas échangés par  $\text{Na}^+$ . Dans le cas contraire, la conductivité protonique du mélange de polysulfone sulfoné sodé et de charge H3 serait donc nettement inférieure à la conductivité du polysulfone sulfoné acide et chargé de H3.

Pour la voie 1, des films de UDEL et de RADEL chargés de H3 ont été extrudés à l'aide d'une filière plate. L'étude électrochimique a montré qu'ils sont conducteurs. Certes, ils ne pourraient concurrencer le Nafion<sup>®</sup> puisqu'ils sont cent fois moins conducteurs, mais ils permettraient de moins sulfoner le polysulfone et donc de garantir sa stabilité thermomécanique, qui peut être affectée à fort taux de sulfonation.

Pour la voie 2, l'étude rhéométrique a montré la faisabilité de l'extrusion des mélanges chargés de H3 à base des deux types de polysulfone sulfoné, acide et sodé. L'extrusion de film est à réaliser à partir de ces mélanges pour permettre les mesures de conductivité.

Parallèlement, des charges de renfort ont été introduites dans la matrice de polysulfone sulfoné plastifié, pour augmenter sa tenue mécanique. L'étude rhéométrique de ces mélanges chargés a

montré que le renfort est conséquent, d'un facteur 2 à 10 suivant le type de charge et sa géométrie. Les fibres d'alumine et de verre semblent être adaptées à nos mélanges: le renfort est important sans toutefois provoquer d'échauffement du mélange chargé pendant la mise en forme, qui pourrait dégrader le matériau. Si les fibres de verre et d'alumine améliorent la tenue mécanique de la membrane, elles n'ont pas d'effet négatif sur la conductivité, qui est proche de celle du Nafion® à 20°C et 98% d'humidité relative. Le choix du type de renfort est alors conditionné par leur coût, sachant que les fibres de verre sont plus chères que celles d'alumine.

Finalement, même si le travail est à poursuivre notamment pour améliorer la dispersion des charges dans les matrices de polysulfone commercial et de polysulfone sulfoné plastifié, cette étude apporte déjà des réponses positives:

- Dans les deux voies d'élaboration des membranes pour piles à combustible, les charges conductrices protoniques H3 peuvent être incorporées à la matrice de polysulfone, avant ou après l'opération de sulfonation.
- Dans la voie 2, dans laquelle la sulfonation a lieu avant l'extrusion, des charges de renfort peuvent être ajoutées dans l'objectif d'améliorer la tenue mécanique de la membrane et ainsi sa durée de vie dans la pile.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: B.Baradie, Membranes ionomères composites pour piles à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, élaboration et caractérisation, thèse INPG, 1997
- [2]: European Patent n° EP0818841, PEUGEOT; RENAULT; CITROEN SA, 1998
- [3]: B.Baradie, C.Poinsignon, J-Y.Sanchez, Y.Piffard, G.Vitter, N.Bestaoui, D.Foscallo, A.Denoyelle, D.Delabouglise, M.Vaujany, Thermostable ionomeric filled membrane for H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell, Journal of power sources, 1998, 74, pp.8-16
- [4]: P.Genova-Dimitrova, B.Baradie, D.Foscallo, C.Poinsignon, J.Y. Sanchez, Ionomeric membranes for proton exchange fuel cell (PEMFC) : sulfonated polysulfone associated with phosphatoantimonic acid, Journal of membrane science, 2001, 185, pp.59-71
- [5]: S.Deniart-Courant, Y. Piffard, Relative humidity influence on the water content and on the protonic conductivity of the phosphatoantimonic acids H<sub>n</sub>Sb<sub>n</sub>P<sub>2</sub>O<sub>3n+5</sub> · xH<sub>2</sub>O (n=1,3,5), Solid State Ionics, 1988, 27, pp.189-194
- [6]: L. Henao Valencia, Membranes ionomères composites pour piles à combustible : Nafion® associé à l'acide phosphatoantimonique, Rapport de stage, LEPMI, 2004
- [7]: M-W.Park, J.Yang, H-S.Han, Y-G.Shul, T-H.Lee, Y-L.Cho, Heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> incorporated solid polymer electrolyte for PEMFC, Denki-Kagaku, 1996, 64, pp.743-748
- [8]: B.Bauer, D.J.Jones, J.Roziere, L.Tchikaya, G.Alberti, M.Casciola, L.Massinelli, A.Peraio, S.Besse, E.Ramunni, Electrochemical characterisation of sulfonated polyetherketone membranes, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2000, 3, pp.93-98
- [9]: B.Bonnet, D.J.Jones, J.Roziere, L.Tchikaya, G.Alberti, M.Casciola, L.Massinelli, B.Bauer, A.Peraio, E.Ramunni, Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2000, 3, pp.87-92
- [10]: A.Ainsler, T.Castel, J.Guillet, I.Sirakov, FP.Lamantia, Etude expérimentale et numérique des écoulements dans un mélangeur interne, 37<sup>ème</sup> colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, 2002
- [11]: H.R.Dennis, D.L.Hunter, D.Chang, S.Kim, J.L.White, J.W.Cho, D.R.Paul, Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organo-clay-based composites, Polymer, 2001, 42, pp.9513-9522
- [12]: C.W.Macosko, Rheology, Principles, measurements and applications, Wiley VCH, 1994
- [13]: P.Coussot, JL. Grossiord, Comprendre la rhéologie, EDP Sciences, 2002
- [14]: Plasticizers, Encyclopaedia of polymer science and technology, 1967, 10
- [15]: A.Bard, L.Faulkner, Electrochimie, principes, méthodes et applications, Masson, 1983
- [16]: JP. Trotignon, J.Verdu, A.Dobraczynski, M.Piperaud, Matières plastiques, structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation, Nathan, 2000
- [17]: Gebhard Schramm, A Practical Approach to Rheology and Rheometry, 1994

## **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**



## Conclusion

---

La membrane polymère est l'un des verrous technologiques sur lesquels bute le développement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons, avec des impératifs de performance, de longévité, de recyclage et de coût. Des études précédentes proposent comme alternative aux membranes perfluorées, des membranes à base d'un polyélectrolyte thermoplastique à squelette polyaromatique polyéthersulfone, associé éventuellement à une charge inorganique.

L'objectif de ce travail était d'élaborer à partir de ce nouveau matériau des membranes pour piles à combustible par extrusion, un procédé simple, non polluant et largement utilisé dans le domaine de la transformation des polymères. Les polymères fonctionnels de ce type sont généralement mis en forme par des techniques de coulée-évaporation ce qui implique l'utilisation de solvants organiques. L'extrusion n'avait pas été utilisée jusqu'à présent pour la mise en forme de polymères ioniques porteurs de fonctions arylsulfoniques.

Ce projet, dont les multiples objectifs sont rappelés ci-dessous, a nécessité la mise en place d'un réseau de scientifiques spécialistes: le Laboratoire de Rhéologie pour la mise en forme, le LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Interfaces) pour les aspects physico-chimiques et les tests électrochimiques, le LMOPS (Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques) pour la synthèse de nouveaux matériaux, l'IMN (Institut des Matériaux de Nantes) spécialiste des charges conductrices minérales, et deux industriels, ERAS Labo pour les modifications chimiques des polymères et enfin Batscap, pour son expertise de l'extrusion industrielle.

Deux voies d'élaboration ont été explorées dans cette étude :

- La première consiste à extruder des polysulfones du commerce ou des macromonomères dont les propriétés sont contrôlées par la longueur des chaînes polymères, puis à sulfoner le film extrudé pour créer la fonction conductrice protonique sans le dissoudre ni en altérer les dimensions.
- La seconde voie, a priori plus aléatoire, est l'extrusion des polysulfones préalablement sulfonés, en évitant une dégradation thermique, qui induit la perte de la fonction sulfonique.

Par ailleurs, la conductivité des membranes a été augmentée par ajout de charges conductrices protoniques avant l'extrusion, dans les deux voies.

Pour cette étude, les mélanges sont préparés à l'aide d'un mélangeur interne. La stabilité thermique et chimique, les transitions caractéristiques des polymères de base, des plastifiants et des produits formulés ont été déterminées par des techniques physico-chimiques telles que calorimétrie, thermogravimétrie et chromatographie. Pour montrer l'extrudabilité des matériaux formulés, leurs comportements rhéométriques ont été étudiés par rhéométrie rotative dynamique et

## Conclusion

---

rhéométrie capillaire. L'observation des échantillons a été conduite par microscopie électronique à balayage.

Pour l'étude de la première voie, une des possibilités est d'utiliser un polymère commercial, disponible immédiatement et de coût faible. Les polymères commerciaux UDEL P3500 et RADEL R5000 ont été sélectionnés car ils conviennent aux propriétés requises pour être extrudés. Ces deux polymères ont été caractérisés sur une large gamme de températures et de gradients de cisaillement, de manière à connaître leur comportement et prévoir les conditions d'extrusion. Des films ont été extrudés au laboratoire.

- La sulfonation de l'UDEL n'est pas possible : le film se dissout dans le solvant utilisé pour la réaction chimique.
- La sulfonation des films de RADEL a donné d'excellents résultats en terme d'efficacité et d'homogénéité.

Les conductivités des films de RADEL sulfoné sont similaires aux membranes de Nafion® pour des taux de sulfonation de  $1,7 \text{ mol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ , ce qui valide cette voie d'élaboration des membranes.

Toujours dans la première voie, l'autre possibilité est de synthétiser un nouveau polymère dont les propriétés sont choisies en adaptant les masses molaires et les températures de transition, pour qu'il soit compatible avec le procédé. Ces nouveaux matériaux sont prometteurs. Les cooligomères biphénol/BHPB, dont les transitions vitreuses sont inférieures à celle du polymère commercial de structure équivalente, le RADEL, ont également une viscosité inférieure à celle du polymère commercial pour la même gamme de fréquence. Ces matériaux sont extrudables entre 200 et 300°C. Il s'agira ensuite d'extruder ces cooligomères sous forme de films, qui seront réticulés pour leur donner une tenue mécanique suffisante puis sulfonés. Sur des membranes à base de cooligomères, élaborées par coulée-évaporation, les mesures de conductivité et les tests en pile ont montré que les efforts doivent être poursuivis dans ce sens.

Ainsi, autant pour les polysulfones commerciaux que les macromonomères, nous concluons que la faisabilité de la première voie a été validée.

Concernant la deuxième voie, qui consiste à extruder des polysulfones préalablement sulfonés, notre étude a permis d'obtenir les résultats suivants:

- Les polymères UDEL et RADEL sont sulfonables en solution. Si celle de l'UDEL est maîtrisée, la sulfonation en solution de RADEL a été optimisée pendant notre étude par ERAS Labo. C'est pourquoi ce travail porte exclusivement sur l'étude de l'extrusion de l'UDEL sulfoné.

## Conclusion

---

- Du fait de sa désulfonation aux températures de mise en forme, on a montré que le polymère sulfoné n'était pas extrudable sans l'ajout d'un plastifiant. Pour les formes sulfonées acide et sodé, plusieurs plastifiants, compatibles chimiquement avec le polymère ont été sélectionnés: l'UDELS sulfoné acide est plastifié par le polyéthylène glycol, le tétraéthylsulfamide et l'imidazole. L'UDELS sulfoné sodé est plastifié par le polyéthylène glycol, le sorbitol et les polyols.
- Pour tous ces couples polysulfones sulfonés et plastifiants, l'abaissement de la transition vitreuse, de la température d'extrusion et de la viscosité mises en évidence par calorimétrie différentielle à balayage ont permis d'extruder les films à température inférieure à 200°C pour une concentration en plastifiant de 30% en volume. Les films extrudés au laboratoire sont lisses, transparents et souples. Les plastifiants sont éliminables dans l'eau à température ambiante.
- Des mesures de conductivités montrent que les films extrudés à partir de l'UDELS sulfoné acide et sodé puis acidifiés, sont aussi conducteurs que les membranes obtenues par coulée-évaporation et aussi conducteurs que les membranes de Nafion® 117. Actuellement, des membranes à base de polysulfone sulfoné, extrudées avec du polyéthylène glycol sont en tests en pile à combustible au LEPMI et à la société SAGEM. Ces essais évalueront la durée de vie de la membrane dans des conditions réelles d'utilisation.

Pour la deuxième voie, nous concluons que la faisabilité du procédé d'extrusion a également été validée, ceci pour les deux types de polysulfones sulfonés acide et sodé.

De plus, les résultats de cette deuxième voie d'élaboration des membranes pourront être transposés au RADEL sulfoné, dont les propriétés mécaniques avant sulfonation sont meilleures que celles de l'UDELS. Cette étude est déjà amorcée: par calorimétrie différentielle à balayage et thermogravimétrie, les transitions vitreuses et les températures de dégradation des RADEL sulfonés ont été déterminées pour plusieurs taux de sulfonation. La zone d'extrudabilité, que l'on définit par l'intervalle entre la température de transition vitreuse et la température de dégradation, est étroite : comme l'UDELS, il ne sera pas extrudable sans l'ajout d'un plastifiant. Le travail de sélection des plastifiants selon leur compatibilité chimique avec les formes acide et sodée du polysulfone sulfoné, effectué pour l'UDELS est transposable au RADEL. Les mélanges de RADEL sulfoné et de plastifiant devront être réalisés pour déterminer le comportement en écoulement des RADEL sulfoné plastifié et ainsi prévoir leurs conditions de mises en forme.

Parallèlement, la réalisation de membranes composites à base d'une charge conductrice protonique, l'acide phosphoantimonique a été explorée dans les 2 voies.

Dans la première voie, l'incorporation de la charge est une opération difficile du fait des températures d'utilisation élevées et des viscosités importantes des polysulfones commerciaux.



## Conclusion

---

Les mélanges devront être optimisés. Néanmoins, ces matériaux composites sont extrudables. La charge renforce légèrement la viscosité du polymère, au maximum de 30%. Pour des taux de charge inférieurs à 50% en volume, les paramètres d'extrusion seront proches de ceux du polymère non chargé. L'étude électrochimique de films de polysulfone commercial et de H3 extrudés a montré qu'ils sont conducteurs. Certes, ils ne pourraient concurrencer le Nafion<sup>®</sup>, mais ils permettraient de moins sulfoner le polysulfone, ce qui améliorerait la stabilité thermomécanique des membranes.

Dans la deuxième voie, qui consiste à extruder des polysulfones préalablement sulfonés, les températures d'utilisation et des viscosités nettement inférieures facilitent la mise en œuvre du procédé, mais là également, l'optimisation du mélange est à faire en augmentant le cisaillement afin d'obtenir une meilleure dispersion des charges. Les charges ont peu d'effet sur la viscosité, celle-ci est augmentée de 30%. Des mesures rhéométriques à cisaillement plus élevé permettront de conclure sur l'extrudabilité de ces mélanges. Des films devront ensuite être extrudés. Les mesures électrochimiques de ces mélanges devraient se rapprocher des résultats obtenus avec le Nafion<sup>®</sup>. Des membranes réalisées par coulage à partir de RADEL chargé puis sulfoné ont donné de bons résultats, de l'ordre de  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>. L'extrusion de ces mélanges sous forme de film, ainsi que l'étude électrochimique sont à poursuivre.

Enfin, des renforts mécaniques sous forme de fibres ont été incorporés aux polysulfones sulfonés pour améliorer la tenue mécanique de la membrane, et ainsi sa durabilité en fonctionnement dans la pile. L'extrusion des polysulfones sulfonés plastifiés et renforcés a été validée et le renfort apporté est de 2 à 10 pour les différents types de fibres utilisés. Les fibres d'alumine et de verre n'ont pas d'effet sur les conductivités protoniques des membranes de polysulfones sulfonés sodés. Il faudra maintenant quantifier le renfort apporté par les fibres à l'état solide par des tests mécaniques sur les membranes renforcées.

Reste à combiner ces différentes charges dans une matrice de polysulfone sulfoné, acide et sodé: les charges H3 pour augmenter la conductivité tout en maintenant un taux de sulfonation tel que les propriétés mécaniques du polysulfone n'en soit pas affectées, et des charges de renfort pour améliorer cette tenue mécanique et ainsi augmenter la durée de vie de la membrane en fonctionnement dans la pile à combustible.

De plus, il est envisageable d'étendre le travail effectué sur les deux voies d'élaboration des membranes pour piles à combustible à d'autres polymères, comme les polyétheréthercétones et les polyétherimides, dont les membranes réalisées par coulée-évaporation ont déjà démontré leurs performances en pile à combustible.

## **ANNEXES**

---



		polysulfone		polyethersulfone			polyphenylsulfone
Properties	UNITE	UDEL (SOLVAY)	ULTRASON S (BASF)	RADEL A (SOLVAY)	ULTRASON E (BASF)	SUMIKA PES (SUMITOMO)	RADEL R (SOLVAY)
Glass Transition	°C	190	187	220	225	225	220
Specific Gravity		1.24	1.24	1.37	1.37	1.37	1.29
Thermal expansion	10 <sup>-5</sup> /°C	5.6	5.5	4.9	5.9	5.5	5.6
Tensile Strength	MPa	70	80	83	90	84	70
Elongation at break	%	>50		>50		40-80	>50
Flexural strength	MPa	106		111		129	91
Flexural modulus	MPa	2690	2600	2900	2700	2550	2410
Melt flow index (2.16 kg)	g/10min	2-9 (343°C)	5-15 (343°C)	9-15 (380°C)	7-30 (355°C)		9-14 (365°C)



## ANNEXE 2: Thermogrammes DSC des polysulfones commerciaux

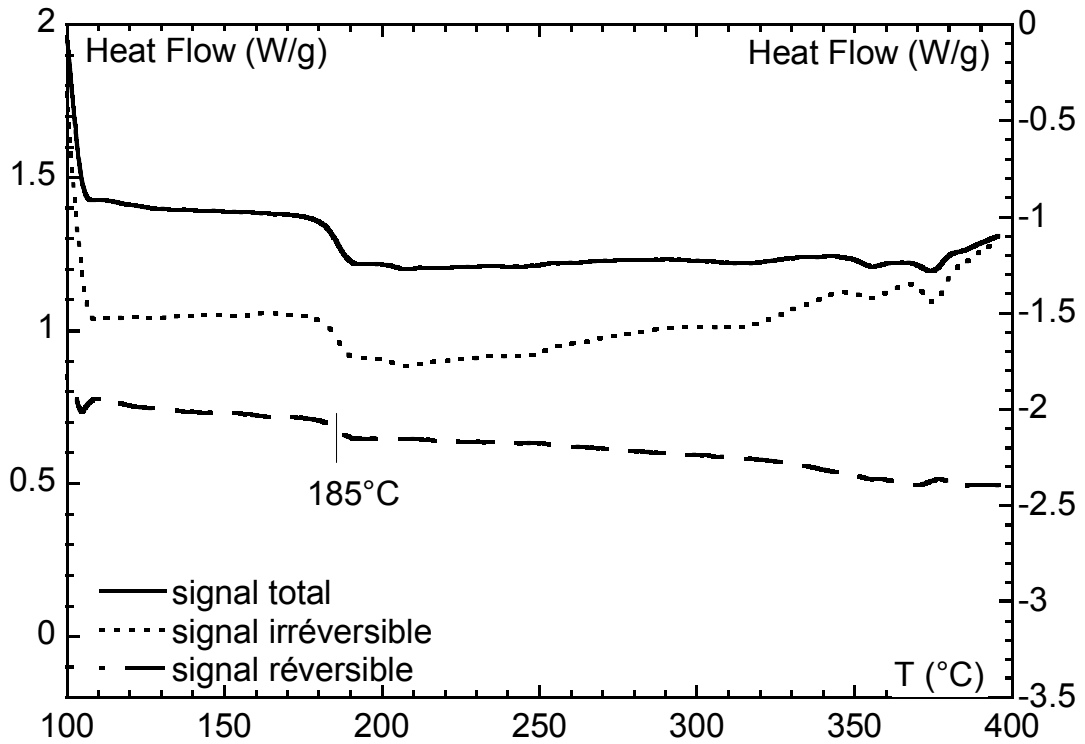


Figure 1 : Thermogramme DSC de UDEL P3500

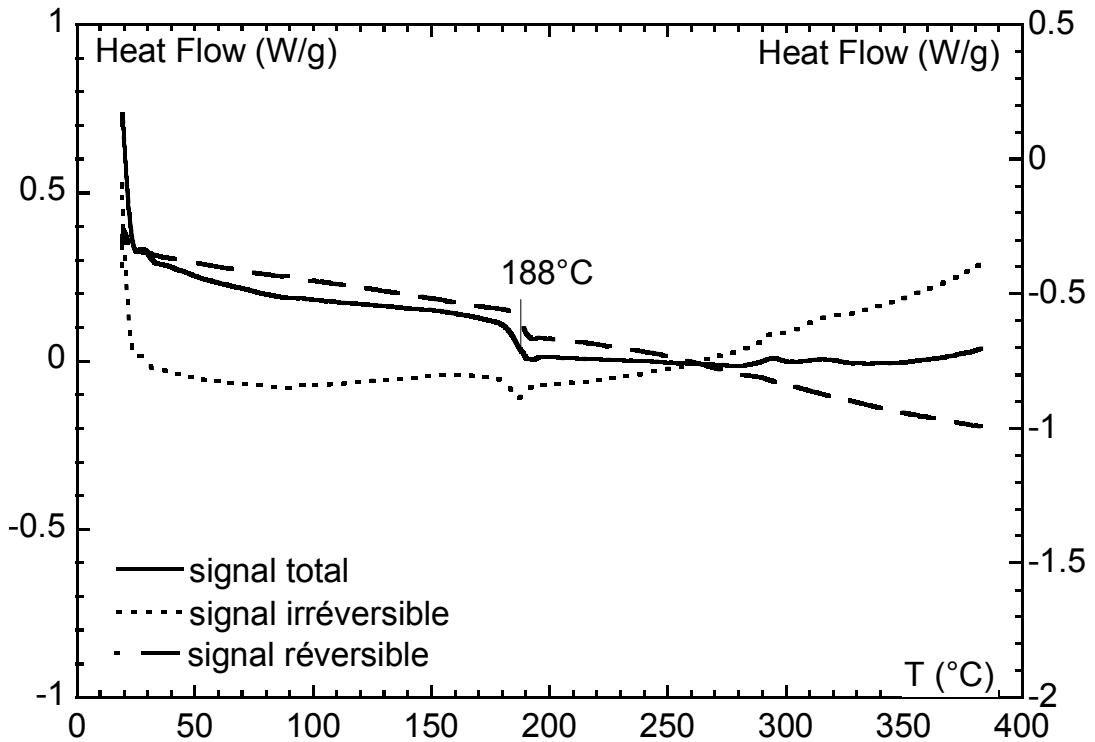


Figure 2 : Thermogramme DSC de UDEL P1700

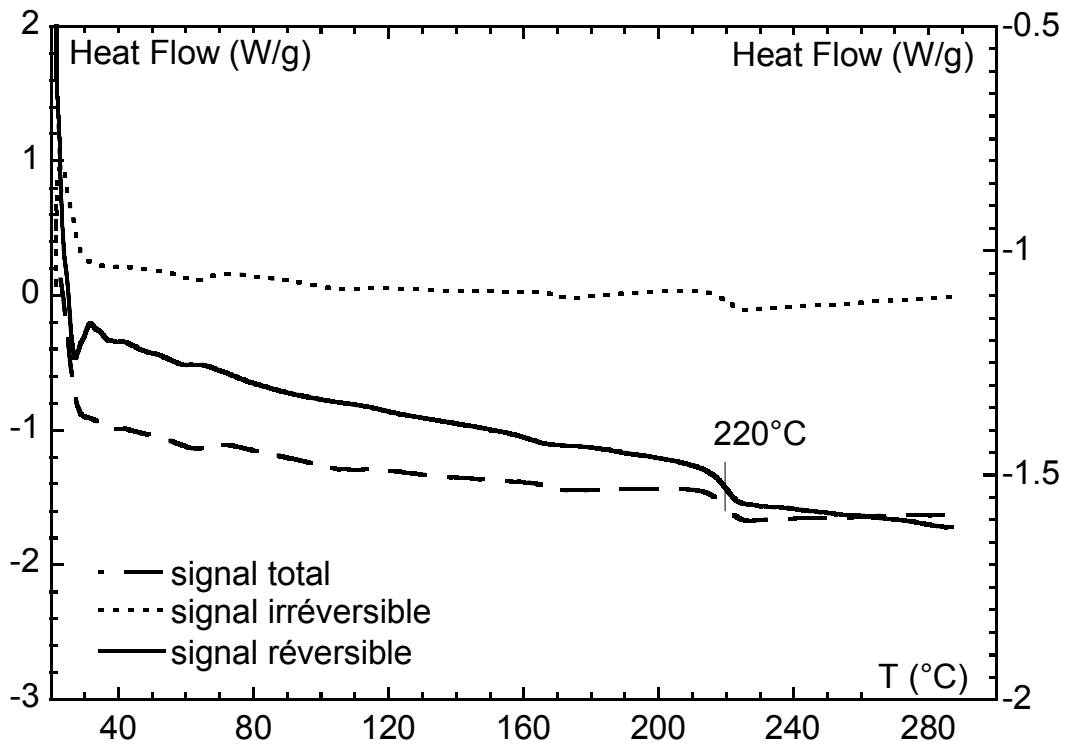


Figure 3 : Thermogramme DSC de RADEL R5000

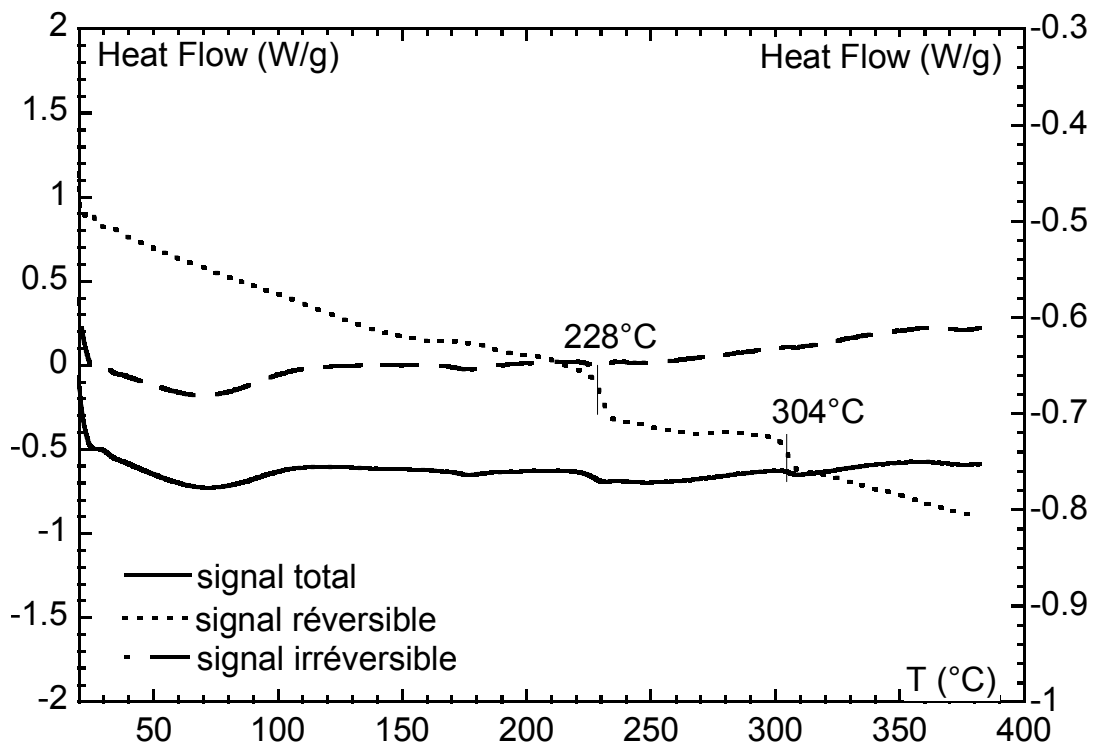


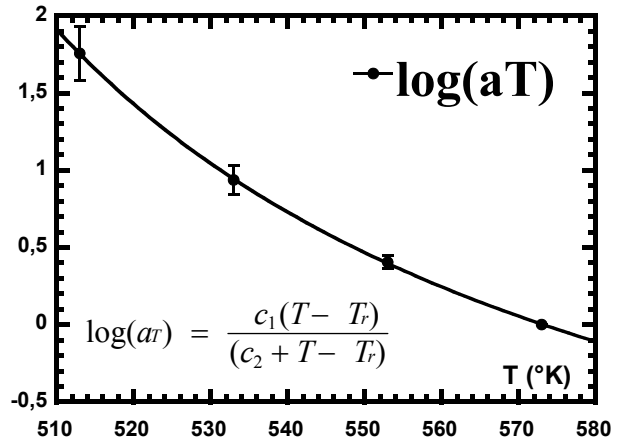
Figure 4 : Thermogramme DSC de SUMIKAEXCEL 5200P

### ANNEXE 3: Facteurs de translation des superpositions temps-température

#### UDEL P3500 – Température de référence = 300°C

Température (°C)	$a_T$	$b_T$
300	1	1
280	2.54	1.04
260	8.65	1.07
240	7.0	1.12

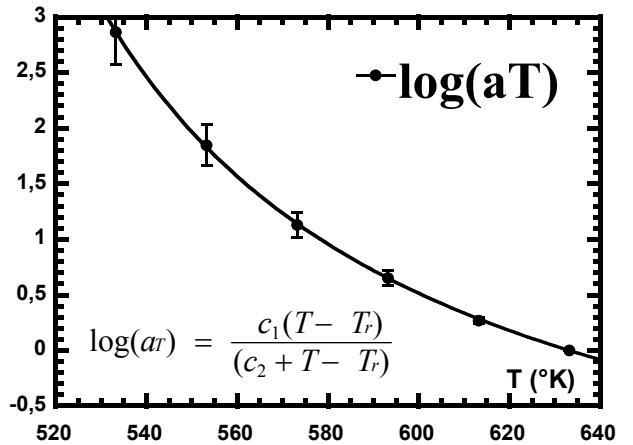
$C_1 = 2,4 \text{ K}$  ,  $C_2 = 142,6 \text{ K}$



#### RADEL R5000 – Température de référence = 360°C

Température (°C)	$a_T$	$b_T$
360	1	1
340	1.86	1.03
320	4.48	1.07
300	13.5	0.91
280	70.5	0.87
260	730	0.84

$C_1 = 2,3 \text{ K}$  ,  $C_2 = 178,8 \text{ K}$





## ANNEXE 4: Analyse de Cogswell et Binding pour la détermination de la viscosité élongationnelle

On utilise l'analyse proposée par Cogswell et reprise par Binding pour déterminer la viscosité élongationnelle de matériaux rhéofluidifiants lorsqu'ils sont sous un écoulement à travers une contraction axisymétrique. La méthode est basée sur les hypothèses suivantes :

a) L'écoulement est établi loin de la contraction.

b) Sur un plan perpendiculaire à l'axe de symétrie, le profil de vitesse dans la direction principale (z) est calculé en le considérant comme un écoulement en régime établi dans un conduit circulaire de rayon  $R(z)$ . Ce rayon représente l'enveloppe du fluide qui passe à travers de la contraction. On obtient les expressions qui suivent pour les composantes de la vitesse.

$$u_z = \frac{(3n+1)Q}{(n+1)\pi R^2} \left\{ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{1+\frac{1}{n}} \right\} \quad (\text{B.1})$$

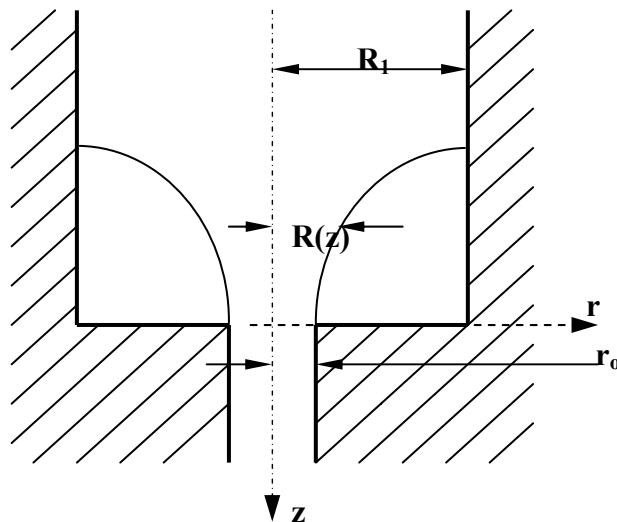
$$u_z = \frac{(3n+1)Q}{(n+1)\pi R^3} \left\{ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{1+\frac{1}{n}} \right\} \frac{dR}{dz} \quad (\text{B.2})$$

$$u_\theta = 0 \quad (\text{B.3})$$

c) Un comportement en loi de puissance pour la viscosité en cisaillement et en extension.

$$\eta_s = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{B.4})$$

$$\eta_e = l \dot{\varepsilon}^{t-1} \quad (\text{B.5})$$



On peut alors calculer les composantes du tenseur de déformation  $D = \frac{1}{2}(L + L^T)$ , où  $L$  est le tenseur de vitesse, qui donne :

$$\dot{\gamma} = 2D_{rz} = -\frac{(3n+1)Q}{n\pi R^3} \left(\frac{r}{R}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (B.6)$$

et

$$\dot{\varepsilon} = D_{zz} = \frac{(3n+1)Q_r}{(n+1)\pi R^3} \left\{ \frac{(3n+1)}{n} \left(\frac{r}{R}\right)^{1+\frac{1}{n}} - 2 \right\} \frac{dR}{dz} \quad (B.7)$$

Dans l'équation (B.6), on considère négligeable les effets de la composante de la vitesse transversale sur le gradient de cisaillement. Ainsi, les termes contenant  $(dR/dz)^2$  et  $d^2R/d^2z$  ont été négligés.

On écrit la dérivée pour rapport au temps du travail des forces de surface comme:

$$\dot{w} = T:D = (\tau_{zz} - \tau_{rr})\dot{\varepsilon} + \tau_{rz}\dot{\gamma} + (\tau_{\theta\theta} - \tau_{rr})D_{\theta\theta} \quad (B.8)$$

En négligeant le dernier terme de l'équation précédente et en considérant la viscosité extensionnelle définie par:

$$\eta_e \dot{\varepsilon} = \tau_{rr} - \tau_{zzr} \quad (B.9)$$

et le travail devient:

$$\dot{w} = \eta_s \dot{\gamma}^2 + \eta_e \dot{\varepsilon}^2 \quad (B.10)$$

Pour minimiser la consommation de puissance, le profil  $R(z)$  doit satisfaire

$$\left(\frac{dR}{dz}\right)^{t+1} = \frac{k(n+1)^{t+1}}{\ell t(3n+1)n^n I_{nt}} \left(\frac{(3n+1)Q}{\pi R^3}\right)^{n-1} \quad (B.11)$$

où  $I_{nt}$  est l'expression:

$$I_{nt} = \int_0^1 \left[ \text{abs} \left\{ 2 - \left(\frac{3n+1}{n}\right) \phi^{1+\frac{1}{n}} \right\} \right]^{t+1} \phi d\phi \quad (B.12)$$

Si on minimise les dissipations visqueuses dans la zone convergente la perte de pression de l'entrée est décrite par:

$$P_g = \frac{2k(1+t)^2}{3t^2(1+n)^2} \left\{ \frac{\ell t(3n+1)n^t I_{nt}}{k} \right\}^{1/(1+t)} \dot{\gamma}_{Ro}^{t(n+1)/(1+t)} \left\{ 1 - \alpha^{3t(n+1)/(1+t)} \right\} \quad (B.13)$$

où le gradient de cisaillement à la paroi est:

$$\dot{\gamma}_{Ro} = \frac{(3n+1)Q}{n\pi R_0^3} \quad (B.14)$$

$\alpha$  est l'inverse du taux de contraction. La pente de la courbe  $P_g(Q)$  est alors constante est égale à  $t(n+1)/(1+t)$  qui permet de calculer  $t$  lorsqu'on a un fluide bien caractérisé en cisaillement. La

valeur de  $I$  est calculée à partir de (B.13). La valeur maximale du gradient de déformation est déterminée comme:

$$\left| \dot{\varepsilon} \right|_{\max} = (n+1) \left\{ \frac{k}{\ell t (3n+1) n^t I_{nt}} \right\}^{1/(1+t)} \dot{\gamma}_{Ro}^{(1+n)/(1+t)} \quad (\text{B.15})$$


---

## ANNEXE 5 : Thermogrammes DSC des oligomères 100% biphenol

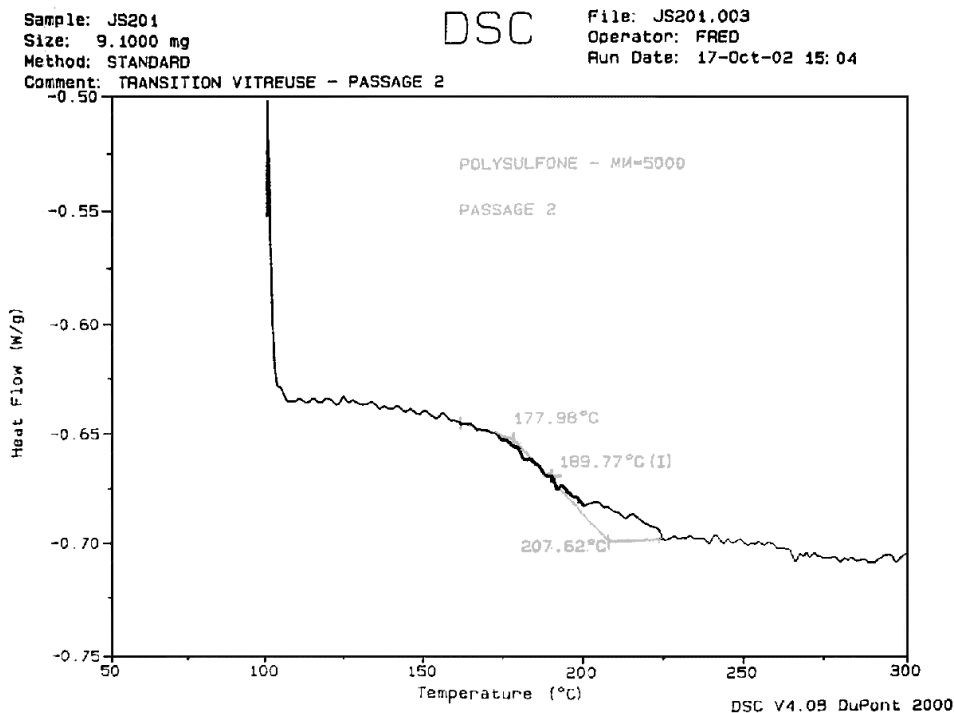


Figure 5: Thermogramme DSC de  $10000 \text{ g.mol}^{-1}$

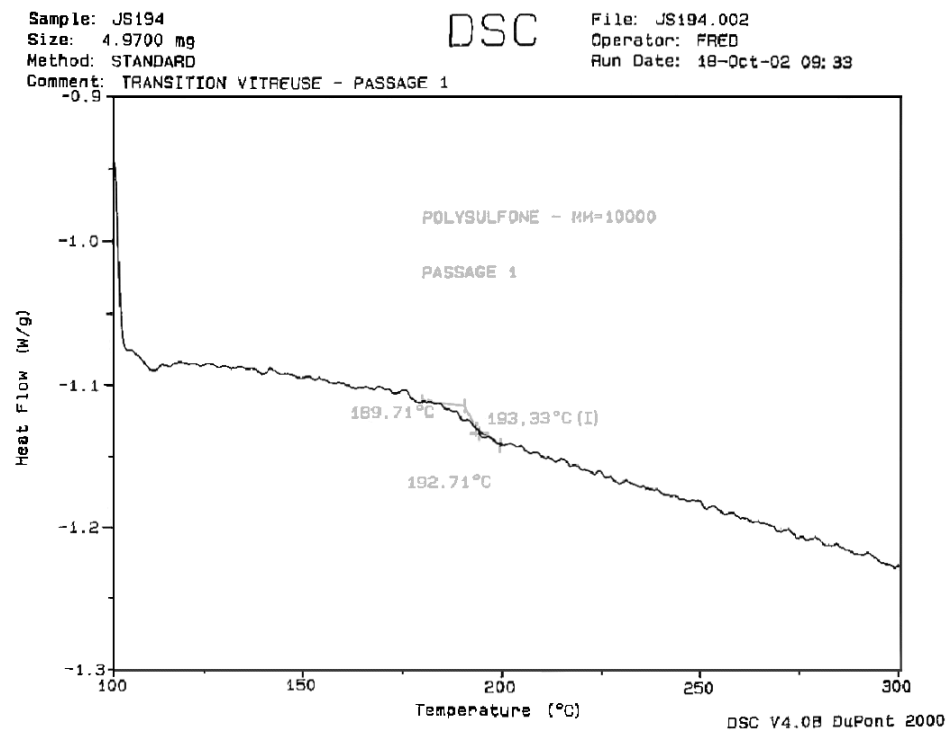


Figure 6: Thermogramme DSC de  $5000 \text{ g.mol}^{-1}$

## ANNEXE 6 : Méthodes de détermination du taux de sulfonation

En RMN, un pic caractéristique correspondant au déplacement chimique du proton le plus proche du groupement sulfonique est visible. Le taux de sulfonation réel est obtenu par le rapport de l'aire de ce pic par rapport à l'aire totale des pics du spectre de RMN.

Pour déterminer la capacité d'échange ionique (C.E.I.) des différents lots de polymères synthétisés nous avons utilisé trois techniques : la RMN, la spectroscopie infra-rouge et le dosage acide-base. La C.E.I. peut s'exprimer en mole de proton par mole d'unité structurale du polymère, f, ou par kg F, la relation entre les deux est donnée ci-dessous.

$$F = (f/(M_0 + fx80)) \times 1000$$

$M_0$  –est la masse molaire de l'unité structurale du polymère, 400 pour Radel, 442 pour Udel.

- Détermination de la C.E.I. par RMN

La détermination de C.E.I par RMN-<sup>1</sup>H est basée sur le déplacement chimique des différents protons aromatiques des polyéthersulfones sulfonés par rapport au produit de départ (polyéthersulfone). Dans la figure 2 le singulet à 7.69 ppm est attribué au proton en position 2'' et son intégrale permet de quantifier la CEI (formules f<sub>1</sub>, f<sub>2</sub>, f<sub>3</sub>).

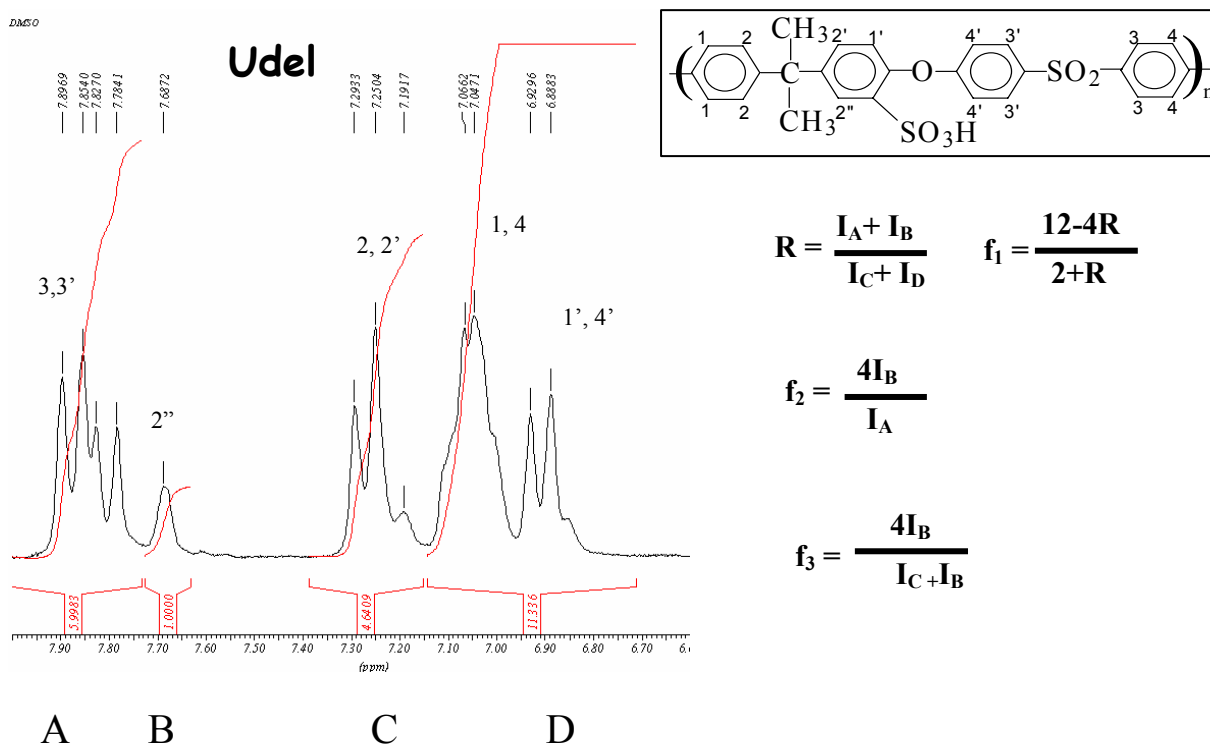


Figure 7 : Spectre RMN-<sup>1</sup>H de UDEL Sulfoné (DMSO d6)

- Détermination de la CEI par dosage acide-base

Le dosage acide-base est certainement la technique la plus précise pour déterminer la capacité d'échange ionique d'un polymère sulfoné. Les dosages acide-base se font généralement en milieu

aqueux mais comme nos polymères ne sont pas solubles dans l'eau nous avons dû trouver un solvant qui solubilise tant le polymère que le réactif de titration (NaOH). Le solvant retenu est le Diéthylène Glycol Monométhyl Ether (DGME) et l'indicateur coloré l'orange de méthyle. Par ailleurs le pH de virage des indicateurs colorés en milieu organique est différent de celui observé en phase aqueuse, la sensibilité de ce virage est également modifiée. Afin de sélectionner cet indicateur une série d'essais a été effectuée sur l'acide p- toluènesulfonique.

- Conclusion

Si nous reportons l'ensemble des résultats issus de chaque technique de dosage nous obtenons le graphique suivant. On constate une bonne cohérence entre les deux techniques analytiques :

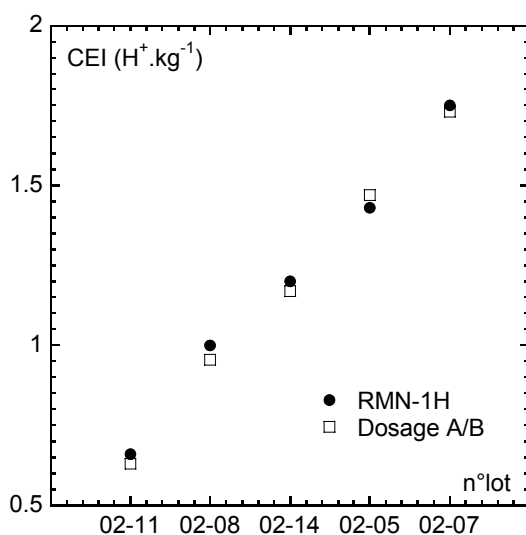

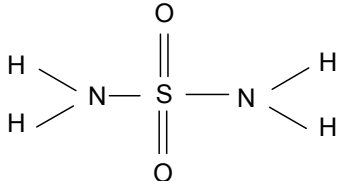
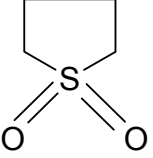


Figure 8 : Comparaison entre les C.E.I. déterminées par dosage RMN et acide-base

## ANNEXE 7: Structure chimique, densité et masse molaire des plastifiants

Composé chimique	Structure	Densité 20°C	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
Imidazole			68
Glycérol	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	1.26	92
Sulfamide		1.611	96
Sulfolane		1.261	120
DGME (Diethylene glycol dimethyl ether)	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	0.937	134
TGME (Triethylene glycol monomethyl ether)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1.026	164
Sorbitol	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{HOCH}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2\text{O} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	1.49	182

<b>Tetraéthyl-sulfamide</b>	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_5\text{C}_2 \diagdown \text{N} - \text{S} - \text{N} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\  \text{H}_5\text{C}_2 \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\  \parallel \\  \text{O}  \end{array}  $	<b>1.03</b>	<b>208</b>
<b>Polyol ET570</b>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{O} - \left( \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n \text{H} \\    \\  \text{CHO} - \left( \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n \text{H} \\    \\  \text{CH}_2\text{O} - \left( \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n \text{H}  \end{array}  $	<b>1.075</b>	<b>300</b>
<b>PEG (Polyéthylène glycol)</b>	$  \text{H} - (\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot)_n \cdot \text{OH}  $	<b>1.13</b>	<b>400</b>
<b>Polyol ET380</b>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{O} - \left( \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n \text{H} \\    \\  \text{CHO} - \left( \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n \text{H} \\    \\  \text{CH}_2\text{O} - \left( \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n \text{H}  \end{array}  $	<b>1.055</b>	<b>450</b>



## ANNEXE 8 : thermogrammes DSC des plastifiants

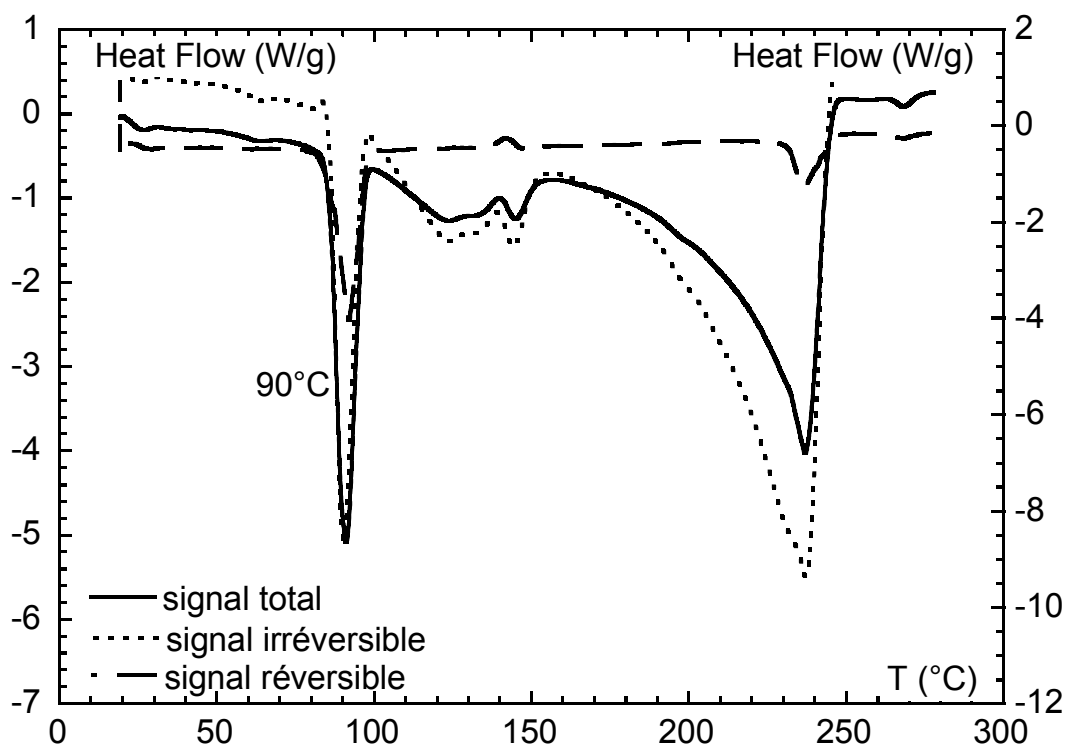


Figure 9 : Thermogramme DSC de l'imidazole

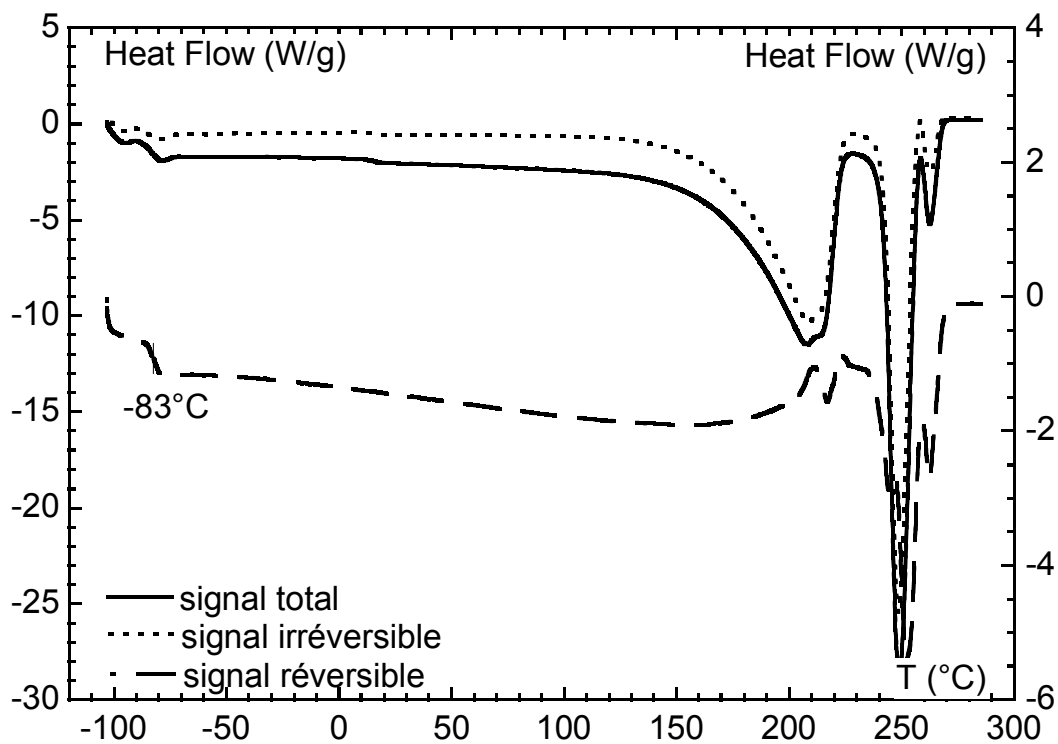


Figure 10: Thermogramme DSC du glycérol

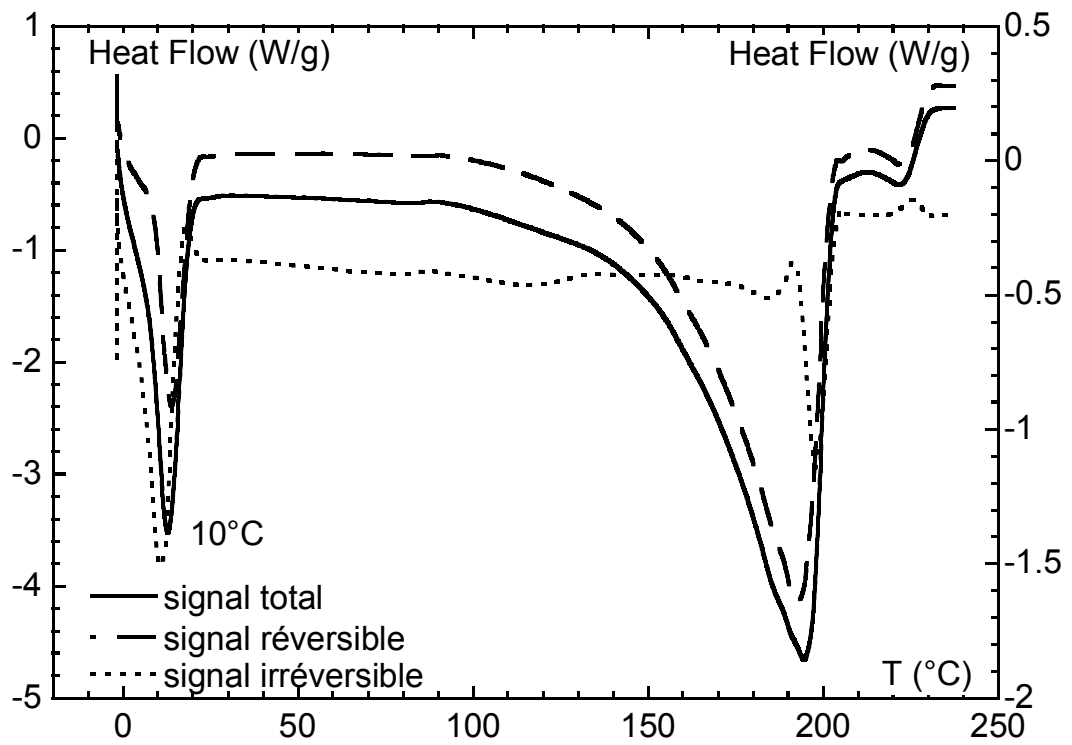


Figure 11 : Thermogramme DSC du sulfolane

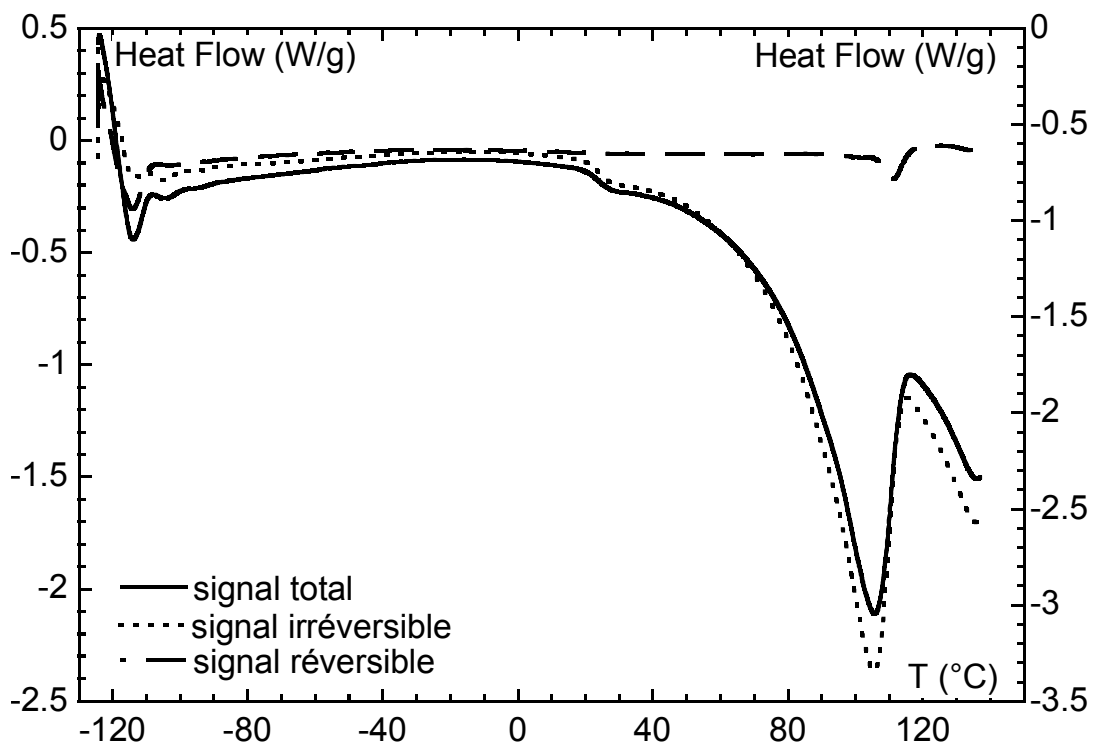


Figure 12 : Thermogramme DSC du DGME

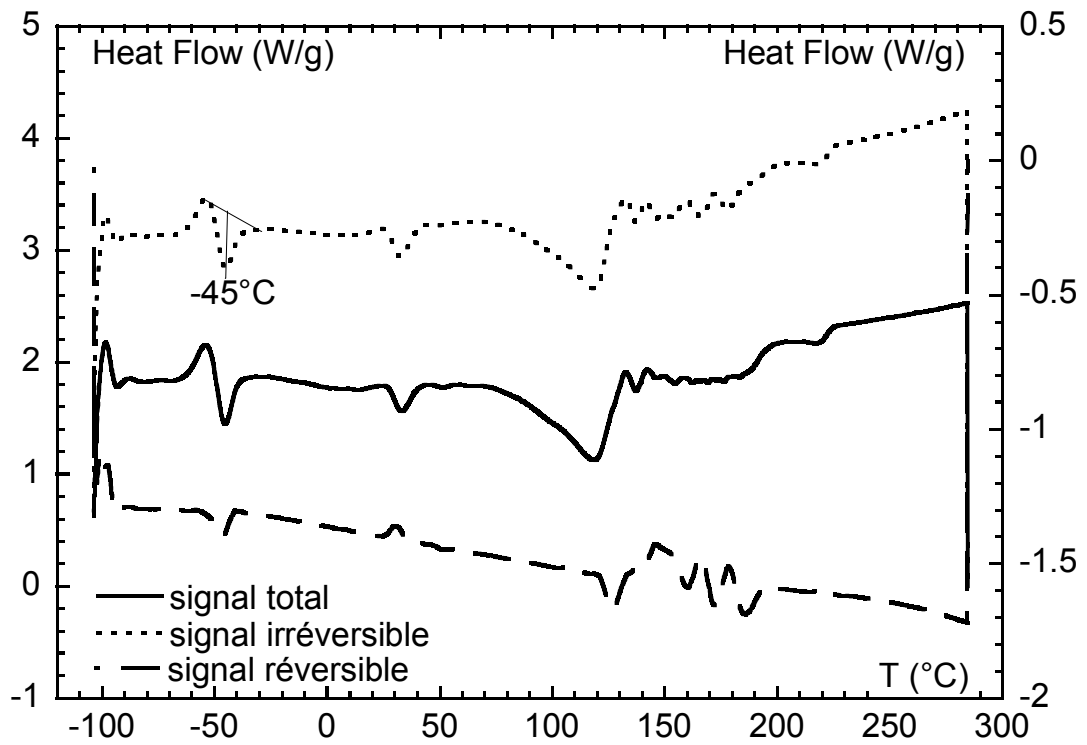


Figure 13 : Thermogramme DSC du TGME

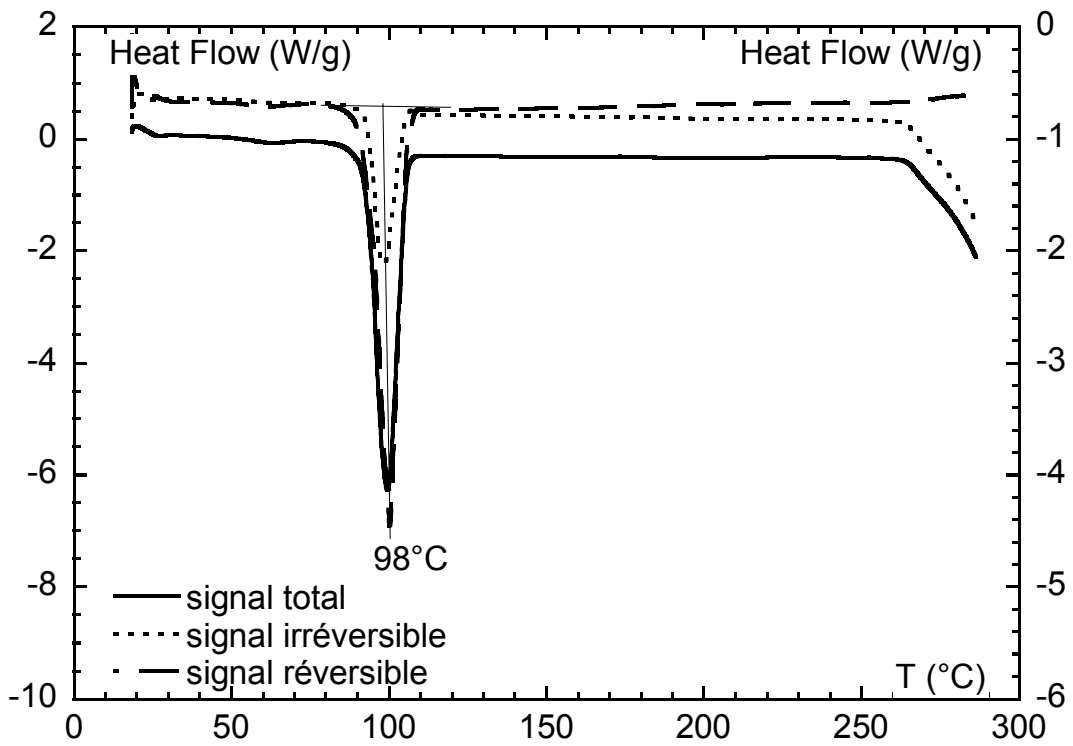


Figure 14 : Thermogramme DSC du sorbitol

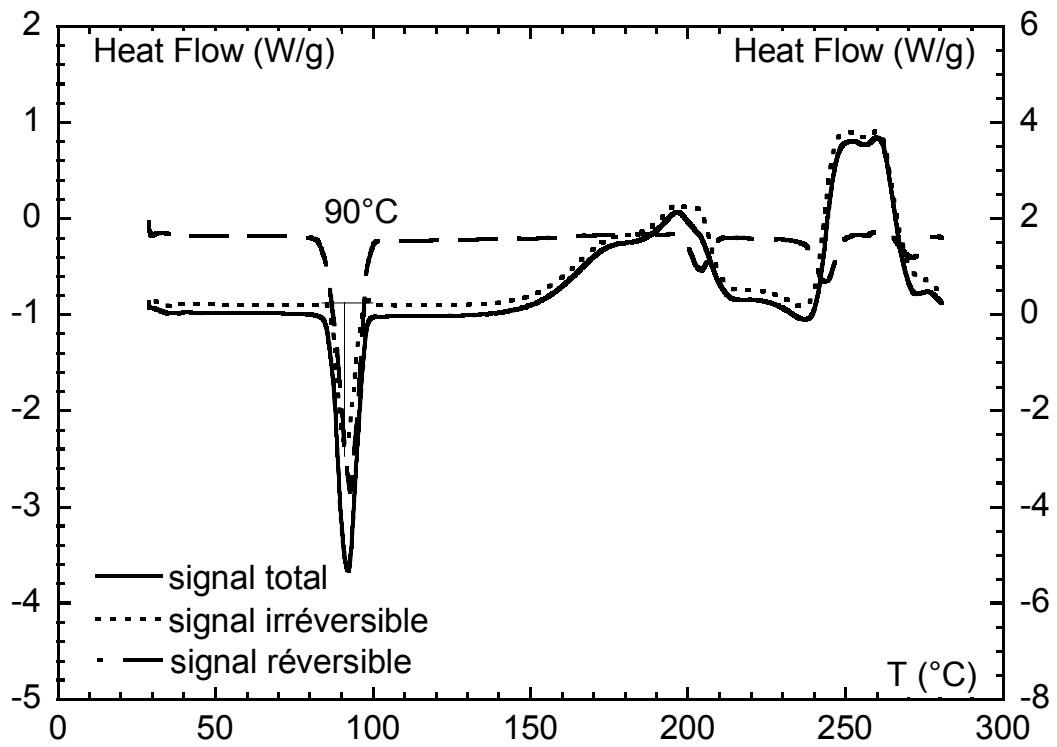


Figure 15 : Thermogramme DSC du sulfamide

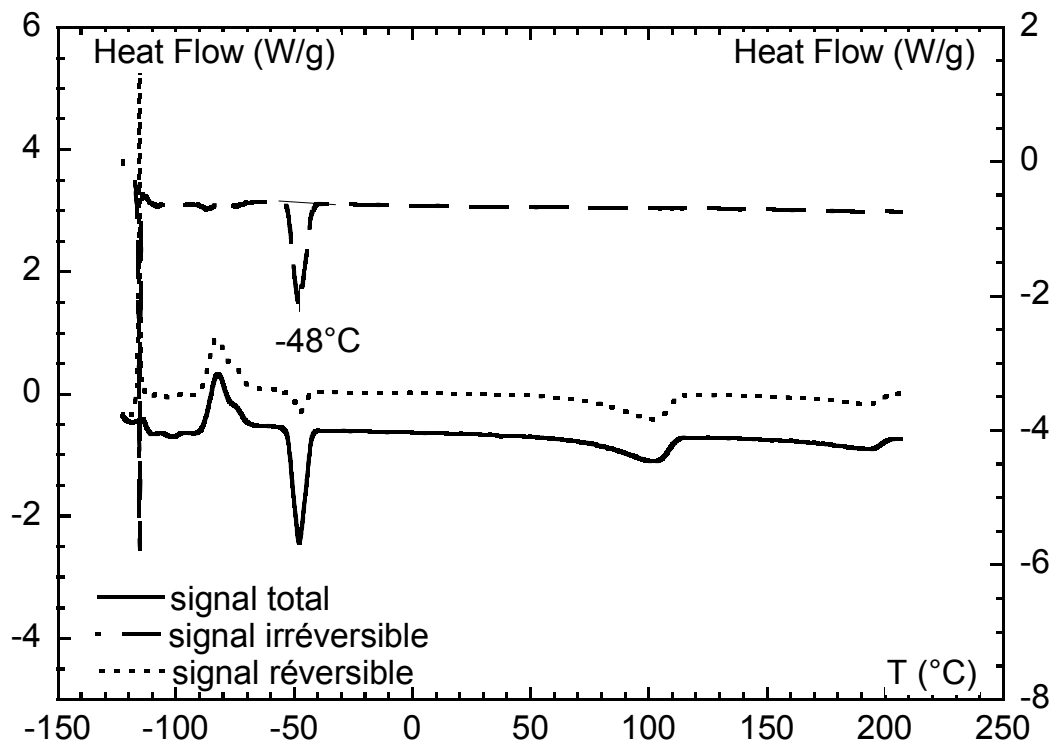


Figure 16 : Thermogramme DSC du tétraéthylsulfamide

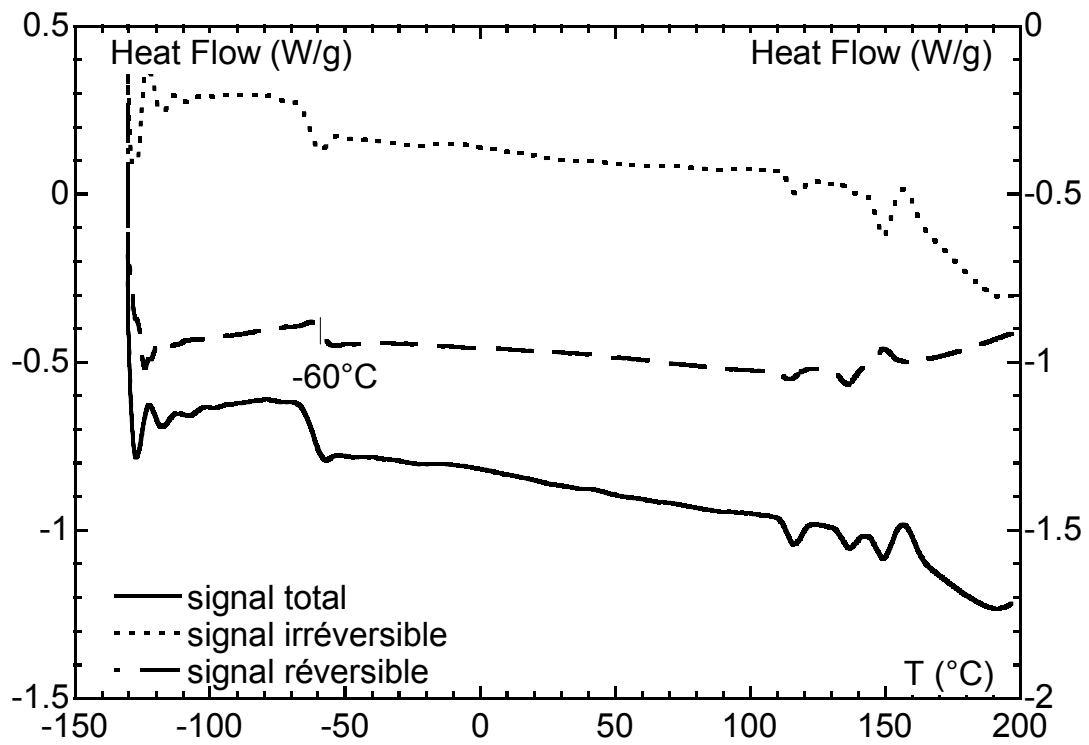


Figure 17 : Thermogramme DSC du polyol ET570

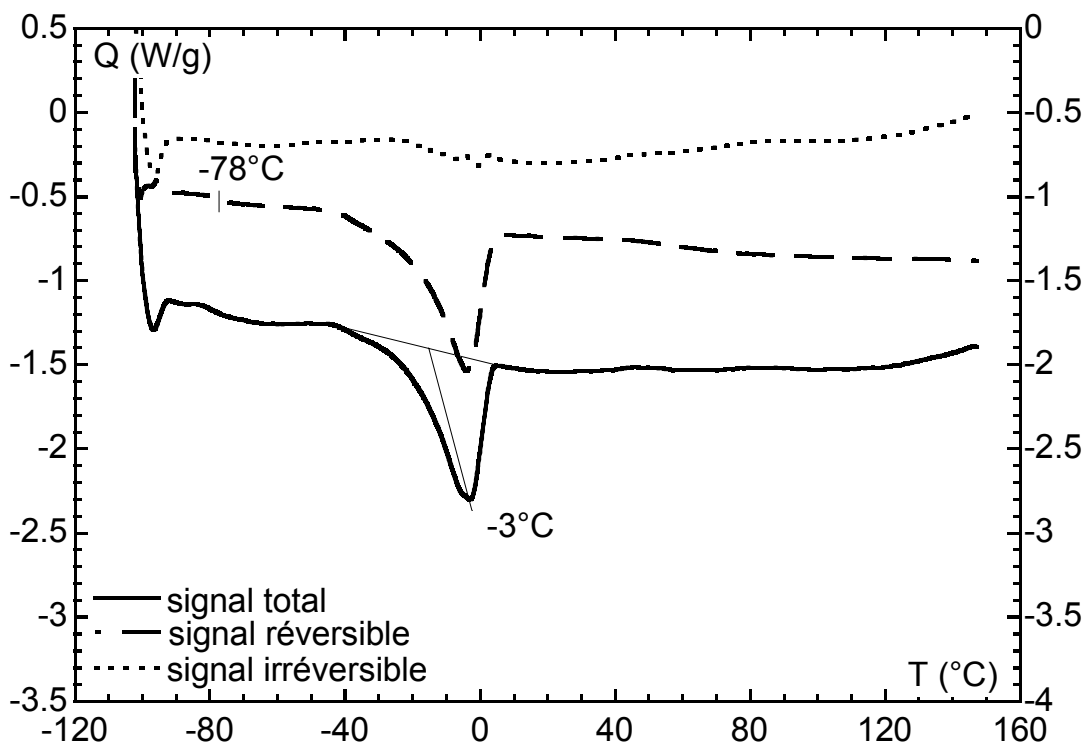


Figure 18 : Thermogramme DSC du polyéthylène glycol

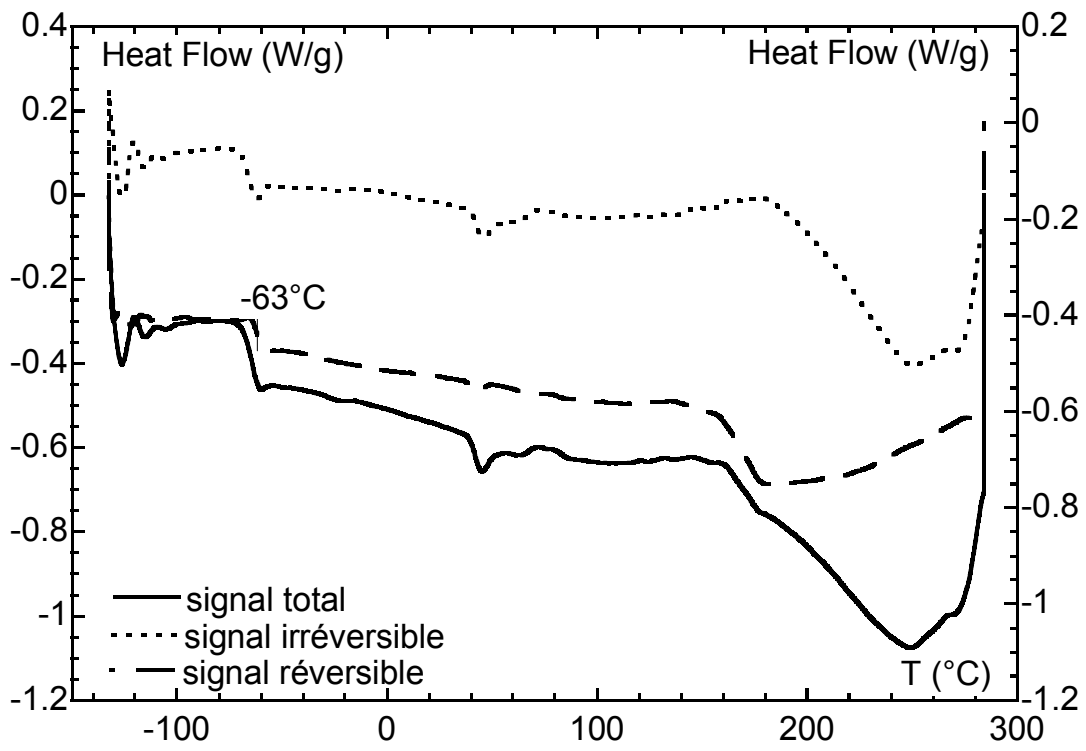
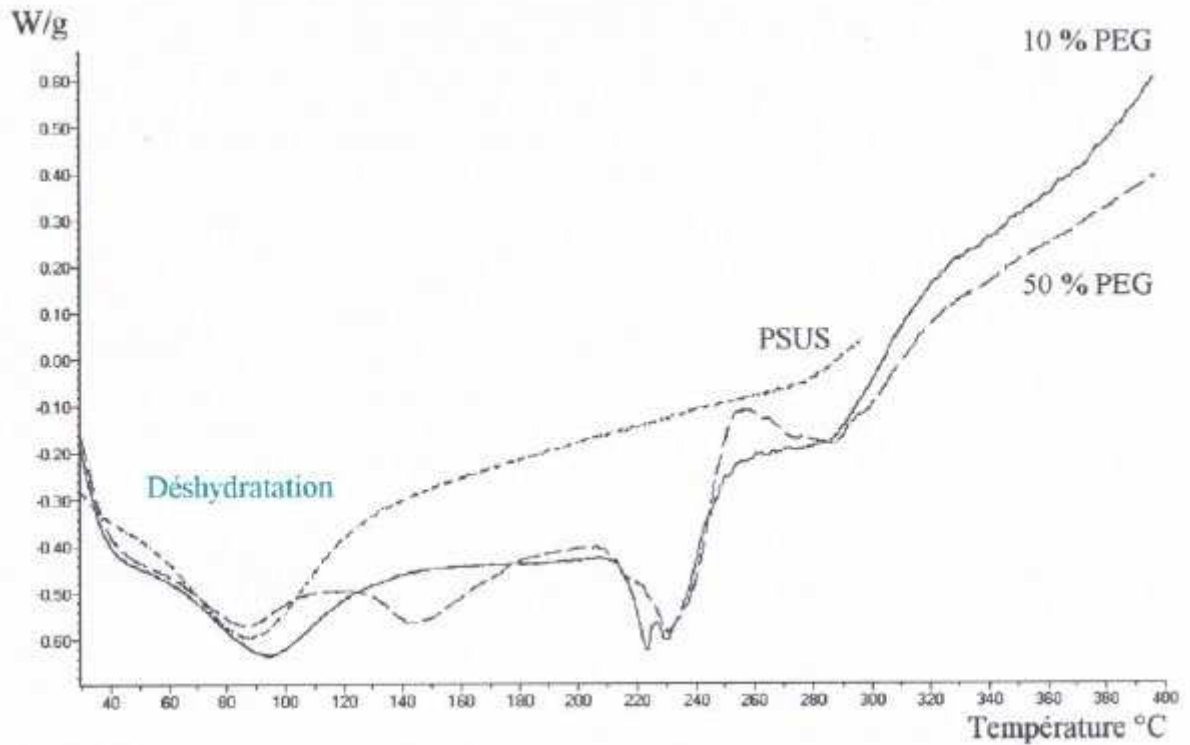


Figure 19 : Thermogramme DSC du polyol ET380

## ANNEXE 9: Thermogramme DSC des mélanges de polymère sulfoné acide plastifié par le polyéthylène glycol de masse 200 (CEA)



*Thermogramme DSC de membranes de UDEL sulfoné acide et UDEL sulfoné acide plastifié par 10 et 50% en masse de PEG, sous air à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (CEA)*

L'apparition du pic endothermique à  $210^{\circ}\text{C}$  pour les échantillons de UDEL sulfoné acide plastifié par le PEG200 suggère une réaction du PEG avec l'acidité du polymère sulfoné. Cette réaction intervient dans la même zone de température que la désulfonation du polymère, et ne semble pas être un facteur limitant pour l'extrusion, qui aura lieu à température plus faible. (CEA)

**ANNEXE 10: Thermogrammes DMA des polysulfones UDEL sulfonés sodés plastifiés par le polyol**

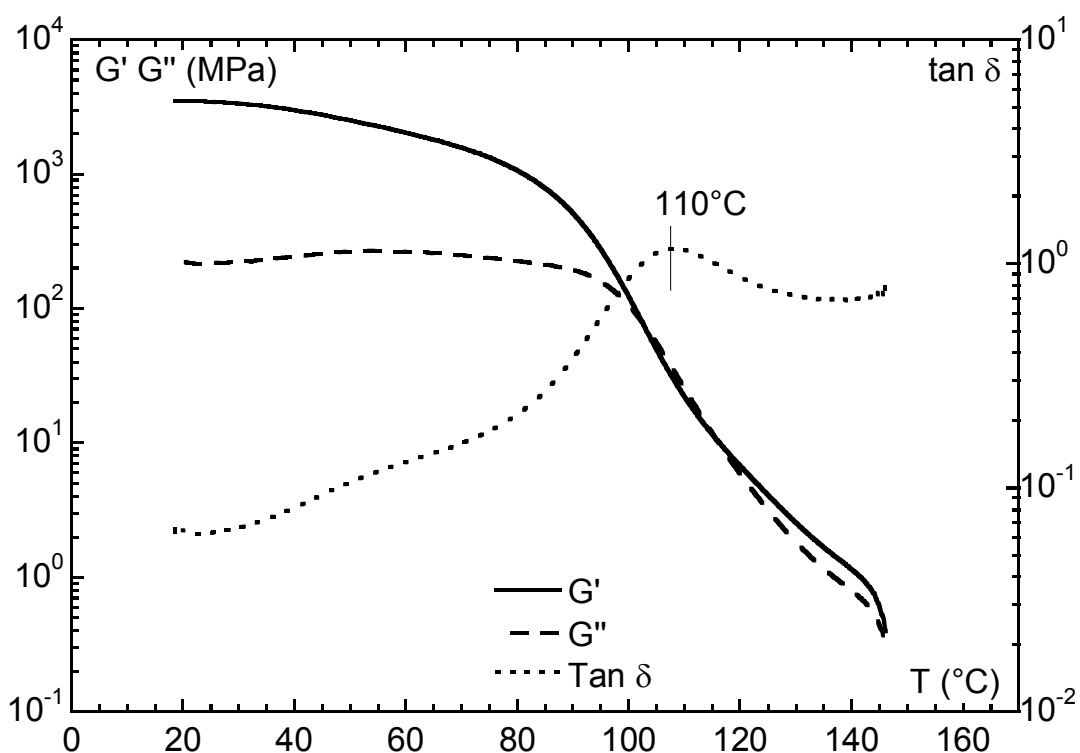


Figure 20 : Thermogramme DMA du polysulfone UDEL sulfoné sodé plastifié par 28% de polyol

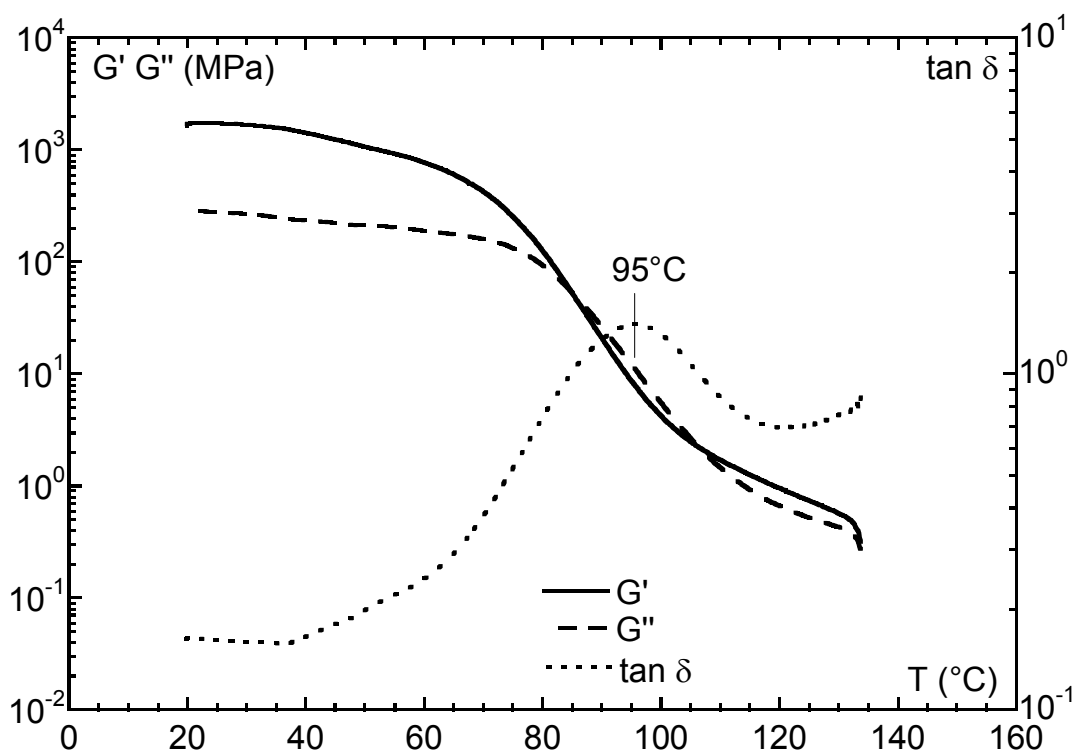


Figure 21 : Thermogramme DMA du polysulfone UDEL sulfoné sodé plastifié par 45% de polyol



## ANNEXE 11 : Spectres RMN des échantillons de sorbitol et de polysulfone UDEL sulfoné sodé plastifié par 64% de sorbitol

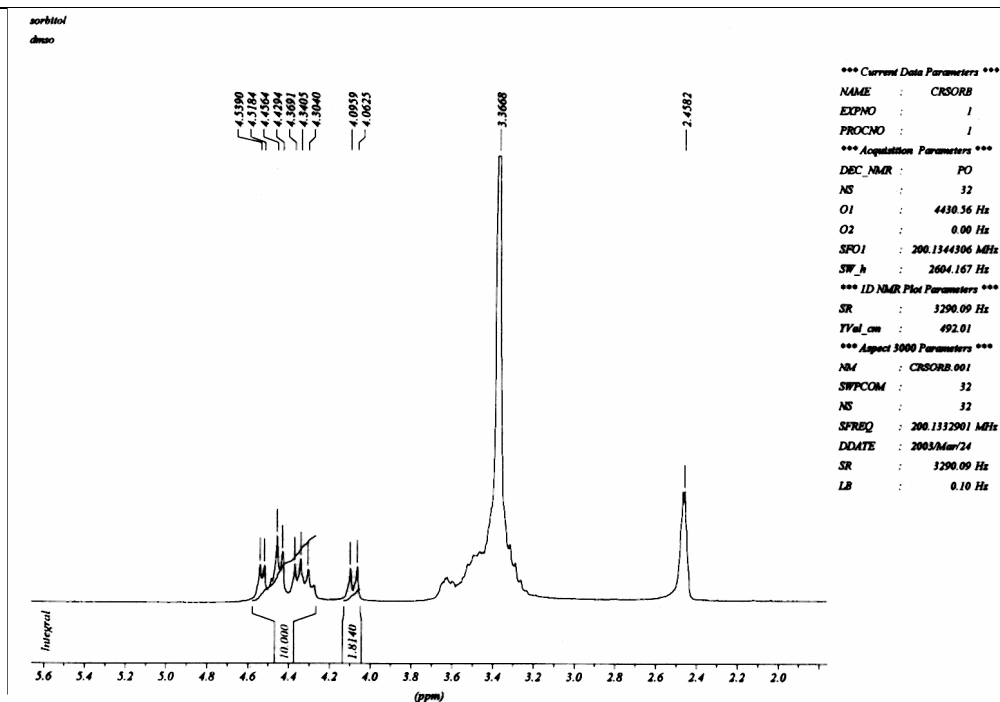


Figure 22 : Spectre de RMN du sorbitol

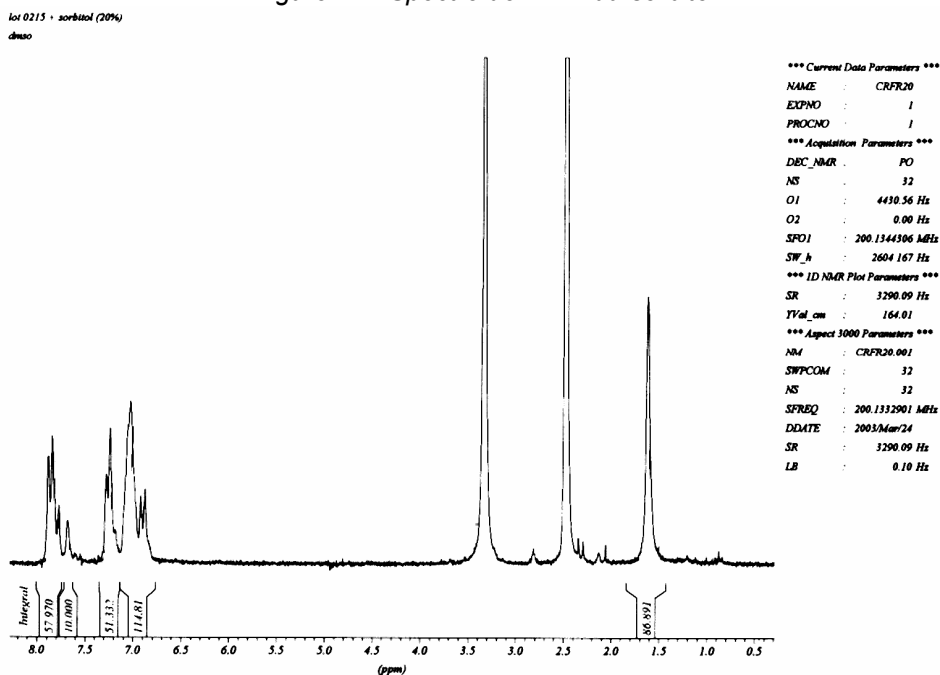


Figure 23 : Spectre de RMN du polysulfone UDEL sulfoné sodé initialement plastifié par 64% de sorbitol après trempage 24h dans l'eau permutée

## ANNEXE 12 : Calcul du taux volumique de charges de renfort dans la matrice de polysulfone sulfoné plastifié

---

Pour comparer entre eux les renforts mesurés pour chaque type de charge, fibres d'alumine, de carbone, de verre ou de kevlar, nous devons connaître le taux volumique de charge dans le polysulfone sulfoné et plastifié par le polyéthylène glycol.

Pour cela, nous utiliserons les densités des composants des mélanges, indiquées dans le tableau suivant:

Composant	Densité
Polysulfone sulfoné (PSUS)	1,24
Polyéthylène glycol (PEG)	1,13
Fibres d'alumine	1,2
Fibres de carbone	1,8
Fibres de verre	1,2
Fibres de kevlar	1,5

Le taux massique de charges de renfort est fixé à 20%, calculé par rapport à la masse de polysulfone sulfoné dans la membrane finale, c'est à dire sans plastifiant.

Ainsi, un mélange de 100g de (PSUS + charge), sera constitué de 80 g de polymère et de 20 g de charge.

- Ce qui représente en volume, en considérant d'abord les charges de densité la plus faible, l'alumine dont la densité vaut 1,2:

$$\frac{80}{1,24} = 64,5 \text{ cm}^3 \text{ de PSUS} \quad \text{et} \quad \frac{20}{1,2} = 16,7 \text{ cm}^3 \text{ d'alumine}$$

Rajoutons maintenant 40% en volume de plastifiant, par rapport au volume de polysulfone sulfoné:

$$\text{Pour } 64,5 \text{ cm}^3 \text{ de PSUS, le volume de plastifiant ajouté sera de } \frac{64,5 \times 40}{100} = 25,8 \text{ cm}^3 \text{ de PEG}$$

Le mélange de (PSUS + PEG + charge d'alumine) contient donc 64,5 cm<sup>3</sup> de PSUS, 25,8 cm<sup>3</sup> de PEG et 16,7 cm<sup>3</sup> d'alumine, ce qui représente un taux volumique de charge d'alumine calculé de la manière suivante:

$$\text{Taux volumique de charge d'alumine} = \frac{16,7}{64,5+25,4+16,7} = 15 \%$$

- Calculons maintenant le taux volumique des charges de densité la plus élevée, les fibres de carbone, dont la densité vaut 1,8 dans le mélange de (PSUS + PEG + charge de carbone):

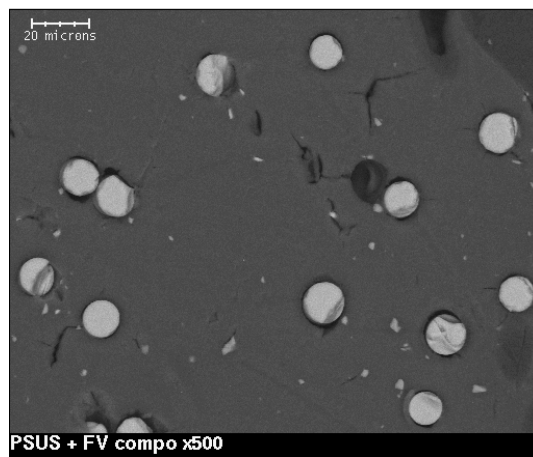
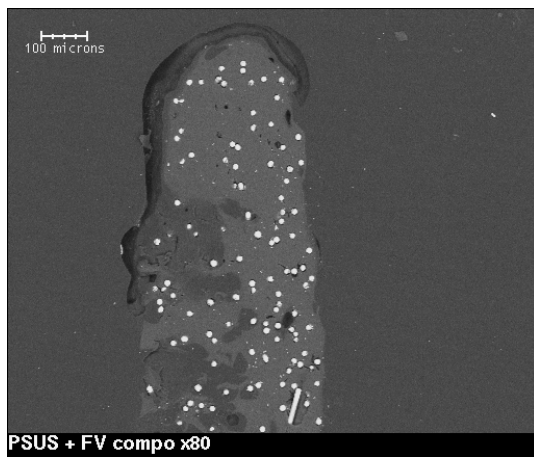
Le mélange de (PSUS + PEG + charge d'alumine) contient donc 64,5 cm<sup>3</sup> de PSUS, 25,8 cm<sup>3</sup> de PEG et  $\frac{20g}{1,8} = 11 \text{ cm}^3$  de fibres de carbone, ce qui représente un taux volumique en fibres de carbone calculé de la manière suivante:

$$\text{Taux volumique de fibres de carbone} = \frac{11,1}{64,5+25,4+11,1} = 11 \%$$

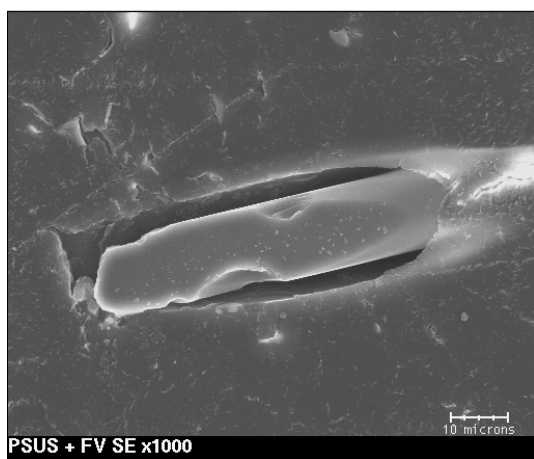
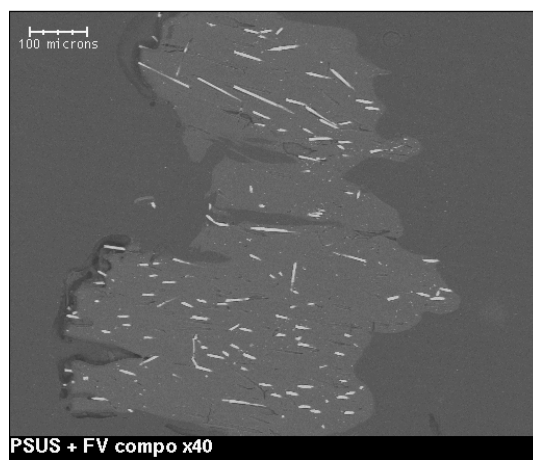
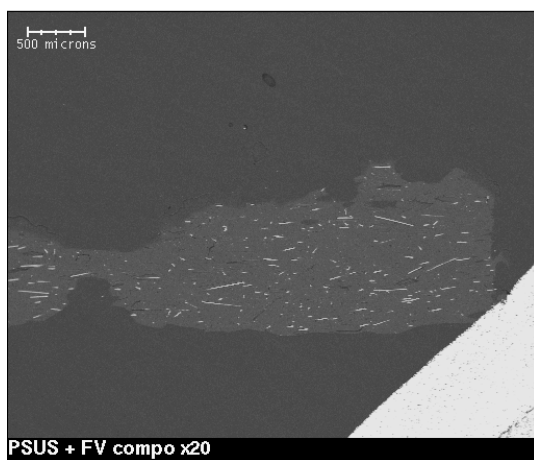
**ANNEXE 13 : Cliches MEB des mélanges de polysulfone UDEL sodé et de 40% vol. de polyéthylène glycol et de 20% en masse de charges de renfort**

---

**PSUSNa + 40% PEG + 20% Fibres de verre extrudés. Vue en coupe**



**PSUSNa + 40% PEG + 20% Fibres de verre extrudés. Vue de la surface**

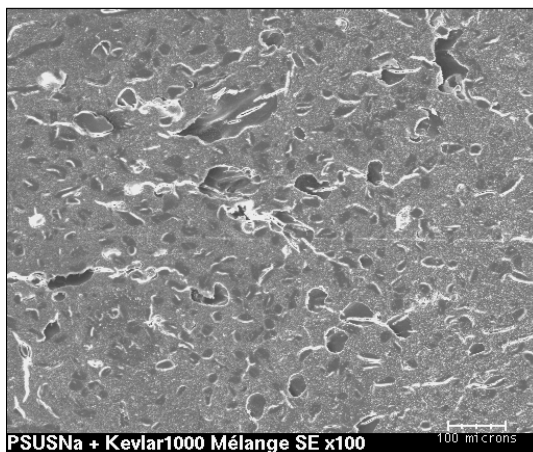
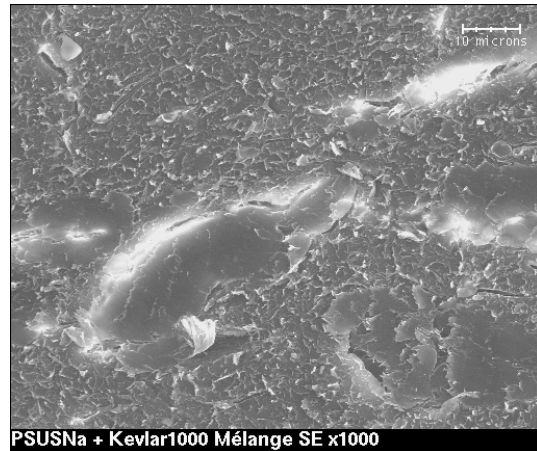
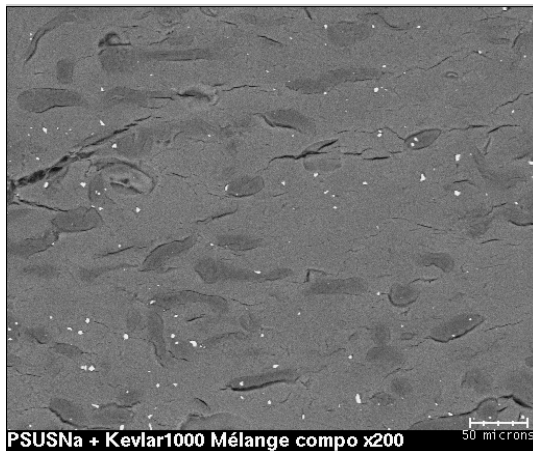


La membrane de polysulfone sulfoné plastifié et chargée de fibres de verre est observée d'abord en coupe, pour voir comment se répartissent les fibres à travers l'extrudat. Au grossissement x80, on voit que toutes les fibres sont orientées dans le sens de l'extrusion. Leur répartition est homogène, et on ne voit pas d'influence du bord de la filière.

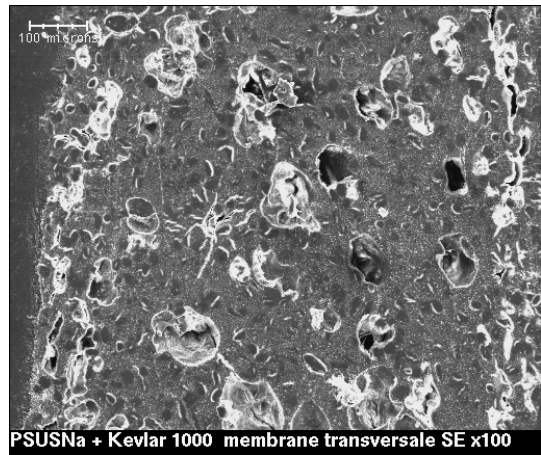
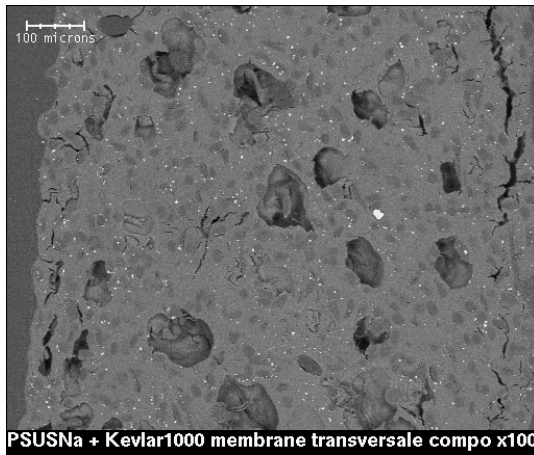
Au grossissement x200, on peut voir un léger retrait autour des fibres. Cette observation est confirmée par l'observation à x500. Un zoom au grossissement x1000 en électrons secondaires sur une fibre permet de mesurer le retrait autour des fibres. Ce retrait est d'une taille comprise entre 2 et 5 microns. Cependant, on n'observe pas de retrait autour de toutes les fibres, et les fibres qui présentent un retrait autour d'elles ne le présentent pas toujours sur toute leur longueur.

Lors de l'observation de la surface de cet échantillon, pour des grossissements de x20 ou x40, on voit que les fibres de verre sont orientées dans le sens de l'extrusion. Cependant, l'alignement n'est pas parfait. On peut observer une déviation de quelques degrés entre différentes fibres. La longueur des fibres les plus longues atteint 100 microns, mais beaucoup sont de taille plus modeste. Cependant, l'analyse par électrons rétro diffusés ne permet pas de savoir si les fibres sont cassés ou si elles plongent à l'intérieur du polymère. Le diamètre des fibres est très constant, aux alentours de 12 microns.

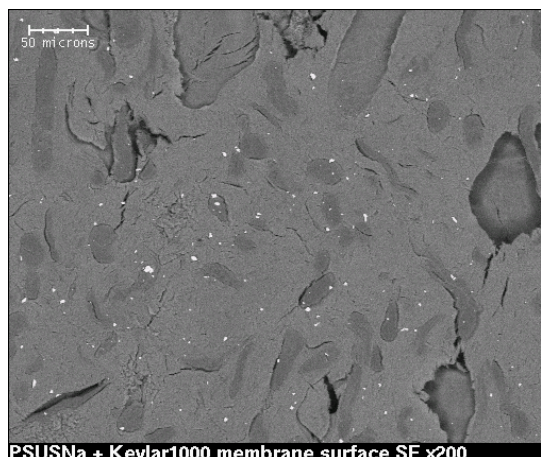
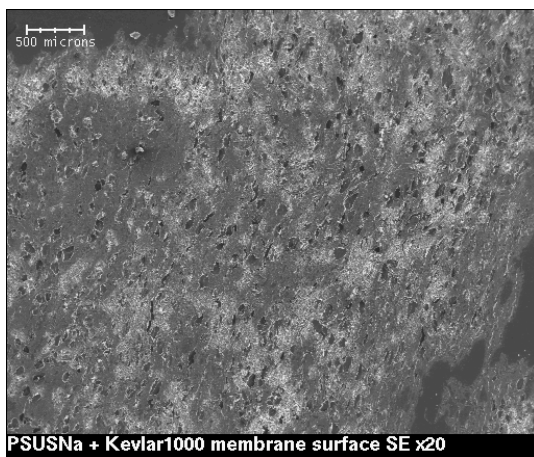
#### **PSUSNa + 40% PEG + 20% Fibres de kevlar mélange. Vue de la surface**



**PSUSNa + 40% PEG + 20% Fibres de kevlar membranes extrudées. Vue transversale**



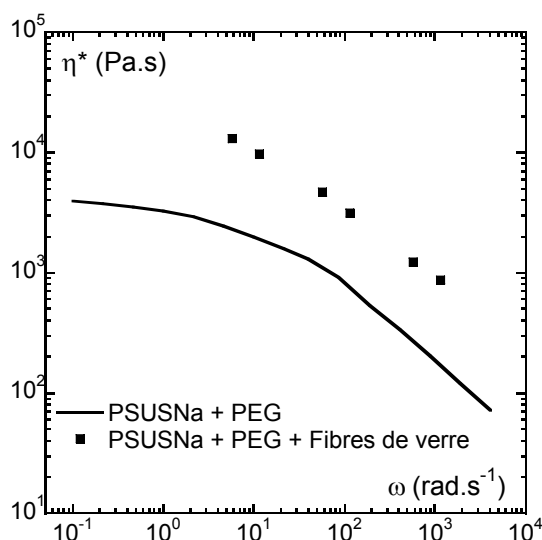
**PSUSNa + 40% PEG + 20% Fibres de kevlar membranes extrudées. Vue de la surface**



## ANNEXE 14 : Courbes rhéométriques des mélanges de polysulfone UDEL sulfoné sodé et de 40% vol. de polyéthylène glycol et de 20% massique de charges de renfort

### PSUSNa + 40% PEG + 15% Fibres de verre

Sur la figure suivante ne sont représentées que les mesures réalisées par rhéométrie capillaire. Pour l'échantillon de polysulfone sulfoné sodé plastifié par 40% de polyéthylène glycol et chargé de 13% de fibres de verre, la viscosité à 140°C est mesurée de 4 à 5 fois supérieure à celle de l'échantillon de référence non chargé. En effet, pour un gradient de cisaillement de  $10 \text{ rad.s}^{-1}$ , la valeur mesurée sur l'échantillon chargé de fibres de verre vaut  $10^4 \text{ Pa.s}$ , alors que celle mesurée sur l'échantillon non chargé vaut  $2.10^3 \text{ Pa.s}$  soit un rapport de facteur 5. De même, pour un gradient de cisaillement de  $10^2 \text{ rad.s}^{-1}$ , la viscosité mesurée sur l'échantillon chargé vaut  $3.10^3 \text{ Pa.s}$ , contre  $7,5.10^2 \text{ Pa.s}$  pour la référence, soit 4 fois plus.



*Courbes de viscosité du mélange de PSUSNa + 40% PEG + 15% Fibres de verre, par rhéométrie capillaire à 140°C, comparaison au PSUSNa + 40% PEG non chargé*

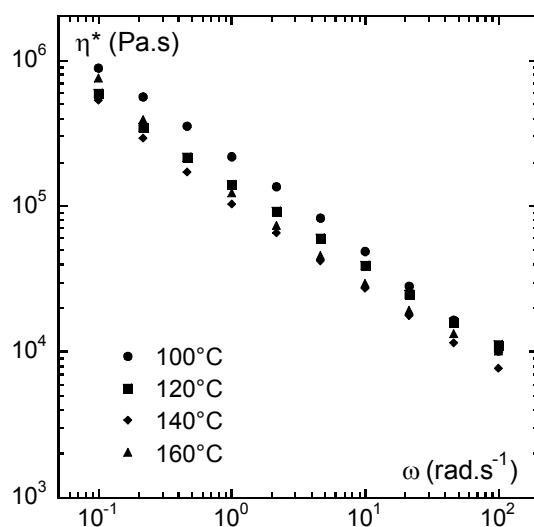
L'utilisation de fibres de verre dans notre mélange a donc induit un renfort de facteur 4 dans notre échantillon. Cette valeur est comparable à celle obtenue par l'adjonction de fibres de carbone. Le renfort théorique calculé par la loi d'Einstein est inférieur à celui mesuré. Ici encore, cela confirme l'influence du facteur géométrique sur le renfort induit.

### PSUSNa + 40% PEG + 40% Fibres de kevlar 2000

La figure suivante représente les courbes de viscosité du mélange de polysulfone sulfoné plastifié par 40% de polyéthylène glycol et chargé de 20% en masse de fibres de kevlar, obtenues par rhéométrie rotative, pour une plage de température comprise entre 100 et 160°C. On n'observe pas sur les courbes de viscosité complexe le plateau représentatif de la zone de comportement newtonien. Les courbes présentent un comportement rhéofluidifiant. On ne remarque pratiquement pas de différence entre les courbes réalisées à différentes températures, elles sont pratiquement confondues.

Lors de la préparation du mélange de polysulfone sulfoné sodé plastifié par 40% de polyéthylène glycol et chargé de 11% de fibres de kevlar, nous avons noté un échauffement très important, de plusieurs dizaines de degrés. On peut donc penser qu'une partie du plastifiant s'est évaporé. Le mélange testé contiendrait donc moins de 40% de polyéthylène glycol, ce qui provoque une très forte augmentation de la viscosité de l'échantillon. Les valeurs de viscosité mesurées sont en effet 10 à 100 fois plus élevées que celles mesurées avec l'échantillon de référence non chargé. Pour confirmer ce renfort important, il faudrait d'une part contrôler la phase de mélange, en optimisant le temps de mélange et en maîtrisant la température. L'objectif serait dans ce cas de limiter, voire d'éliminer, l'échauffement important que nous avons constaté.

Il faudrait d'autre part être en mesure de doser la quantité de plastifiant dans l'échantillon en sortie de mélangeur, pour quantifier le renfort par rapport à un échantillon avec le même taux de plastifiant.



*Viscosité complexe du mélange PSUSNa + 40% PEG + 20% Fibres de kevlar en fonction de la fréquence*