



HAL
open science

Synthèse d'ionomères par polycondensation directe de monomères fonctionnels

Sergio Rojo Duran

► **To cite this version:**

Sergio Rojo Duran. Synthèse d'ionomères par polycondensation directe de monomères fonctionnels. Chimie organique. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1294 . tel-01772270

HAL Id: tel-01772270

<https://theses.hal.science/tel-01772270>

Submitted on 20 Apr 2018

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.



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 34
Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Chimie, Matériaux
Discipline : Organique, Polymères

Soutenue publiquement le 14/10/2017, par :
Sergio ROJO DURAN

Synthèse d'ionomères par polycondensation directe de monomères fonctionnels

Devant le jury composé de :

Iojou, Cristina	Directeur de Recherche CNRS	Université de Grenoble	Rapporteuse
Marechal, Manuel	Chargé de Recherche CNRS	Université de Grenoble	Rapporteur
Gonon, Laurent	Professeur	Université de Grenoble	Examineur
Espuche, Eliane	Professeure	Université Lyon 1	Directrice de thèse
Marestin, Catherine	Chargé de Recherche CNRS	Université Lyon 1	Co-directrice de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. le Professeur Frédéric FLEURY

Président du Conseil Académique

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Didier REVEL

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

Vice-président de la Commission Recherche

M. Fabrice VALLÉE

Directrice Générale des Services

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. X. PERROT

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme C. FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Je remercie tout d'abord le Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) et Régis Mercier pour m'avoir accueilli pour faire cette thèse.

Je remercie également mes directrices de thèse Eliane Espuche et Catherine Marestin pour m'avoir accompagné et aidé tout au long de ma thèse. Leur soutien constant m'a permis de mener cette thèse à bien.

Un grand merci à Sandrine Lyonnard et Matthieu Fumagalli qui, dans le cadre d'une collaboration avec le CEA de Grenoble, ont non seulement réalisé toutes les mesures de SAXS et SANS mais aussi apporté leur conseil dans l'interprétation des résultats obtenus.

Merci au Professeur Fenêt et le service CCRMN qui a permis, grâce à ses analyses, d'effectuer l'élucidation totale de plusieurs monomères. Je remercie également Cristine Lucas de l'équipe C2P2 qui a réalisé les analyses RMN du solide.

De même, je remercie chaleureusement Edouard Chauveau qui m'a tant aidé avec ses conseils et ses connaissances en chimie organique.

Je dédie cette thèse à Samantha Saxer qui m'a soutenu et qui a su me donner les forces nécessaires lorsque j'en avais le plus besoin.

Enfin, je remercie de tout mon cœur ma famille, ma mère, mon père et mon frère, pour leur soutien inconditionnel à tout moment de ma vie. Merci.

Remerciements

Ce manuscrit de thèse décrit la synthèse et la caractérisation d'ionomères conducteurs protoniques pour une application en tant que membrane pour pile à combustible. La stratégie adoptée pour la synthèse de ces polymères repose sur la polycondensation directe de monomères fonctionnels. Pour ce faire, et dans le cadre d'un travail important de chimie organique, la synthèse de trois monomères sulfonés ainsi que de trois monomères phosphonés a été réalisée. Différents polymères perfluorés (polyperfluorocyclobutane (PFCB) et polyaryléthers (PAE) (Polyétheréther cétone (PEEK) et Polysulfone (PS), ont été obtenus par polycondensation directe de ces monomères fonctionnalisés. Il a été possible de synthétiser des copolymères séquencés (à blocs) et comportant un ou deux types de fonctions conductrices protoniques. Afin d'établir d'éventuelles relations structure-propriété pour ces polymères et l'influence du solvant dans la morphologie de la membrane, une étude de la morphologie a été réalisée à partir de plusieurs séries de polymères PAE et leurs analogues « statistiques ». Les valeurs de conductivité des polymères à blocs sont, en général, supérieures à celles de leurs analogues « statistiques ». Un PAE obtenu est particulièrement intéressant, il possède à la fois une conductivité (216 mS.cm^{-1}) nettement supérieure au Nafion[®] et un gonflement plus faible. Le polymère perfluoré (PFCB) obtenu est également très prometteur : la conductivité enregistrée pour ce ionomères est de 138 mS/cm . Ce travail de thèse est, à notre connaissance, le premier exemple de synthèse d'un PFCB sulfoné par polymérisation directe d'un monomère fonctionnel mais il constitue également le premier exemple de synthèse de poly(aryléther)s à blocs sulfonés / phosphonés par copolymérisation directe de deux types de monomères fonctionnels.

This thesis describes the synthesis and characterization of proton conducting polymers for application as membrane for fuel cells (PEMFC). The approach for the synthesis of polymers consists in creating polymers from direct polycondensation of functional monomers, in order to better control their final IEC. Three sulphonated monomers and three phosphonated monomers have been first synthesized. Different types of polyarylethers (one of them is both sulphonated and phosphonated) and one perfluorinated polymer (PFCB) have been synthesized by direct polycondensation of functional monomers. In order to explain the influence of the solvent in the final morphology of the membrane, and the relation between its structure and properties, one morphological study has been realized to the obtained polymers but also to their analogues “statistical” polymers. In general, the blocks polymers obtained the highest values of conductivity. One polyarylether seems particularly interesting, because its conductivity value is much higher than Nafion[®]'s, and has a smaller swelling value. The perfluorinated polymer has also an interesting conductivity value (138 mS/cm). This thesis work is, to the best of our knowledge, the first example of the synthesis of a sulphonated PFCB obtained by direct polycondensation but also the first example of synthesis of a both sulfonated/phosphonated polyarylethers by direct copolymerisation of two types of functional monomers.

Sommaire Général

SOMMAIRE GENERAL	7
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	9
CHAPITRE 1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLY(PFCB)S	
SULFONES	61
CHAPITRE 2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE PAE CONDUCTEURS	
PROTONIQUES	119
PARTIE EXPERIMENTALE	201
CONCLUSION GENERALE	231
ANNEXES	235

Etude Bibliographique

1. INTRODUCTION	12
1.1 PRINCIPE D'UNE PILE A COMBUSTIBLE	12
1.2 LA MEMBRANE DE REFERENCE : LE NAFION®	14
1.3 LA CONDUCTION PROTONIQUE	15
1.3.1 MECANISMES DE CONDUCTION PROTONIQUE	15
2. DEVELOPPEMENT DE POLYMERES ALTERNATIFS POUR PEMFC	18
2.1 LES POLYMERES FLUORES	18
2.1.1 LES PERFLUOROCYCLOBUTANES (PFCB) SULFONES	18
2.2 LES MEMBRANES ALTERNATIVES AROMATIQUES ET HETEROCYCLIQUES	20
2.2.1 POLYBENZIMIDAZOLES SULFONES	21
2.2.2 POLYIMIDES SULFONES	23
2.2.3 POLYARYLEthers SULFONES	26
2.2.3.1 <i>Synthèse de polyaryléthers sulfonés par post-modification</i>	26
2.2.3.2 <i>Synthèse de polyaryléthers sulfonés par polycondensation directe</i>	27
2.2.4 MEMBRANES POLYMERES CONTENANT DES GROUPES ACIDES PHOSPHONIQUES	36
2.2.4.1 <i>Caractéristiques des fonctions phosphoniques / sulfoniques</i>	36
2.2.4.2 <i>Polymères électrolytes contenant des fonctions phosphoniques</i>	37
3. CONCLUSION	46
4. REFERENCES	48

1. Introduction

1.1 Principe d'une pile à combustible

La découverte de la pile à combustible est attribuée à Sir William Groove en 1839 [1], mais les travaux de F.T. Bacon [2] en 1954 sur ce sujet seront fondamentaux pour le développement du concept de la pile à combustible (PAC). Il faudra attendre les années 80 pour voir cette source d'énergie prendre un essor important, stimulant le développement de plusieurs domaines de recherche, notamment celui des véhicules électriques. Le principe de la pile à combustible consiste à convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique. Le combustible et l'électrolyte utilisés dans la PAC ainsi que sa température de fonctionnement sont fonction du domaine d'application de la pile. Selon l'électrolyte utilisé, plusieurs types de piles à combustibles peuvent être distingués: pile à oxyde solide (SOFC), pile à carbonate fondu (MCFC), pile à acide phosphorique (PAFC), pile à membrane électrolyte polymère (PEMFC). Les travaux de cette thèse concernent les PEMFC à hydrogène.

Le schéma général d'une pile à combustible PEMFC à hydrogène et son principe de fonctionnement sont représentés sur la Figure 1:

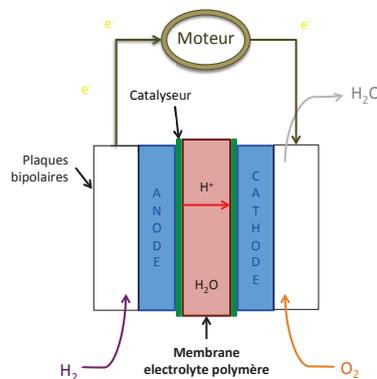
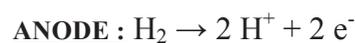


Figure 1. Schéma et principe de fonctionnement d'une PEMFC à hydrogène

Les plaques bipolaires permettent la diffusion des gaz sur les électrodes, la collecte des électrons, l'évacuation de l'eau et l'humidification de la membrane. Par ailleurs, le « cœur de la pile (AME-Assemblage Membrane-Electrode) est composé de deux électrodes (cathode et anode) séparées par une membrane électrolyte polymère (qui est un polymère conducteur ionique).

Les électrodes volumiques comportent une zone de diffusion des gaz et une couche active. Elles sont constituées de plusieurs composants intimement liés qui assurent un triple contact entre les gaz (sur les sites catalytiques), les protons (au niveau des ionomères) et des électrons (dans un conducteur électronique carboné).

Des réactions d'oxydoréduction se produisent au niveau des couches actives de ces électrodes volumiques. L'hydrogène est oxydé à l'anode, se transformant en protons et électrons. A la cathode, la réduction de l'oxygène s'effectue lors de la recombinaison des électrons générés à l'anode et des protons qui ont traversé la membrane. Cette réaction conduit à la formation d'eau et à la génération d'un courant électrique.



La membrane a essentiellement deux rôles : séparer les compartiments anodiques et cathodiques (séparateur physique du comburant et combustible) et assurer le transport de protons de l'anode à la cathode. De fait, elle doit posséder les caractéristiques suivantes :

- a) Posséder une conductivité ionique élevée
- b) Avoir une bonne tenue mécanique
- c) Etre thermiquement stable

- d) Etre chimiquement inerte
- e) Etre faiblement perméable à l'hydrogène et à l'oxygène
- f) Gonfler de façon modérée en milieu hydraté
- g) Avoir une bonne durabilité

L'ensemble des caractéristiques requises pour une membrane PEMFC souligne la difficulté de concevoir un polymère conducteur protonique qui puisse répondre à ces critères.

1.2 La membrane de référence : Le Nafion®

Le Nafion® (commercialisé par Dupont) est actuellement considéré comme « la » membrane de référence. Il est couramment utilisé dans différents prototypes de véhicules équipés de PEMFC. C'est un copolymère perfluoré avec un squelette de type polytétrafluoroéthylène et des chaînes perfluorées sulfonées pendantes.

Ionomères perfluorés sulfonés	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CF}_2\text{---CF}_2)_x\text{---CF---CF}_2\text{---} \\ \\ (\text{O---CF}_2\text{---CF})_y\text{---O---}(\text{CF}_2)_z\text{---SO}_3\text{H} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$						
	Nom commercial	Fabricant	CEI (meq.g ⁻¹)	Masse équivalente (g)	Epaisseur (μm)	x	y
Nafion®	DuPont	0.83 - 1	1000 - 1200	50 - 250	6 - 10	1	2
Flemion®	Asahi Glass	1	1000	50 - 120	3 - 10	0.1	1 - 5
Aciplex® S	Asahi Chemicals	0.83 - 1	1000 - 1200	25 - 100	1.5 - 14	0.3	2 - 5
Dow®	Dow Chemical	1.25	800	125	3 - 10	0	2
Hyflon® Ion	Solvay	1.11	900	-	-	-	-

Tableau 1. Structure et caractéristiques des membranes ionomères perfluorées sulfonées commerciales

D'autres membranes perfluorées de structure similaire à celle du Nafion® ont été développées (Tableau 1), notamment les membranes Aciplex®[3], Dow®[4],

Flemion[®][5] et Hyflon[®][6]. La structure du polymère développé par Dow[®] est similaire à celle du Nafion[®] mais avec une chaîne latérale plus courte. Cette modification de structure se traduit par une amélioration des performances en pile. Actuellement, les membranes Hyflon Ion[®] semblent particulièrement prometteuses [7].

Les polymères conducteurs protoniques sont caractérisés par leur Capacité d'Echange Ionique (CEI, exprimée en meqH⁺/g) qui correspond au nombre de fonctions acides conductrices (H⁺)/gramme de polymère sec.

1.3 La conduction protonique

La conductivité protonique est l'une des caractéristiques principales des membranes polyélectrolytes. Il existe différents dispositifs expérimentaux permettant de mesurer cette propriété, soit par des mesures ex-situ par spectroscopie d'impédance [8, 9], soit par des analyses in-situ lors de tests en pile [10, 11]. Les valeurs obtenues varient en fonction des modes de mesure (mesure transversale ou longitudinale) et des conditions d'analyses. Ceci rend parfois difficile la comparaison de valeurs reportées dans la littérature pour différents polyélectrolytes. Pour la membrane Nafion(115), dans des conditions conventionnelles de mesure en milieu totalement hydraté et à température ambiante, des valeurs de l'ordre de 70-80 mS/cm sont typiquement décrites [12].

1.3.1 Mécanismes de conduction protonique

Il est aujourd'hui communément accepté que le transport protonique dans les polymères électrolytes peut se produire par une combinaison de différents mécanismes. Le premier mécanisme, dit de Grotthus implique le transfert de protons

le long de la chaîne macromoléculaire par formation successive de liaisons hydrogènes et régénération d'ions H_3O^+ [13]. Le second mécanisme, décrit par Kreuer, concerne un mécanisme « véhiculaire » dans lequel les protons sont transportés par les molécules d'eau auxquelles ils sont associés par un processus de diffusion. Le type de mécanisme impliqué dépend fortement du taux d'hydratation de la membrane. Différentes études ont montré que le mécanisme de Grotthus est dominant à fort taux d'hydratation alors que le mécanisme véhiculaire est favorisé à faible taux d'hydratation [14]. Par ailleurs, l'état d'hydratation des membranes joue un rôle important sur la morphologie des matériaux : à faible taux d'hydratation, l'eau présente est fortement associée aux fonctions sulfoniques et tend à former des domaines hydrophiles discrets. Dans ce cas, la conductivité protonique est limitée par la structure discontinue de la membrane. En revanche, pour des taux d'hydratation plus élevés, un seuil de percolation des domaines hydrophiles peut être atteint et favoriser la conduction protonique. Afin de mieux comprendre les paramètres clefs régissant les principes de conduction protonique dans les polyélectrolytes, de nombreuses études ont été menées de façon à établir des relations microstructure/conduction protonique. La plupart de ces travaux ont été réalisés sur le Nafion[®] [15], par diffusion de neutrons aux petits angles ou diffusions de rayons X. Plusieurs modèles ont été décrits. L'un des plus connu, développé par Gierke dans les années 80 [16, 17] décrit la formation de clusters hydrophiles interconnectés dans une matrice hydrophobe, pour des taux de gonflement supérieurs à 20%. Toutefois, ce modèle se révèle relativement incomplet. Une étude récente qui repose sur le caractère anisotrope du Nafion[®] [18] propose une représentation schématique plus exhaustive de l'évolution structurale du Nafion[®], en fonction de son état d'hydratation

(Figure 2), avec une structure présentant des agrégats fibrillaires qui se dissocient pour les forts taux d'hydratation.

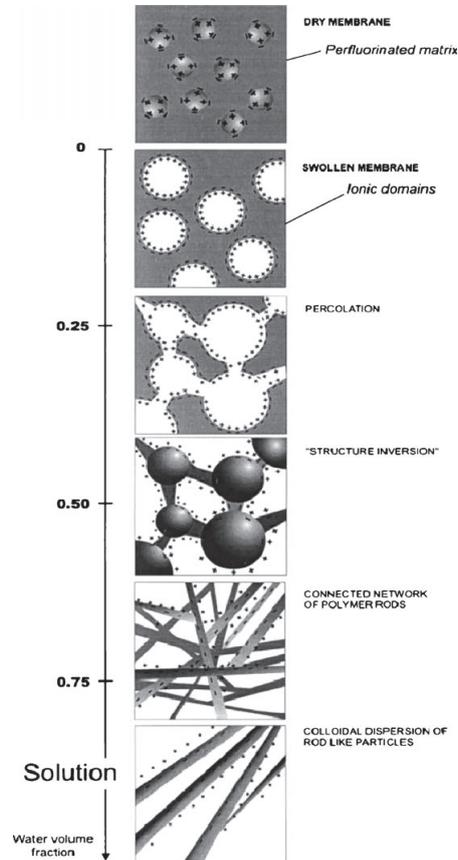


Figure 2. Evolution structurale du Nafion en fonction de l'état d'hydratation proposé par Gebel G.

De ces différents travaux, il apparaît clairement qu'une conduction protonique élevée est fortement dépendante de la morphologie des membranes et plus particulièrement de leur nanostructuration, avec la présence de zones hydrophiles et hydrophobes bien définies.

Quelques limitations importantes du Nafion[®] ont été mises en évidence. En effet, le polymère a un coût de production élevé et une température limite de fonctionnement relativement faible (de l'ordre de 100 °C) à partir de laquelle il perd ses propriétés

mécaniques. Pour essayer de résoudre ce problème, de nombreuses stratégies ont été abordées afin de trouver des matériaux alternatifs.

2. Développement de polymères polyélectrolytes alternatifs pour PEMFC

Le développement de nouvelles membranes conductrices protoniques performantes constitue un véritable défi. De très nombreux travaux sont consacrés à ce domaine [12]. Nous avons choisi d'évoquer ici seulement quelques types de structures macromoléculaires qui ont fait (ou font) l'objet d'un intérêt particulier dans la recherche de membranes alternatives au Nafion[®].

2.1 Les polymères fluorés

2.1.1 Les Perfluorocyclobutanes (PFCB) sulfonés

Grâce à leurs propriétés thermiques et leur stabilité chimique élevées, les poly(arylPerFluoroCycloButane)s (PFCB) sont considérés comme des matériaux très intéressants dans différents domaines d'applications [19-21]. L'incorporation de groupements conducteurs protoniques sur de telles structures macromoléculaires a récemment été étudiée pour le développement de membranes pour piles à combustible [22-24]. Les PFCB conducteurs protoniques sont, actuellement, typiquement obtenus par post-modification de PFCB préparés au préalable (Figure 3) ou commerciaux.

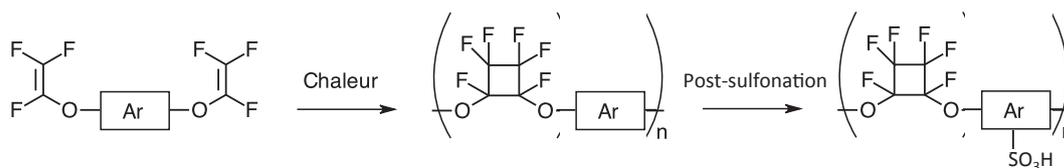


Figure 3. Schéma de synthèse d'un polymère PFCB sulfoné via post-modification

L'incorporation de fonctions acides sulfoniques comme groupements conducteurs protoniques est couramment réalisé par sulfonation directe du polymère [25-27], mais d'autres voies de synthèse sont également décrites : par bromation suivie d'un couplage d'Ullmann [28, 29], par acylation puis substitution nucléophile aromatique, ou encore par réaction de métallation puis réaction avec la 1,3-propanosultone [30]. Afin de pouvoir contrôler la microstructure du polymère final (la Capacité d'Echange Ionique (CEI, $\text{meqH}^+ \text{g}^{-1}$) ainsi que l'incorporation des fonctions acides sulfoniques dans le squelette polymère aromatique), la plupart des post-modifications décrites dans la littérature ont été réalisées sur des polymères possédant des séquences spécifiques, favorables à des réactions de post-modification [27, 31, 32]. Les premières caractérisations de conductivité protonique de ce type de matériaux semblent prometteuses [33, 34].

La synthèse d'un PFCB par polycondensation directe de monomères portant des fonctions acides semble une alternative très intéressante car elle permet de contrôler le taux de fonctions acides dans le polymère final et permet d'envisager la synthèse d'une large gamme de structures poly(arylpérfuorocyclobutane)s. A ce jour, très peu d'exemples de polymères synthétisés selon cette stratégie ont été décrits [35, 36]. La raison la plus probable semble liée à des difficultés associées à la synthèse de ces monomères et /ou à leur polymérisation.

A notre connaissance, seulement trois brevets de LG [36], General Motor [35] et 3M [37] ont décrit la synthèse de monomères bistrifluorovinyl éther fonctionnalisés (soit sous forme acide sulfonique sel de potassium ou sous leur forme analogue fluorosulfonyles $-\text{SO}_2\text{F}$). En revanche, aucun polymère de masse molaire élevé synthétisé par cyclodimérisation $2\pi + 2\pi$ n'a été décrit.

2.2 Les membranes alternatives aromatiques et hétérocycliques

La conception et le développement de nouvelles membranes conductrices protoniques à partir de structures aromatiques et hétérocycliques a conduit à des efforts de recherche importants [7, 38, 39]. L'objectif visé consiste à élaborer des matériaux qui soient susceptibles de fonctionner à haute température (120-140°C) afin d'améliorer les cinétiques des réactions électrochimiques impliquées lors du fonctionnement de la pile et à réduire les coûts des catalyseurs. Les polymères aromatiques et hétérocycliques ne sont généralement pas intrinsèquement conducteurs protoniques. Pour assurer une conduction ionique, ils doivent être dopés ou fonctionnalisés par des fonctions conductrices protoniques.

Deux stratégies de synthèse permettant l'introduction de groupements sulfonates sur une chaîne polymère sont actuellement connues. La première stratégie, appelée post-modification, vise à introduire les fonctions sulfoniques sur des polymères commerciaux par dissolution de ces derniers dans l'acide sulfurique concentré ou utilisant un autre agent de sulfonation tel que l'oléum, l'acide chlorosulfonique ou le trioxyde de soufre. Dans cette stratégie, le degré de sulfonation est contrôlé par la durée de la réaction de sulfonation. Par ailleurs, il a été démontré que ces conditions de réactions conduisent à des défauts dans la chaîne polymère, tels que des scissions, limitant ainsi la durée de vie de la pile à combustible. L'un des inconvénients majeur

de cette stratégie est lié à l'absence de contrôle de la distribution des fonctions sulfoniques dans la chaîne polymère. Le taux de sulfonation optimum pour ces polymères résulte d'un équilibre entre une CEI suffisamment élevée et de bonnes propriétés mécaniques des membranes dans leur état hydraté, à hautes températures.

Contrairement à la post-sulfonation, la polycondensation directe de monomères sulfonés et non sulfonés permet de mieux contrôler la structure finale des polymères. Cette approche nécessite toutefois la synthèse préalable de précurseurs fonctionnels.

Basé sur ces deux approches, différentes structures macromoléculaires aromatiques et hétérocycliques connues pour leur stabilité thermique, chimique et leur résistance à l'hydrolyse ont plus particulièrement été étudiées.

2.2.1 Les Polybenzimidazoles sulfonés

Les polybenzimidazoles (PBI) sont des polymères aromatiques thermiquement et chimiquement stables. Ces polymères sont susceptibles d'être utilisés en tant que polyélectrolytes pouvant fonctionner à hautes températures et en milieu anhydre, lorsqu'ils sont dopés avec de l'acide phosphorique (Figure 4) [40, 41].

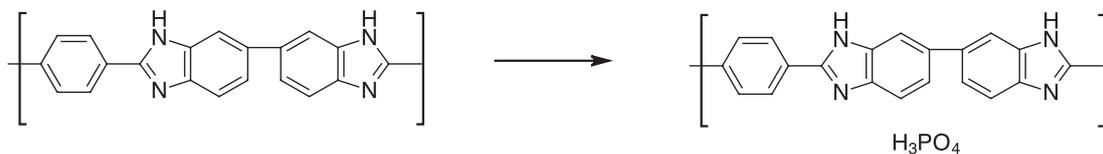


Figure 4. Doping d'une polybenzimidazole avec l'acide phosphorique

Il a été montré que de telles membranes pouvaient fonctionner près de 5000h dans une pile. Toutefois, des températures supérieures à 150°C sont nécessaires pour obtenir ces résultats. Par ailleurs, des problèmes d'éluion des charges conductrices

protoniques non liées de façon covalente à la structure macromoléculaire limitent ce système.

Différentes stratégies de synthèse ont été envisagées pour l'obtention de PBI sulfonés. Une première approche consiste à introduire des groupements acides sulfoniques par post-modification d'une structure polybenzimidazole préexistante (Figure 5) disponible commercialement [42-44].

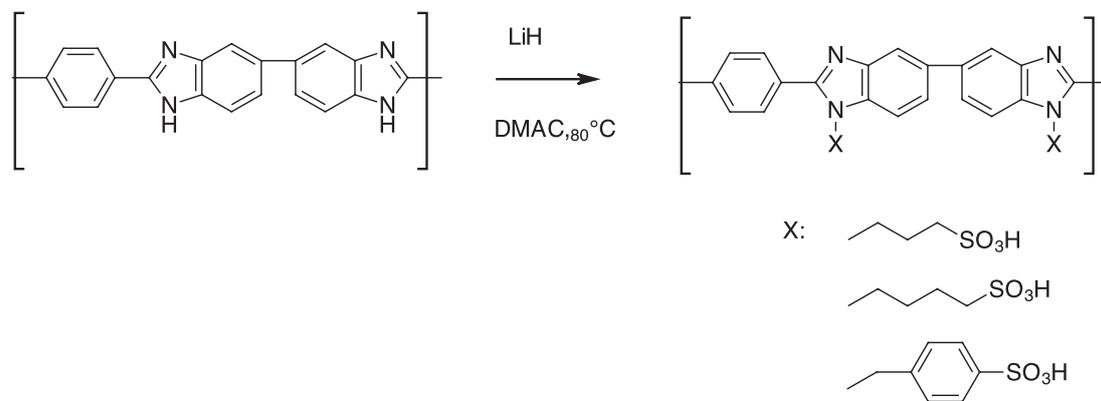


Figure 5. Introduction des fonctions sulfonées dans une polybenzimidazole commerciale par post-modification

Si la conductivité ionique de ces matériaux est de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-2}$ à 40°C et 100%RH, le gonflement des membranes atteint 30% à température ambiante.

Une autre stratégie consiste à incorporer les fonctions sulfoniques sur le squelette polymère polybenzimidazole par polycondensation directe de monomères déjà sulfonés (Figure 6). Certains travaux reposent sur l'utilisation de diacides sulfonés [45-47], alors que d'autres reposent sur l'incorporation de bis-diamines sulfonées [46].

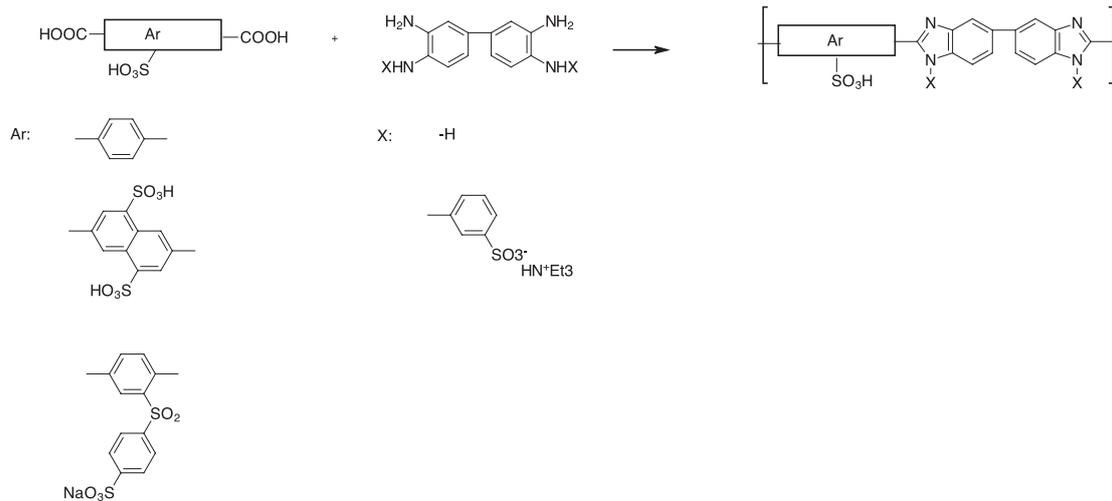


Figure 6. Synthèse de polybenzimidazoles par polymérisation directe à partir de monomères fonctionnels

L'incorporation de ces monomères fonctionnels permet de synthétiser des copolymères statistiques ou séquencés avec des CEI pouvant aller jusqu'à 2,5 meqH⁺/g. De façon générale, ces structures macromoléculaires permettent l'élaboration de membranes qui gonflent peu, mais dont la conductivité ionique reste relativement faible.

2.2.2 Polyimides sulfonés

Parmi les différentes structures macromoléculaires qui ont été envisagés comme conducteur protonique alternatif au Nafion[®], les polyimides sulfonés (SPIs) sont des matériaux macromoléculaires qui ont fait l'objet de très nombreuses études. Une attention particulière a été portée sur leur mode de synthèse, leur caractérisation physico-chimique, leur stabilité, et l'établissement de relations structure-propriétés [48]. Typiquement, la synthèse de ce type de polymère est réalisée par polycondensation directe d'un dianhydride naphthalénique (le NTDA) d'une diamine sulfonée et d'un comonomère diamine non sulfoné (Figure 7).

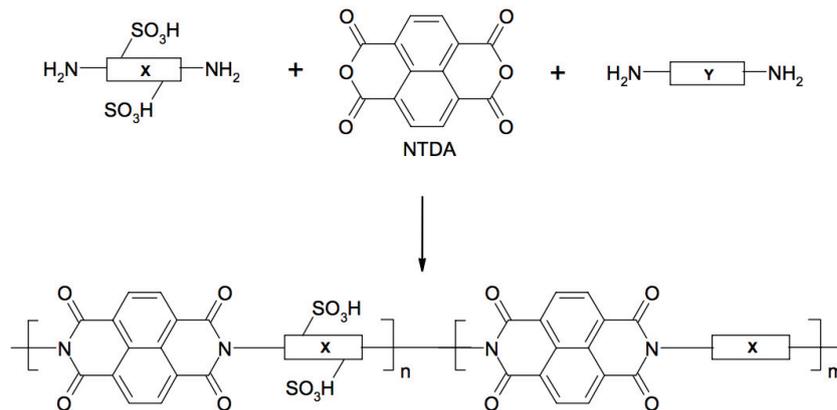


Figure 7. Polycondensation directe de NTDA avec une diamine sulfonée et une diamine non-sulfonée

Dans ce type de synthèse, la CEI finale du polymère peut être aisément contrôlée, en ajustant le rapport stœchiométrique des monomères impliqués. Un travail considérable a été réalisé pour développer de nombreuses diamines [48, 49]. L'incorporation de ces précurseurs fonctionnels a permis d'introduire les fonctions sulfoniques conductrices protoniques sur les polyimides, soit directement dans la chaîne macromoléculaire [50], en chaîne latérale, au bout de chaînes alkyles [51] ou perfluorées [52]. Par ailleurs, il a été montré [53] qu'il était possible de contrôler l'architecture des polymères en induisant une structuration séquencée en blocs hydrophiles à blocs hydrophobes par une synthèse « one-pot / two –steps ».

Des analyses structurales et physico-chimiques systématiques ont permis d'établir des corrélations entre la structure chimique des polymères et les propriétés macroscopiques des membranes finales. Des variations significatives de gonflement et de conductivité ionique ont pu être mises en évidence, pour des polymères ayant la même CEI. Ces résultats suggèrent que la répartition des fonctions sulfoniques dans la chaîne macromoléculaire est un paramètre capital et influence fortement le gonflement et la conductivité protonique des membranes.

D'après différentes études, il apparaît que la structuration des chaînes macromoléculaires avec des séquences hydrophiles et hydrophobes permette d'améliorer les propriétés des matériaux. Il semble communément accepté que la présence de segments non ioniques contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques des membranes (en limitant leur gonflement) alors que l'existence de blocs hydrophiles favorise la formation de domaines ioniques bien définis (qui interviennent dans les processus de conduction).

Sur la base des études réalisées ces 20 dernières années, des polyimides sulfonés présentant des conductivités protoniques élevées, ($> 0.1 \text{ S/cm}$ pour des polymères fortement sulfonés [54, 55]), gonflements modérés (17-22% prise en masse d'eau à 25°C pour une CEI de $0.86 \text{ meqH}^+\text{cm}^{-1}$ [53]), et stabilité à l'hydrolyse améliorée ont été développés. Des performances similaires au Nafion[®] (Figure 8) ainsi qu'un test de 5000 heures dans une pile H_2/Air à 80°C et 90%RH ont été reportés par Watanabe et al. [56].

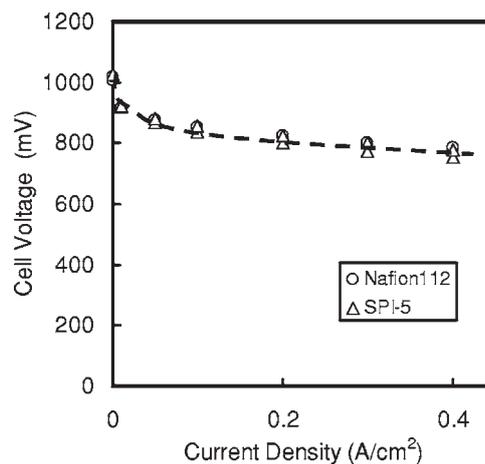


Figure 2. Initial I - V curves operated with H_2/air humidified as 90% RH (high humidity) at $T_{\text{cell}} = 80^\circ\text{C}$.

Figure 8. Performances comparées d'une membrane polyimide sulfoné et d'une membrane Nafion[®] 112 pour un test à 80°C et 90%RH

2.2.3 Polyaryléthers sulfonés

2.2.3.1 Synthèse de polyaryléthers sulfonés par post-modification de polyaryléthers précurseurs

De par leurs propriétés thermiques et chimiques intrinsèques et par la grande diversité des structures envisageables, les polyaryléthers (polysulfones (PS), polyéthers éthers cétones (PEEK), etc.) ont suscité un intérêt particulier pour le développement de nouveaux polymères polyélectrolytes. Différents groupes se sont intéressés à la post-sulfonation de polyaryléthers en présence de divers agents de sulfonation (Figure 9).

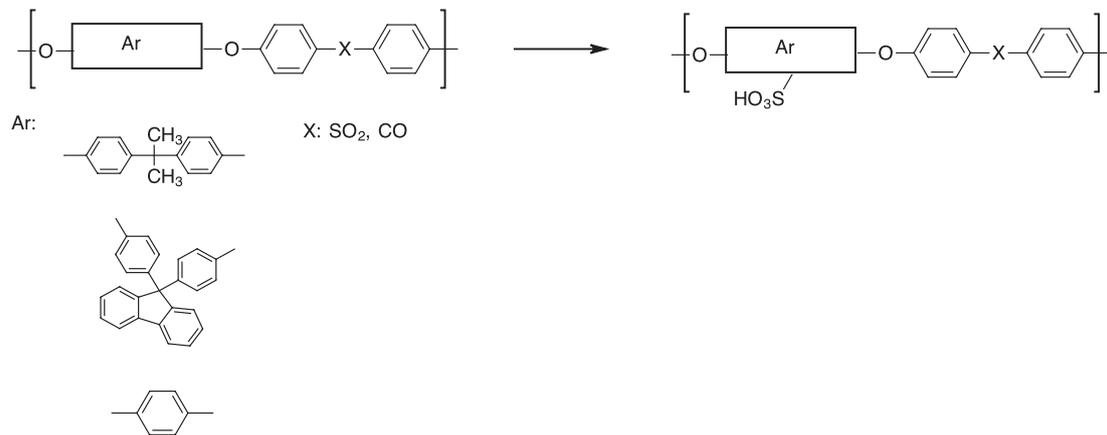


Figure 9. Synthèse de polysulfones sulfonées (X : SO₂) et polyaryléthers éthers cétones sulfonées (X : CO) par post sulfonation

Ainsi, Mulhaupt s'est intéressé à la sulfonation de l'Udel, en présence de chlorosulfonate de triméthylsilyle [57]. Watanabe et al. [58] ont employé une méthode similaire pour sulfoner des polysulfones contenant des groupements de type fluorène, à l'aide d'acide chlorosulfonique. De façon analogue, le PEEK peut être sulfoné dans l'acide sulfurique concentré [59-60] ou encore par post-modification par un intermédiaire lithié [61].

Typiquement, des capacités d'échange ioniques comprises entre 1 et 2 meqH⁺/g sont atteintes. En règle générale, les membranes élaborées à partir de ces polymères ont des conductivités ioniques du même ordre de grandeur que le Nafion (110 mS/cm) pour des températures de 80-100°C, mais ces matériaux présentent des gonflements excessifs (>100%). Selon ce procédé, le degré de sulfonation des polymères obtenus dépend des conditions expérimentales utilisées, telles que le temps de réaction, la température, la concentration ou la nature des agents de sulfonation. La CEI finale des polymères est relativement difficile à contrôler. Par ailleurs, des réactions secondaires indésirables (réticulation et/ou dégradation du squelette macromoléculaire) sont susceptibles de se produire.

2.2.3.2 Synthèse de polyaryléthers sulfonés par polycondensation directe de monomères fonctionnels

La polycondensation directe de précurseurs sulfonés permet d'assurer un meilleur contrôle de la proportion des groupes acides sulfoniques introduits dans le polymères final, en ajustant le rapport stœchiométrique des monomères sulfonés et des comonomères non sulfonés. Cette méthode de synthèse permet également de mieux contrôler la localisation des groupes sulfoniques dans les chaînes macromoléculaires. C'est probablement pour ces raisons que de nombreux travaux ont été réalisés sur la synthèse de précurseurs sulfonés [62-65]. Parmi les différents précurseurs sulfonés considérés, deux structures ont plus particulièrement été étudiées (Figure 10) : la dichlorodiphénylsulfone sulfonée développée par McGrath et al. [64] et la difluorobenzophénone sulfonée synthétisée par Wang et al. [65].



Figure 10. Structure de la dichlorodiphénylsulfone et la difluorobenzophénone

Le groupe de J. McGrath a réalisé de nombreux travaux sur les polysulfones sulfonés [65]. Les valeurs de conductivité obtenues pour ces polymères sont de l'ordre de 134 mScm^{-1} mais les valeurs de gonflement restent excessives (54 % à température ambiante) [66].

De nombreuses études basées sur la polycondensation directe de précurseurs fonctionnels ont permis d'établir des relations structures-propriétés. Il semble aujourd'hui communément établi que l'incorporation de groupements volumineux ou flexibles permet d'améliorer la solubilité des polymères dans les solvants organiques classiques et de favoriser le gonflement et la reprise en eau des membranes [67]. La présence d'unités de type diphenylsulfure a des effets bénéfiques sur la stabilité à l'oxydation des polymères (du fait de leur possible transformation en liaisons sulfones) [68]. Par ailleurs, Maier et al. [69] ont montré que des polysulfones sulfonés ne contenant que des motifs SO_2 avaient une stabilité chimique élevée et un gonflement à l'eau modéré (gonflements de 25% à 45% pour des polymères de CEI de 2,3 à des températures variant de 25°C à 140°C). Il a été montré que la conductivité protonique ne dépend pas seulement de la capacité d'échange ionique du polymère, mais également de la localisation et de la répartition de ces groupes le long des chaînes macromoléculaires.

De très nombreux travaux ont été consacrés la synthèse de polyaryléthers sulfonés ayant des architectures variables et à étudier les relations entre ces différentes

structures et les propriétés macroscopiques finales des membranes élaborées à partir de ces polymères [7, 70]. Plusieurs types de structures ont été décrits (Figure 11).

Les fonctions sulfoniques peuvent être incorporées directement sur la chaîne macromoléculaire principale (« main-chain »), en chaîne latérale (« side-chain ») ou « comb-shaped »), de façon aléatoire dans la chaîne macromoléculaire (« random » ou « statistique »),) sous la forme de séquences ou blocs hydrophiles (« multi-blocks »), ou encore localisées sur des sites spécifiques (« locally densely sulfonated »).

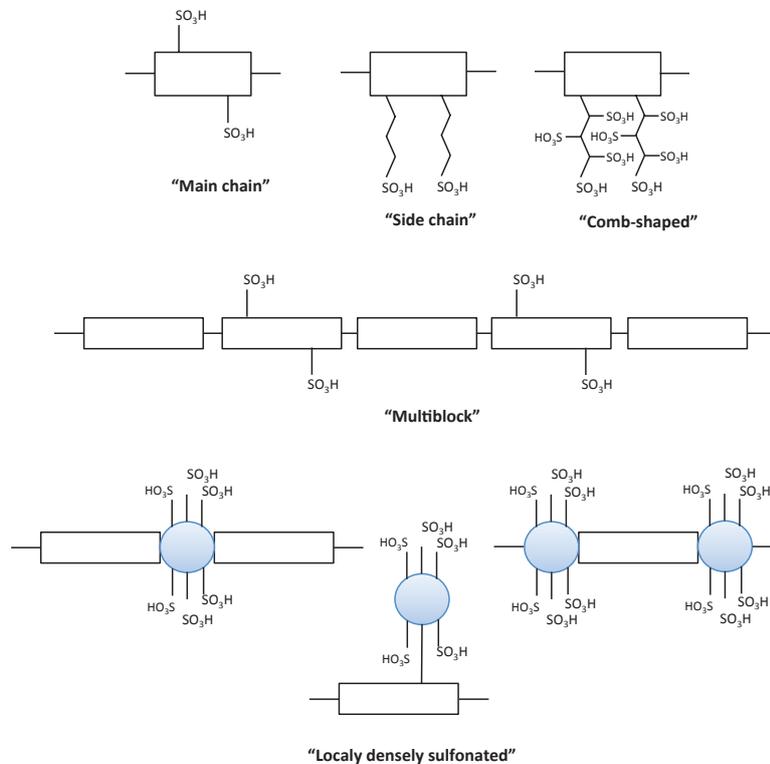


Figure 11. Types de structures des polyaryléther sulfones sulfonées

2.2.3.2.1 Synthèse de polyaryléthers avec chaînes latérales alkyles sulfonées flexibles

Li et al. [72] ont synthétisé des polyarylsulfones sulfonées possédant de longues chaînes alkyles flexibles (Figure 12).

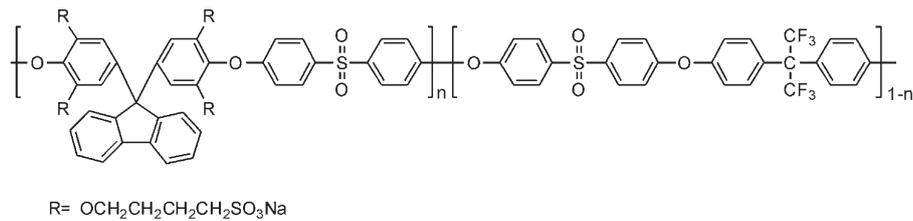


Figure 12. Structure d'une polyarylsulfone possédant des chaînes alkyles sulfonées

Ces auteurs mentionnent la présence de phases ségréguées hydrophiles/ hydrophobes. Ils suggèrent que les groupes acides sulfoniques s'agrègent en petits clusters hydrophiles, ce qui favorise les phénomènes de transport protonique. La synthèse des polymères aromatiques statistiques porteurs d'une chaîne latérale aliphatique a également été décrite dans les travaux de Jannasch et al [73]. Pour ces polymères, la conductivité mesurée varie de 8 à 34 mScm⁻¹ à 70 °C et 98% HR pour des CEI de 1.1 à 1.5 meqH⁺g⁻¹. Les valeurs de gonflement à l'eau enregistrées varient respectivement de 24 à 35% à 20 °C.

2.2.3.2.2 Synthèse de polyaryléthers avec chaînes latérales aryles sulfonées

Jannasch et al. ont décrit la synthèse de PAE statistiques porteurs de chaînes latérales aromatiques [74, 75] (Figure 13). Les valeurs de conductivité protonique obtenues dans l'eau pour ces membranes varient de 1 à 50 mScm⁻¹ à 25 °C pour des CEI de 0.8 à 1.27 meqH⁺g⁻¹. Les valeurs de gonflement à l'eau mesurées pour ces polymères vont de 15 à 38% à 25 °C. Ils ont ensuite étudié l'effet de différentes chaînes aryles latérales [76] sur les propriétés.

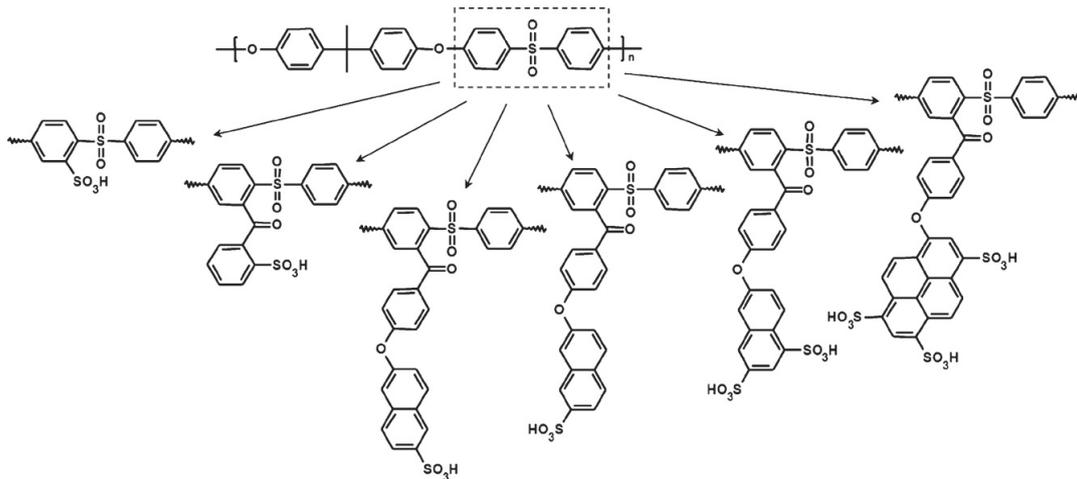


Figure 13. Différentes structures d'un PAE avec des chaînes latérales aryles sulfonées

Par des analyses de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS), il apparaît que la présence de chaînes latérales espaçant les fonctions sulfoniques de la chaîne macromoléculaire principale favorise la formation de clusters ioniques et des conductivités protoniques élevées, pour des polymères ayant des CEI comparables. En effet, ils ont constaté, à faible ou moyen taux d'humidité relative, que la conductivité de ce type de membranes est plus élevée lorsque la chaîne sulfonée latérale est plus longue. Par ailleurs, la stabilité thermique ainsi que la température de transition vitreuse des membranes sont également impactées par la structure des chaînes latérales.

2.2.3.2.3 *Synthèse de polyaryléthers avec chaînes latérales perfluorées*

Yoshimura et al. ont introduit des fonctions perfluoroalkylés sur des PAE par couplage d'Ulmann sur un polymère PAE commercial après une étape de bromation [77] (Figure 14).

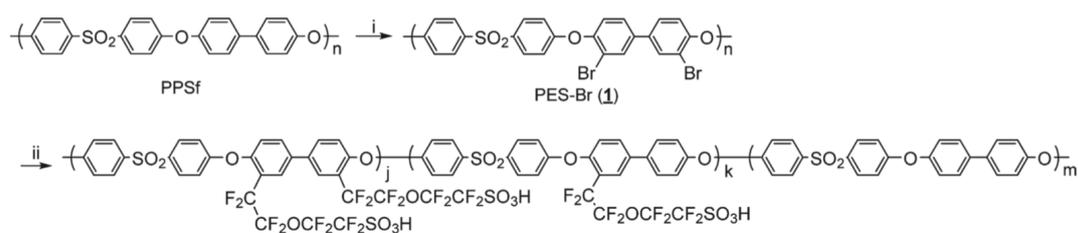


Figure 14. Introduction des fonctions perfluoroalkylées sur un PAE commercial par couplage d'Ullmann

Nabayashi et al. et Mikami et al. ont, en revanche, greffé la chaîne perfluoroalkylée sur un PAE halogéné obtenu par polycondensation d'un monomère préalablement halogéné [78, 79] (Figure 15).

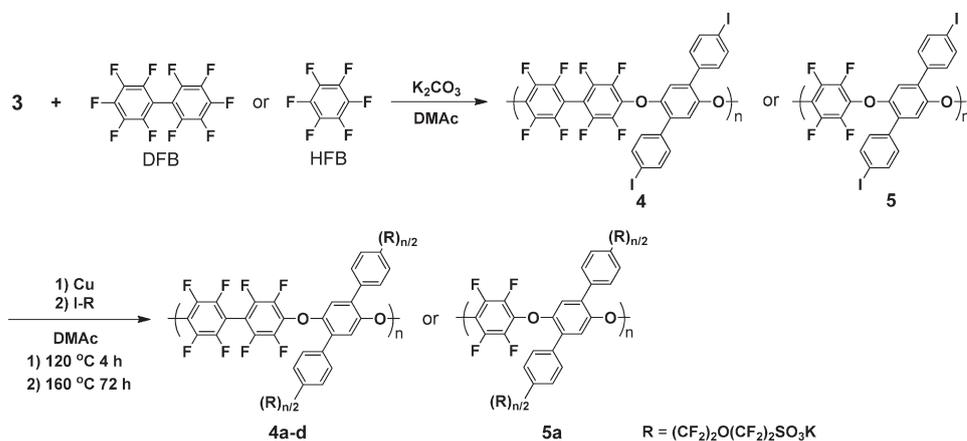


Figure 15. Introduction des chaînes perfluoroalkylées sur un PAE halogéné obtenu par polycondensation directe d'un monomère préalablement halogéné.

Les valeurs de conductivité mesurées sont de 60 mScm^{-1} pour le polymère de Yoshimura et al. ($\text{CEI} = 1.34 \text{ meqH}^+ \text{g}^{-1}$), et 100 mScm^{-1} pour celui de Nabayashi et al. ($\text{CEI} = 1.38 \text{ meqH}^+ \text{g}^{-1}$) et 50 mScm^{-1} ($\text{CEI} = 1.4 \text{ meqH}^+ \text{g}^{-1}$) pour celui de Mikami et al. pour des gonflements à l'eau de 92, 15 et 20% respectivement [77, 78, 79].

2.2.3.2.4 Synthèse de polyaryléthers sulfonés « à blocs »

Différentes approches ont été décrites pour la synthèse de polyaryléthers sulfonés à blocs :

- 1) Par réaction entre des oligomères téléchéliques hydrophiles d'une part et hydrophobes d'autre part (Figure 16).

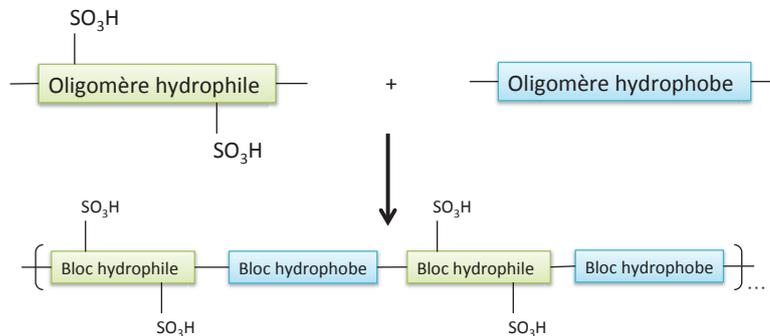


Figure 16. Stratégie d'obtention d'un PAE « à blocs » par réaction entre oligomères téléchéliques

Les travaux de Roy et al. [80, 81] ont mis au point cette technique de synthèse afin de déterminer l'influence de la structure sur le transport protonique.

- 2) Par post-modification d'un polymère précurseur ayant une structuration séquencée, avec des sites permettant l'introduction de fonctions acides sulfoniques sur certaines séquences prédéfinies [7] (Figure 17).

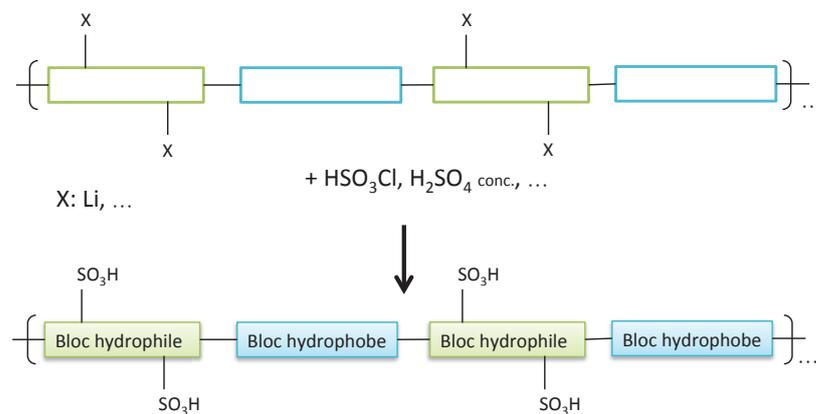


Figure 17. Stratégie d'obtention d'un PAE « à blocs » par post-modification d'un polymère précurseur

3) En faisant réagir un monomère précurseur fonctionnel lors d'une réaction de polycondensation en deux étapes [82, 83] (Figure 18).

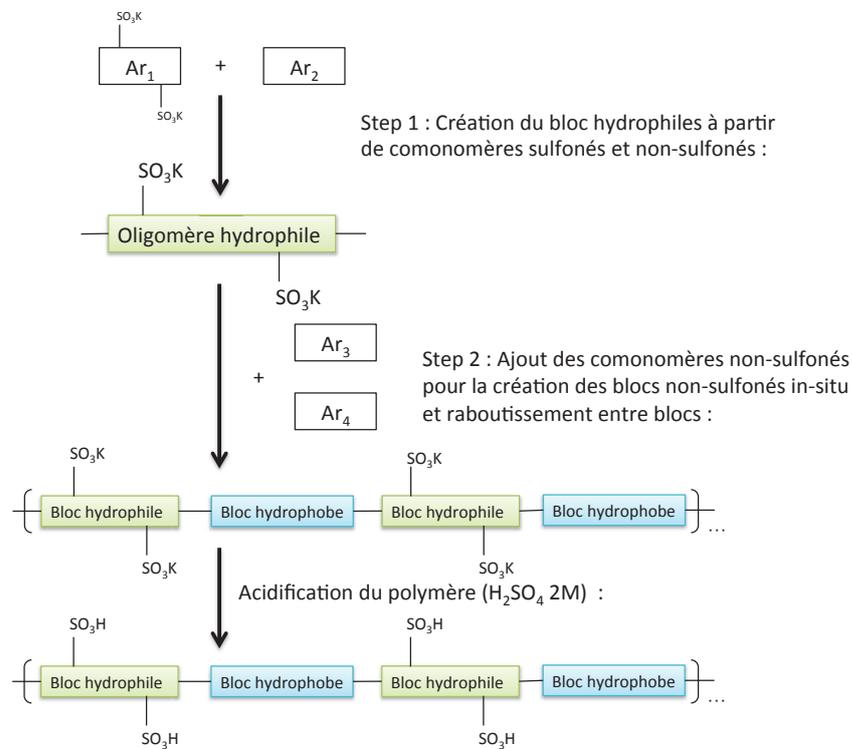


Figure 18. Stratégie de synthèse d'un PAE à blocs via la méthode « 1 pot, 2 steps »

Roy et al. [84] ont montré que l'influence du taux d'hydratation des polymères « à blocs » sur la conductivité est moins importante que pour les polymères « statistiques ». D'autre part, Zhao et al. [85, 86] ont montré que la conductivité des copolymères « à blocs » augmente lorsque la taille des séquences hydrophobes dans les polymères est plus longue. Ce résultat est attribué à une morphologie spécifique des membranes due à la présence de ségrégation de phases entre les séquences hydrophiles et hydrophobes des polymères. Outre cet effet bénéfique sur la conduction protonique, la structuration à bloc des polyélectrolytes permet également de réduire très souvent le gonflement à l'eau des membranes.

2.2.3.2.5 *Synthèse de polyaryléthers avec de motifs fortement sulfonés*

De façon analogue, l'incorporation de motifs fortement sulfonés (Figure 19) (contenant 4 [87, 88], 7 [89], 8 [90] ou 18 fonctions acides sulfoniques [91]) soit dans la chaîne macromoléculaire principale, en chaîne latérale [92] ou en tant que bouts de chaînes [93] a été étudiée. La plupart de ces travaux repose sur la post-sulfonation de sites particuliers et très peu d'articles mentionnent la synthèse de monomères fortement sulfonés [94-98].

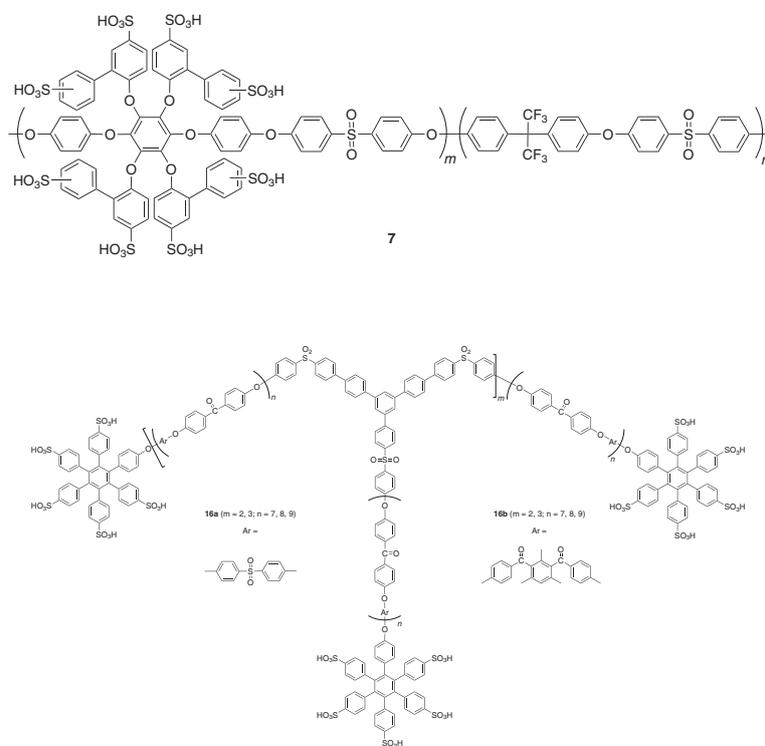


Figure 19. Exemple des structures polymères avec des domaines fortement sulfonés

2.2.4 Membranes électrolytes polymères contenant des groupes acides phosphoniques

2.2.4.1 Caractéristiques des fonctions phosphoniques / sulfoniques

Il semble clairement établi que la conductivité protonique des polymères sulfonés dépende fortement de leur taux d'hydratation et soit considérablement réduite à faible taux d'humidité (ce qui se produit à températures élevées) [99]. En revanche, Shuster et al. [100] ont montré que le mécanisme de diffusion structurelle par formation de liaisons hydrogènes entre fonctions acides phosphoniques (mécanisme de Grotthus) est dominant, ce qui pourrait favoriser les phénomènes de transport protonique à haute température et à faibles taux d'hydratation. Par ailleurs, en dépit de leur faible caractère acide comparé aux acides sulfoniques (Tableau 2) [101], la stabilité thermo-oxydante et électrochimique élevées des fonctions acides phosphoniques permettent d'envisager l'utilisation de ces fonctions pour le développement de nouveaux matériaux conducteurs protoniques.

Acide	pK_{a1}	pK_{a2}
$CF_3PO(OH)_2$	1.2	3.9
$CH_3PO(OH)_2$	2.4	7.5
$C_6H_5PO(OH)_2$	1.8	7.1
$C_6H_5CH_2PO(OH)_2$	2.3	7.6
$(OH)_2OPCH_2PO(OH)_2$	<2 et 2.6	<6.9 et 10.3
CH_3SO_3H	<1	-

Tableau 2. Constantes de dissociation dans l'eau de différents composés portant des fonctions acides

L'un des premier travaux mentionnant la synthèse et la caractérisation de matériaux conducteurs protoniques intrinsèques portant des fonctions acides phosphoniques concerne des oligosiloxanes fonctionnels [102]. Des conductivités protoniques

relativement faibles (de l'ordre de 2 mS/cm) ont été mesurées à 130°C. En se basant sur une étude de molécules modèles et du poly(métaphénylène) phosphonic acid, Steininger et al. [103] concluent qu'il leur paraît difficile d'atteindre avec des matériaux contenant des fonctions acides phosphoniques les niveaux de conductivité requis pour une application en pile en conditions anhydres ($\sigma > 5 \cdot 10^{-2}$ S/cm à 120-160°C). Toutefois, ils mentionnent que des polyélectrolytes comportant de fortes concentrations de fonctions acides phosphoniques pourraient avoir des conductivités protoniques intéressantes à haute température et humidification partielle.

2.2.4.2 Polymères électrolytes contenant des fonctions phosphoniques

La synthèse de polymères contenant de fortes proportions de fonctions acides phosphoniques constitue un véritable défi. Des revues récentes [104-106] font un état de l'art des recherches dans ce domaine.

2.2.4.2.1 Synthèse par post-phosphonation d'un polymère existant

Une première stratégie permettant de synthétiser des polymères comportant des fonctions acides phosphoniques consiste à introduire ces fonctions par modification chimique de structures macromoléculaires préexistantes. Dans cet esprit, différents polymères aromatiques et hétérocycliques ont été étudiés : Poly(phosphazène)s [107], Poly(imide)s [108], Poly(benzimidazole)s [109], et de façon plus exhaustive, Poly(aryléther)s. [59, 62-65, 110].

Il existe de nombreuses stratégies permettant d'introduire des groupes acides phosphoniques sur un substrat. Dans une revue récente, Demmer et al. [111] font un état de l'art des différentes voies de synthèse décrites à ce jour en chimie organique. Outre la phosphorylation par PCl_3 / hydrolyse, les réactions les plus connues

impliquent souvent deux étapes, avec tout d'abord la formation d'un groupement ester phosphonate, puis son hydrolyse (Figure 20).

Les esters phosphonates peuvent être synthétisés par réactions classiques, a) de Michaelis-Becker [112], b) d'Arbusov [113, 114] ou Michaelis-Arbusov [115], c) réactions catalysées au palladium [116, 117], ou d) par le biais de réactions impliquant des composés électrophiles sur des intermédiaires lithiés [118] (Figure 20).

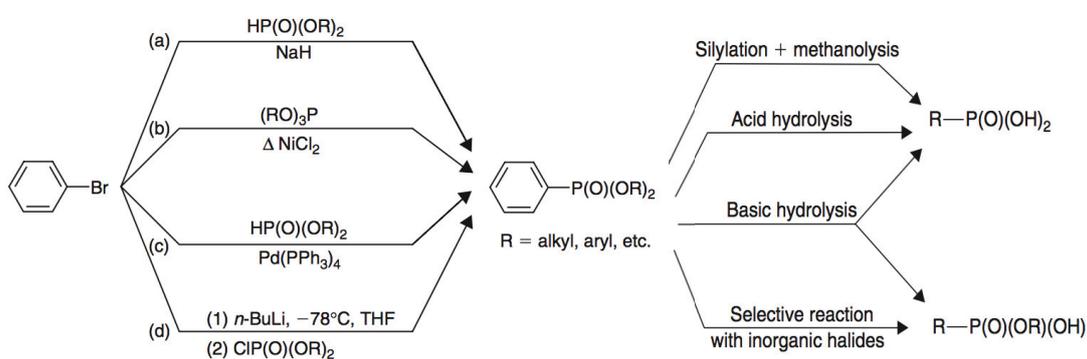


Figure 20. Voies de synthèse principalement utilisées pour introduire des groupes esters phosphonates sur un cycle aromatique et leur hydrolyse en acides phosphoniques (extrait de [100]).

L'introduction de fonctions acides phosphoniques sur des structures macromoléculaires a ainsi été envisagé selon différentes approches. Il s'avère que toutes les voies de synthèse évoquées précédemment ne sont pas forcément adaptées pour la post-modification de macromolécules. Certaines (Phosphonation par PCl_3 , par exemple) conduisent en effet à des réactions de réticulation indésirables.

Allcock et al. ont étudié l'introduction de groupes ester phosphonate sur des poly(phosphazène)s par une réaction faisant intervenir un alkyl lithien et un dialkyl (ou diaryl) chlorophosphate (Figure 21) [119, 120].

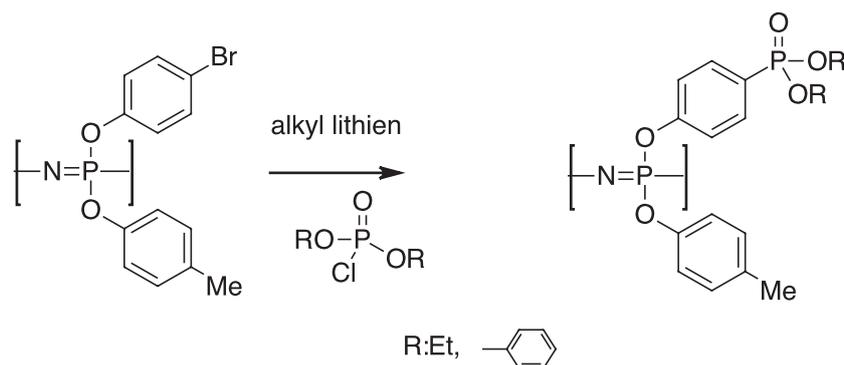


Figure 21. Introduction de fonctions ester phosphonate par réaction entre un poly(phosphazène), un alkyl lithien et un dialkyl chlorophosphate

En fonction des conditions expérimentales utilisées (nature du réactif organolithié-*n*-BuLi ou *ter*-BuLi—ou de la nature du chlorophosphonate, ces auteurs mentionnent des phénomènes de coupures de chaînes, de réticulation ou de réaction incomplète. Toutefois, ils parviennent à synthétiser des polymères ayant après hydrolyse des CEI de 1,1 à 1,4 meqH⁺/g. La conductivité protonique de membranes élaborées à partir de ces polymères, mesurée à température ambiante et 100% RH, est de l'ordre de 38-53 mS/cm (alors que la conductivité du Nafion[®] dans les même conditions est de 60-100 mS/cm) [107].

De nombreux travaux ont été consacrés à l'incorporation de fonctions acides phosphoniques sur des structures de type polyaryléthers. Abu-Thabit et al. [121] décrivent la synthèse de polysulfones phosphonées par chlorométhylation et réaction de Michaelis-Arbusov de polysulfone (Udel).

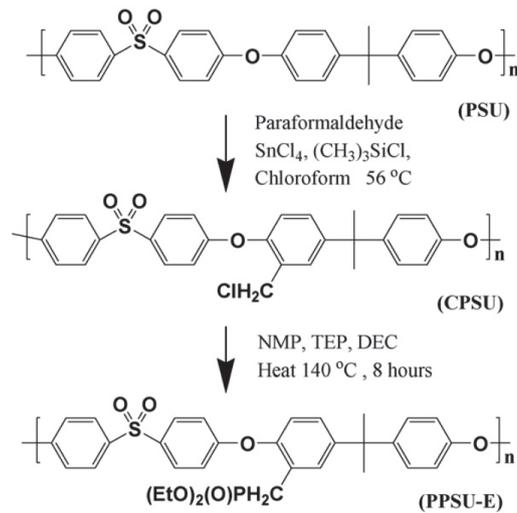


Figure 22. Phosphonation de l'Udel [121]

Les polymères ayant les taux de phosphonation les plus élevés ont permis après régénération l'élaboration de membranes dont les conductivités à 100°C et en condition d'hydratation totale s'élèvent à 12 mS/cm.

Selon une stratégie similaire à celle décrite par Allcock et al., Jannasch et son équipe ont étudié la phosphonation de polysulfone par lithiation/réaction d'ester d'acide chlorophosphonique [122].

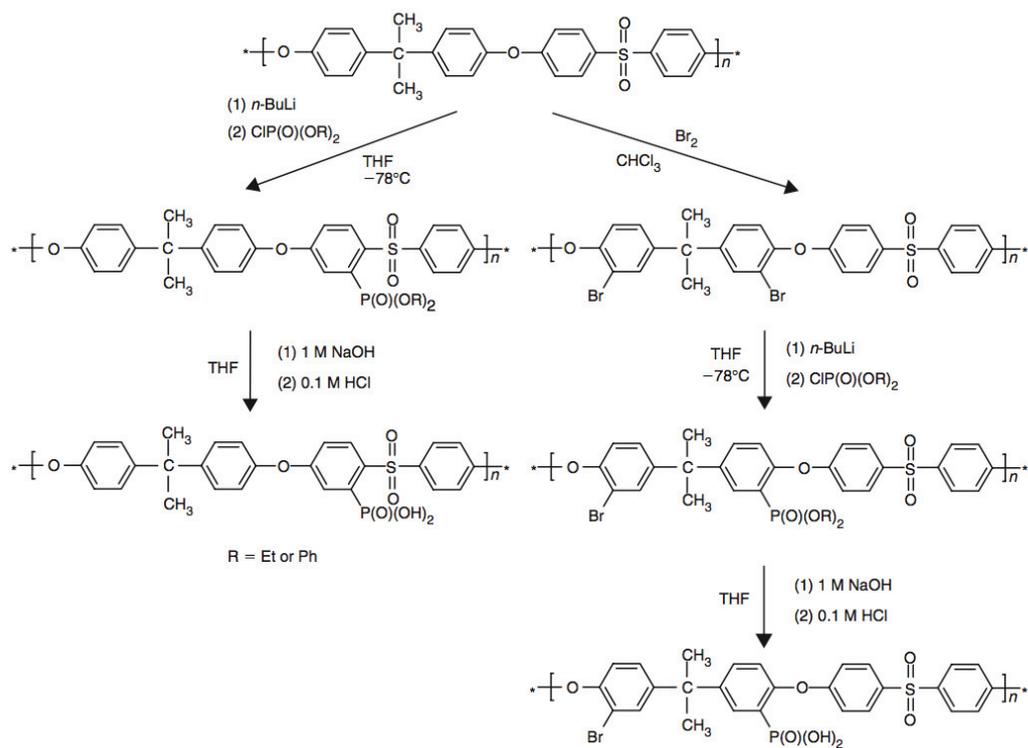


Figure 23. Phosphonation du PSU par lithiation et réaction avec des ester acide chlorophosphoniques

Ces auteurs ont également étudié l'effet de l'incorporation de groupes benzoyl(difluorométhylène)phosphonique [123], d'unités acides biphosphoniques [124], ou encore de chaînes pendantes acides polyvinylphosphoniques [125] sur le polysulfone. Les conductivités protoniques à l'état hydraté des matériaux obtenus à partir de ces polymères (une fois hydrolysés) conduisent respectivement à des valeurs de 5 mS/cm à 100°C, 25 mS/cm à 120°C et 93 mS/cm à 120°C. Toutefois, les résultats obtenus en conditions d'hydratation réduite sont fortement réduits (de l'ordre de 5 mS/cm à 120°C).

Par ailleurs, d'autres auteurs ont choisi de phosphoner divers polyaryléthers par des réactions catalysées au Palladium, à partir de polyaryléthers préalablement bromés [126], ou selon des stratégies impliquant la synthèse de monomère portant des

atomes de brome, leur polycondensation et l'incorporation de fonctions ester phosphonate par une réaction catalysée au Pd(0) [127, 128].

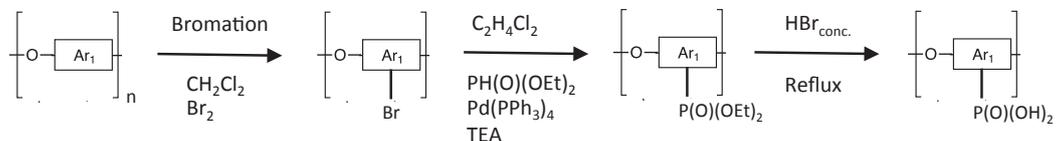


Figure 24. Incorporation des fonctions ester phosphonate par réaction catalysée au Pd(0)

2.2.4.2.2 *Synthèse par polymérisation directe à partir d'un monomère phosphoné*

La polycondensation directe de précurseurs comportant des fonctions acides phosphoniques (ou leurs analogues esters phosphonates) semble particulièrement prometteuse pour contrôler minutieusement la structure macromoléculaire finale. A ce jour, relativement peu (une douzaine) de tels précurseurs sont décrits (Figure 25), probablement à cause de difficultés liées aux synthèses multi-étapes de ces composés.

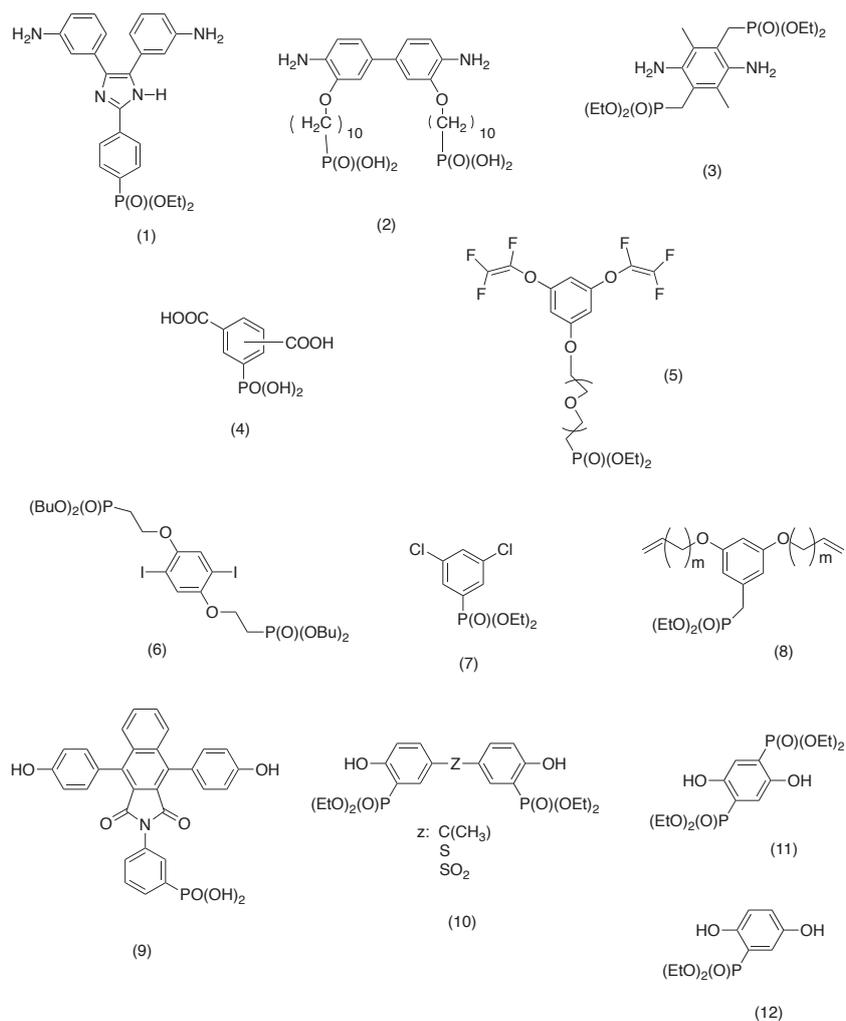


Figure 25. Monomères portant des fonctions phosphoniques actuellement décrits dans la littérature

A partir de ces monomères, différentes structures macromoléculaires ont été synthétisées. Alvares et al. [129] et Yasuda et al. [130], décrivent la synthèse de Poly(imide)s à partir des diamines (1) et (2) alors que le précurseur (3) est utilisé pour la synthèse de Poly(amide)s. Le diacide carboxylique (4) a été utilisé par Toyobo [131] pour la synthèse de Poly(benzimidazole)s et Poly(benzoxazole)s. On peut également citer les travaux relatifs à la cyclodimérisation du précurseur ester phosphonate bistrifluorovinyléther (5) [132], la polycondensation par réaction de Sonogashira de (6) [133] ou par couplage de Colon de (7) [134]. Par ailleurs, des structures macromoléculaires de type Poly(éthylène) portant des fonctions phosphoniques ont été synthétisées par métathèse à partir du précurseur (8) [135].

Enfin, quelques exemples de Poly(aryléthers) contenant des fonctions phosphoniques sont décrits par substitution nucléophile aromatique à partir des bisphénols (9-12) [136-138]. Toutefois, quelle que soit la nature de la réaction de polymérisation, la polycondensation directe des précurseurs contenant des groupes acides phosphoniques ou esters phosphonates conduit souvent à la formation d'oligomères de faibles masses molaires. La raison généralement invoquée pour expliquer ce résultat est liée à la présence de fortes interactions entre fonctions acides phosphoniques, ou à la faible réactivité des précurseurs fonctionnels.

2.2.4.2.3 Copolymères sulfoniques / phosphoniques

Très peu de travaux (2 à notre connaissance) mentionnent à ce jour la synthèse de polymères comportant à la fois des fonctions acides phosphoniques et acides sulfoniques. Nunes et al. [139] ont choisi de post-sulfoyer un polysulfone possédant des fonctions acides phosphoniques (préalablement introduites par post-phosphonation)(Figure 26). Toutefois, dû à l'effet électroattracteur des groupes esters phosphonates et à la présence d'atomes de brome résiduels provenant de la première étape de post-modification du Radel, la réaction électrophile de sulfonation reste très limitée.

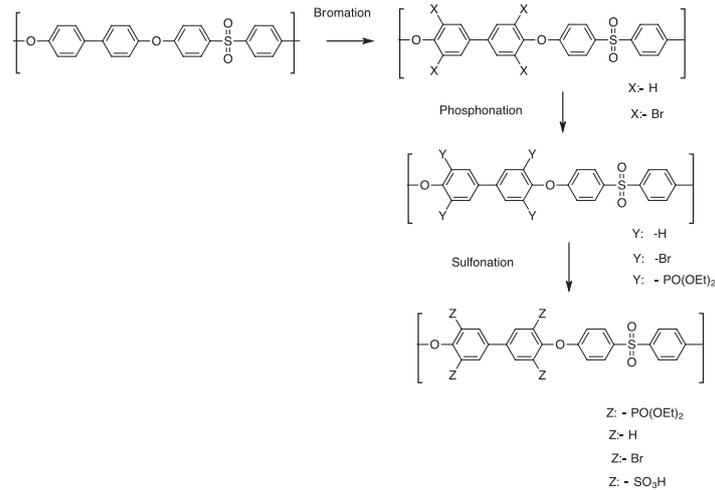


Figure 26. Post-sulfonation d'une polysulfone portant des fonctions phosphoniques

Les conductivités protoniques de deux copolymères (le premier comportant des degrés de phosphonation et de sulfonation respectifs de 59% et 4%, l'autre de 61% et 9%) mesurées dans des conditions hydratées (100% RH) restent très faibles sur une large gamme de températures (< 5 mS/cm pour des températures de 45°C à 150°C).

Le deuxième exemple, évoqué dans la revue de Rusanov et al. [105] mentionne les travaux de Sakaguchi présentés lors d'une conférence [140]. Il s'agit dans ce cas de la copolymérisation directe de deux monomères fonctionnels pour la synthèse de poly(benzimidazole)s conducteurs protoniques. Toutefois, aucun article détaillé n'a été publié sur ce sujet à ce jour (seul un brevet japonais [141]).

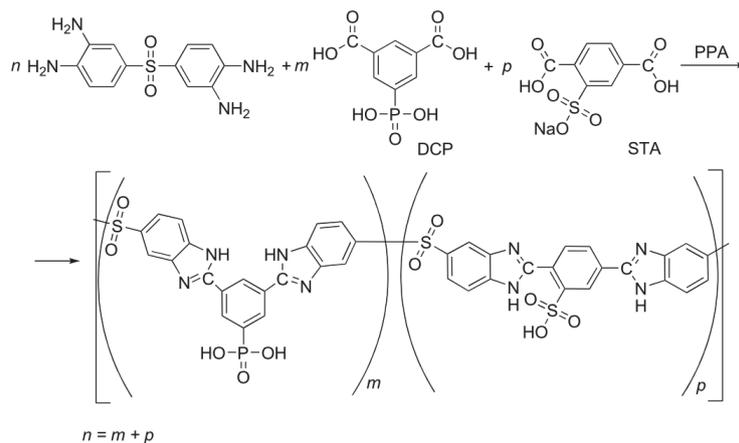


Figure 27. Synthèse de Poly(benzimidazole)s par copolymérisation de monomères fonctionnels

La synthèse de tels copolymères reste à l'heure actuelle un véritable challenge.

3. Conclusion

Cette étude bibliographique décrit quelques structures emblématiques de polymères conducteurs protoniques, leurs principales caractéristiques. A la lumière de cette étude, il apparaît clairement que les polymères aromatiques et hétérocycliques conducteurs protoniques possédant les propriétés macroscopiques les plus prometteuses (conductivités les plus élevées) sont ceux dont la structure est le mieux contrôlée, et qui possèdent plus particulièrement une architecture séquencée.

C'est dans cet esprit que s'inscrit le travail de cette thèse concernant le développement de nouvelles structures aromatiques conductrices protoniques. Deux familles de polymères ont plus particulièrement été choisies : les poly(PerFluoroCycloButane)s et les poly(ArylEther)s. Afin de contrôler au mieux la structure finale des polymères synthétisés, la stratégie choisie repose sur la polymérisation directe de monomères fonctionnels. De fait, pour chaque famille de polymère considérée, une attention particulière sera tout d'abord portée sur la

synthèse de monomères fonctionnels précurseurs. L'incorporation minutieuse de ces composés dans des structures macromoléculaires sera ensuite étudiée. Concernant les poly(aryléther)s, dans un souci de rigueur, nous avons tenu à étudier, pour une structure particulière, l'influence de différentes architectures : polymères statistiques, copolymères séquencés, ou encore copolymères bifonctionnels (sulfoniques/phosphoniques) séquencés afin de pouvoir éventuellement établir des relations structures/propriétés.

4. Références

1. Grove W.R. in "On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum" 14. **1839**. 127-130.
2. Bacon F.T. High-pressure hydrogen-oxygen cell. in "BEAMA journal" 6. **1954**. 61-67.
3. Wakizoe M., Velev O.A., Srinivasan S. Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternate membranes. *Electrochim Acta*, **1994**. 40 p. 335-344.
4. Ezzell B.R., Carl W.P., Mod W.A. **US patent 4,358,412 Preparation of vinyl ethers 1982**. The Dow Chemical Company
5. Yoshida N., Ishisaki T., Watanabe A., Yoshitake M. Characterization of Flemion® membranes for PEFC. *Electrochim Acta*, **1998**. 43 p. 3749-3754.
6. Merlo L., Ghielmi A., Cirillo L., Gebert M., Arcella V. Resistance to peroxide degradation of Hyflon® Ion membranes. *J. Power Sources*, **2007**. 171 p. 140-147.
7. Yang Y., Siu A., Peckham J., Holdcroft S. Structural and morphological features of acid-bearing polymers for fuel cells. *Adv. Polym. Sci.* **2008**. 215, 55-126.
8. Lee C., Park B., Lee Y., Lee R. Importance of proton conductivity in polymer electrolyte membrane for fuel cell application. *Ind Eng Chem Res.* **2005**. 44, 7617-7626.
9. Mikhailenko S., Guiver M., Kaliaguine S. Measurements of PEM by impedance spectroscopy. *Solid State Ionics.* **2008**. 179, 619-624.
10. Büchi F., Scherer G. In-situ resistance measurements of Nafion® 117 membranes in polymer electrolyte fuel cells. *J. Electroanal. Chem.* **1996**. 404, 37-43.
11. Slade S., Campbell S., Ralph T., Walsh F. Ionic conductivity of an extruded Nafion 110 EW series of membranes. *J. Electrochem. Soc.* **2002**. 149, A1556-A1564.
12. Zhang Y., Li J., Ma L., Cai W., Cheng H. Recent developments on alternative proton exchange membranes: Strategies for systematic performance improvement. *Energy technology, review.* **2015**. 3 (7), 675-691. DOI 10.1002/ente.201500028
13. Van Grotthus T. Theory of decomposition of liquids by electrical currents. *Ann. Chim.* **1806**. 58, 54-73.
14. Kreuer K. On the complexity of proton conduction phenomena. *Solid State Ionics.* **2000**. 136, 149-160.

15. Mauritz K., Moore R. State of understanding of Nafion[®]. *Chemical Reviews*. **2004**. 104 (10), 4535-4585.
16. Hsu W., Gierke T. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes. *J. Membr. Sci.* **1983**. 13, 3017-3026.
17. Gierke T., Munn G., Wilson F. The Morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1981**. 19, 1687-1704.
18. Gebel, G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*, **2000**. 41 p. 5829-5838.
19. Iacono S.T., Budy J., Jin S.M., Smith D.W. Jr. Science and technology of perfluorocyclobutyl aryl ether polymers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**. 45. 5705-5721.
20. Mujkic M., Iacono S.T, Neilson A.R., Smith D.W. Jr. Recent Optical Applications of Perfluorocyclobutyl Aryl Ether Polymers. *Macromol. Symp.* **2009**. 283-284, 326-335.
21. Babb D.A. Polymers from the thermal ($2\pi+2\pi$) cyclodimerization of fluorinated olefins in Fluoropolymers. *I. Synthesis, Chapter 3, Kluwer Academic/Plenum Publishers*. **1999**, 25-50.
22. Perpall M.W., Smith D.W. Jr., DesMarteau D.D., Creager S.E. Alternative trifluorovinyl ether derived fluoropolymer membranes and functionalized carbon composite electrodes for fuel cells. *Polym. Rev.* **2006**. 46, 297-313.
23. Jiang R., Fuller T., Brawn S., Gittleman C. Perfluorocyclobutane and poly(vinylidene fluoride) blend membranes for fuel cells. *Electrochim. Acta.* **2013**. 110, 306-315.
24. Kalaw G.J.D., Wahome J.A.N., Zhu Y., Balkus K.J. Jr., Musselman I.H., Yang D.-J., Ferraris J.P. Perfluorocyclobutyl (PFCB)-based polymer blends for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *J. Membr. Sci.* **2013**. 431, 86-95.
25. Park J., Tomar N., Colon-Mercado H., Hobbs D., Smith D.W. Jr. PFCB polymer electrolytes: A promising material for hydrogen production. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*. **2009**. 50, 559-560.
26. Kim D.-J., Chang B.-J., Kim J.-H., Lee S.-B., Joo H.-J. Sulfonated poly(flourenyl ether) membranes containing perfluorocyclobutane groups for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* **2008**. 325, 217-222.

27. Chang B.-J., Kim D.J., Kim J.H., Lee S.-B., Joo H.J. Sulfonated poly(fluorene-co- sulfone)ether membranes containing perfluorocyclobutane groups for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* **2008**. 325, 989-996
28. Zou L., MacKinnon S.M., Fuller T.J. Combination of main-chain and side-chain sulfonation of PFCB-6F high-temperature fuel cell membranes. US20110257278A1. GM Global Technology Operations Inc. USA. **2011**. 16.
29. Fuller T.J., Mackinnon S.M., Schoeneweiss M.R. Polyelectrolyte membranes made of poly(perfluorocyclobutanes) with pendant perfluorosulfonic acid groups and blends with poly(vinylidene fluoride). US20110053036A1. GM Global Technology Operations Inc. USA. **2011**. 12.
30. Mackinnon S.M., Fuller T.J., Coms F., Schoeneweiss M.R. Proton exchange membranes for fuel cell applications. US20090281245A1. GM Global Technology Operations Inc. USA. **2009**. 45.
31. Fuller T.J., Mackinnon S.M., Schoeneweiss M.R. Polyelectrolyte membranes derived from soluble perfluorocyclobutane polymers with sulfonyl chloride groups. US7989512B1. GM Global Technology Operations LLC. USA. **2011**. 10.
32. Mackinnon S.M., Fuller T.J., Coms F. Sulfonated perfluorocyclobutane block copolymers, their precursors and proton conductive polymer membranes in US20090278091A1. GM Global Technology Operations Inc. USA. **2009**. 22.
33. Blasi M., Barbe J. C., Dubordieu D., Deleuze H. New Method for Reducing the Binding Power of Sweet White Wines. *J. Agric. Food Chem* **2008**. 56, 8470-8474.
34. Park J., Tomar N., Colon-Mercado H., Hobbs D., Smith D. W. *J. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2009**. 50. 559-560.
35. Maier G., Gross M. Fluorinated polymer blocks for PEM applications, US20080027152A1, Gm Global Technology Operations Inc. USA. **2008**. 15.
36. Shin C.K., Lee B.K., Kim J.H., Chang B.J., Lee S.B., Park I.J., Kim D.K., Lee K.W., Ha J.W., Kim K.H., Kim D.J., Yoo M.C. Block copolymers containing perfluorocyclobutane rings for electrolyte membranes with good proton conductivity and mechanical properties. WO2007052954A1. LG Chem, Ltd. S. Korea. Korea Research Institute of Chemical Technology. **2007**. 61. 31.

37. Desmarteau D.D., Martin C.W., Ford L.A., Xie Y. Sulfonated perfluorovinyl functional monomers. US6268532B1. 3M Innovative Properties Co. USA. **2001**. 11.
38. Hickner M., Ghassemi H., Kim Y., Einsla B., McGrath J. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chem. Rev.* **2004**. 104 (10), 4587-4611.
39. Rikukawa M., Sanui K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Prog. Polym. Sci.* 2000. 25 (10) 1463–1502.
40. Wainright J.S., Wang J.T., Weng D., Savinell R.F., Litt M. Acid-doped polybenzimidazole: a new polymer electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **1995**. 142. L121-L123.
41. Xiao L., Zhang H., Jana T., SCanlon E., CHen R., CHoe E.W., Ramanathan L.S., Benicewicz B.C. Synthesis and characterization of pyridine-based polybenzimidazole for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell applications. *Fuel cells.* **2005**. 5, 287-295.
42. Glipa, X., El Haddad, M., Jones, D.J., and Roziere, J., Synthesis and characterization of sulfonated polybenzimidazole : a highly conducting proton exchange polymer. *Solid State Ionics*, **1997**. 97. 323-331.
43. Gieselmann M., Reynolds J. Water-soluble poly-benzimidazole based polyelectrolytes. *Macromolecules.* **1992**. 25, 4832-4834.
44. Gieselmann M. Aramid and imidazole based polyelectrolytes: physical properties and ternary phase behavior with poly(benzobisthiazole) in methanesulfonic acid. *Macromolecules.* **1993**. 26, 5633-5642.
45. Qing, S., Huang, W., and Yan, D., Synthesis and properties of soluble sulfonated polybenzimidazoles. *Reactive and Functional Polymers*, **2006**. 66. 219-227.
46. Tan, N., Xiao, G., Yan, D., and Sun, G., Preparation and properties of polybenzimidazoles with sulfophenylsulfonyl pendant groups for proton exchange membranes. *J. Memb. Sci.*, **2010**. 353. 51-59.
47. Mader J.A., Benicewicz B.C. Sulfonated polybenzimidazoles for high temperature PEM fuel cells. *Macromolecules.* **2010**. 43, 6706-6715.
48. Marestin C., Gebel G., Diat O., Mercier R. Sulfonated Polyimides. *Adv. Polym. Sci.* **2008**. 216, 185-258.

49. Li Y., Jin R., Cui Z., Wang Z., Xing W., Qiu X., Ji X., Gao L. Synthesis and characterization of novel sulfonated polyimides from 1,4-bis(4-aminophenoxy)-naphthyl-2,7-disulfonic acid. *Polymer*. **2007**. 48, 2280-2287.
50. Einsla B., Kim Y., Hickner M., Hong Y., Hill M., Pivovar B., McGrath J. Sulfonated naphthalene dianhydride based polyimide copolymers for proton-exchange-membrane fuel cells: II. Membrane properties and fuel cell performance. *J Membr Sci*. **2005**. 255, 141-148.
51. Yasuda T., Li Y., Miyatake K., Hirai M., Nanasawa M., Watanabe M. Synthesis and properties of polyimides bearing acid groups on long pendant aliphatic chains. *J Polym Sci A Polym Chem*. **2006**. 44, 3995-4005.
52. Saito J., Tanaka M., Hirai M., Nanasawa M., Miyatake K., Watanabe M. Polyimide ionomer containing superacid groups. *Polym. Adv. tech*. **2011**. 22. 1305-1310.
53. Genies C., Mercier R., Sillion B., Cornet N., Gebel G., Pineri M. Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as material for proton exchange membranes. *Polymer*. **2001**. 42 (2), 359-373.
54. Guo X., Fang J., Watari T., Tanaka K., Kita H., Okamoto K. Novel Sulfonated Polyimides as Polyelectrolytes for Fuel Cell Application. 2. Synthesis and Proton Conductivity of Polyimides from 9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene-2,7-disulfonic Acid. *Macromolecules*. **2002**. 35, 6707-6713.
55. Watari T., Fang J., Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Hirano T. Synthesis, water stability and proton conductivity of novel sulfonated polyimides from 4,4-bis(4-aminophenoxy)biphenyl-3,3-disulfonic acid. *J Membr Sci*. **2004**. 230, 111-120.
56. Aoki M., Asano N., Miyatake K., Uchida H., Watanabe M. Durability of sulfonated polyimide membrane evaluated by long-term polymer electrolyte fuel cell operation. *J. Electrochem. Soc*. **2006**. 153, A1154-A1158.
57. Nolte, R., Ledjeff, K., Bauer, M., and Mülhaupt, R., Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone)-A versatile proton conducting membrane materials for modern energy conversion technologies. *J. Memb. Sci.*, **1993**. 83 p. 211-220.
58. Miyatake, K., Chikashige, Y., and Watanabe, M., Novel sulfonated poly(arylene ether): A proton conductive polymer electrolyte designed for fuel cells. *Macromolecules*, **2003**. 36 p. 9691-9693.

59. Liu, B., Kim, Y.S., Hu, W., Robertson, G., Pivovar, B.S., and Guiver, M.D., Homopolymer-like sulfonated phenyl and diphenyl poly(arylene ether ketone)s for fuel cell applications. *J. Power Sources*, **2008**. 185 p. 899-903.
60. Guiver M., Apsimon J. The modification of polysulfone by metalation. *J. Polym. Sci. Part C : Polym let.* **1988**. 26, 123.
61. Lafitte B., Jannasch P. Proton-Conducting Aromatic Polymers Carrying Hypersulfonated Side Chains for Fuel Cell Applications. *Adv. Functional Materials*. **2007**. 17, 2823-2834.
62. Wang F., Hickner M., Ji Q., Harrison W., Mecham H., Zawodzinski T., McGrath J. Synthesis of Highly Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Random (statistical) copolymers via direct polymerization. *Macromol. Symp.* **2001**. 175, 387.
63. Wang F., Hickner M., Kim Y., Zawodzinski T., McGrath J. Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. **2002**. 197, 231–242.
64. Sankir M., Bhanu V., Harrison W., Ghassemi H., Wiles K., Glass T., Brink A., Brink M., McGrath J. Synthesis and Characterization of 3,3'-Disulfonated-4,4'-dichlorodiphenyl Sulfone (SDCDPS) Monomer for Proton Exchange Membranes (PEM) in Fuel Cell Applications. *Journal of Applied Polymer Science*. **2006**. 100, 4595–4602.
65. Wang F., Chen T., Xu J. Sodium sulfonate-functionalized poly(ether ketone)s. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**. 199, 1421-1426.
66. Wang, F., Hickner, M.A., Kim, Y.S., A., Z.T., and McGrath, J.E., Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymer: candidates for new proton exchange membranes. *J. Memb. Sci.*, **2002**. 197. 231-242.
67. Lakshmi M., Meier-Haack J., Schlenstedt K., Vogel C., Choudhary V, Varma I. Sulphonated poly(ether ether ketone) copolymers: Synthesis, characterisation and membrane properties. *J. Membr. Sci.* **2005**. 261, 27-35.
68. Schuster M., De Araujo C., Atanasov V., Andersen H., Kreuer K., Maier J. Highly Sulfonated Poly(phenylene sulfone): Preparation and Stability Issues. *Macromolecules*. **2009**. 42, 3129-3137.
69. Schuster M., Kreuer K., Andersen H., Maier J. Sulfonated Poly(phenylene sulfone) Polymers as Hydrolytically and Thermooxidatively Stable Proton Conducting Ionomers. *Macromolecules*. **2007**. 40, 598-607.

70. Peckham J., Holdcroft S. Structure-Morphology-Property Relationships of Non-Perfluorinated Proton-Conducting Membranes. *Advanced Materials*. **2010**. 22, 4667-4690.
71. Kreuer K. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J. Membrane Sci.* **2001**. 185, 29-39.
72. Li N., Hwang D., Lee S., Liu Y., Lee Y., Guiver M. Densely Sulfophenylated Segmented Copoly(arylene ether sulfone) Proton Exchange Membranes. *Macromolecules*. **2011**, 44, 7296-7306.
73. Karlsson L., Jannasch P. Polysulfone ionomers for proton-conducting fuel cell membranes: sulfoalkylated polysulfones. *Journal of Membrane Science*. **2004**. 230, 61-70.
74. Karlsson L., Jannasch P. Sulfone ionomers for proton conducting fuel cell membranes 2. Sulfophenylated polysulfones and polyphenylsulfones. *Electrochim. Acta*. **2005**. 50, 1939-1946.
75. Lafitte B., Karlsson L., Jannasch P. Sulfophenylation of polysulfones for proton conducting fuel cells membranes. *Macromol. Rapid Commun*. **2002**. 23 896-900.
76. Persson J., Jannasch P. Locating sulfonic acid groups on various side chains to poly(arylene ether sulfone)s: Effects on the ionic clustering and properties of proton-exchange membranes. *Journal of membrane science*. **2010**. 351, 1-2, 87-95.
77. Yoshimura K., Iwasaki K. Aromatic Polymer with Pendant Perfluoroalkyl Sulfonic Acid for Fuel Cell Applications. *Macromolecules*. **2009**. 42, 9302-9306.
78. Nakabayashi K., Higashihara T., Ueda M. Polymer Electrolyte Membranes Based on Poly(phenylene ether)s with Pendant Perfluoroalkyl Sulfonic Acids. *Macromolecules*. **2011**. 44, 1603-1609.
79. Mikami T., Miyatake K., Watanabe M. Microscopic Study of a Ligand Induced Electroless Plating Process onto Polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2010**. 2, 1714 – 1721.
80. Roy A., Lee H., McGrath J. Hydrophilic-hydrophobic multiblock copolymers based on poly(arylene ether sulfone)s as novel proton exchange membranes - Part B. *Polymer*. **2008**. 49, 5037-5044.
81. Li Y., Roy A., Badami A., Hill M., Yang J., Dunn S., McGrath J. Synthesis and characterization of partially fluorinated hydrophobic-hydrophilic multiblock copolymers containing sulfonate groups for proton exchange membrane. *J. Power Sources*. **2007**. 172, 30-38.

82. Weiber E., Takamuku S., Jannasch P. Highly Proton Conducting Electrolyte Membranes Based on Poly(arylene sulfone)s with Tetrasulfonated Segments. *Macromolecules*. **2013**. 46, 3476–3485.
83. Zhao C., Li X., Lin H., Shao K., Na H. Sulfonated Poly(arylene ether ketone)s Prepared by Direct Copolymerization as Proton Exchange Membranes: Synthesis and Comparative Investigation on Transport Properties. *Journal of Applied Polymer Science*. **2008**. 108, 671–680.
84. Roy A., Hicker M., Yu X., Li Y., Glass T., McGrath J. Influence of chemical composition and sequence length on the transport properties of proton exchange membranes. *Polymer Physics*. **2006**. 44, 2226-2239.
85. Zhao C., Lin H., Shao K., Li X., Ni H., Wang Z., Na H. Block sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK) ionomers with high ion-exchange capacities for proton exchange membranes. *Journal of Power Sources*. **2006**. 162, 1003-1009.
86. Zhao C., Li X., Wang Z., Dou Z., Zhong Z., Na H. Synthesis of the block sulfonated poly(ether ether ketone)s (S-PEEKs) materials for proton exchange membrane. *Journal of membrane science*. **2006**. 280, 643-650.
87. Seo D., Lim Y., Lee S., Jeong I., Kim D., Lee J., Kim W. Preparation and characterization of sulfonated poly(tetra phenyl ether ketone sulfone)s for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2012**. 37, 6140-6147.
88. Lim Y., Seo D., Lee S., Jang H., Ju H., Jo A., Kim D., Kim W. High efficiency of proton transport by clustering nanochannels in multi-sulfonated propeller-like nonplanar hexaphenylbenzene poly(ether sulfone)s. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2014**. 39, 2756-2766.
89. Feng S., Shen K., Wang Y., Pang J., Jiang Z. Concentrated sulfonated poly (ether sulfone)s as proton exchange membranes. *Journal of Power Sources*. **2013**, 224, 42-49.
90. Matsumoto K., Higashihara T., Ueda M. Locally and Densely Sulfonated Poly(ether sulfone)s as Proton Exchange Membrane. *Macromolecules*. **2009**. 42, 1161- 1166.
91. Tian S., Meng Y., Hay A. Membranes from poly(aryl ether)-based ionomers containing multiblock segments of randomly distributed nanoclusters of 18 sulfonic acid groups. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**. 47, 4762-4773.

92. Wang C., Li N., Shin D., Lee S., Kang N., Lee Y., Guiver M. Densely Sulfophenylated Segmented Copoly(arylene ether sulfone) Proton Exchange Membranes. *Macromolecules*. **2011**. 44, 7296-7306
93. Matsumura S., Hlil A., Lepiller C., Gaudet J., Guay D., Shi Z., Holdcroft S., Hay A. Ionomers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Sulfonic Acid Groups on the End Groups: Novel Branched Poly(ether-ketone)s. *Macromolecules*. **2008**. 41, 281- 284.
94. Pang J., Shen K., Ren D., Feng S., Jiang Z. Polyelectrolyte based on tetra-sulfonated poly(arylene ether)s for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*. **2013**. 226, 179-185.
95. Hyun S., Kim A., Nahm K., Yoo D. Tetrasulfonated Poly(arylene biphenylsulfone ether) Block Copolymer and Its Composite Membrane Containing Highly Sulfonated Blocks. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. **2012**. 33, 375-376.
96. Yoo D., Hyun S., Kim A., Kumar G., Nahm K. Synthesis, and Structural and Thermal Characterizations of Tetrasulfonated Poly(arylene biphenylsulfone ether) Copolymer Ion Conducting Electrolytes. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. **2011**. 32, 4041-4048.
97. Takamuku S., Weiber E., Jannasch P. Segmented Tetrasulfonated Copoly(Arylene Ether Sulfone)s: Improving Proton Transport Properties by Extending the Ionic Sequence. *ChemSusChem*. **2013**. 6, 308-319.
98. Takamuku S., Jannasch P. Multiblock Copolymers Containing Highly Sulfonated Poly(arylene sulfone) Blocks for Proton Conducting Electrolyte Membranes. *Macromolecules*. **2012**. 45, 6538-6546.
99. Kreuer K., Rabenau A., Weppner W. Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**. 21, 208-209.
100. Schuster M., Rager T., Noda A., Kreuer K.D., Maier J. About the Choice of the Protogenic Group in PEM Separator Materials for Intermediate Temperature, Low Humidity Operation: A Critical Comparison of Sulfonic Acid, Phosphonic Acid and Imidazole Functionalized Model Compounds. *Fuel cells*. **2005**. 5, 355-365.
101. Freedman L., Doak G. The preparation and properties of phosphonic acids. *Chem. Rev.* **1957**. 57, 479-523.
102. Steininger H., Schuster M., Kreuer K., Maier J. Intermediate temperature proton conductors based on phosphonic acid functionalized oligosiloxanes. *Solid State Ionics*. **2006**. 177, 2457-2462.

103. Steininger H., Schuster M., Kreuer K., Kaltbeitzel A., Bingol B., Meyer W. Schauff S., Brunklaus G., Maier J. Intermediate temperature proton conductors for PEM fuel cells based on phosphonic acid as protogenic group: A progress report. *Phys chem chem phys*, **2007**. 9, 1764-1773.
104. Bock T., Moehwald H., Muelhaupt R. Arylphosphonic Acid-Functionalized Polyelectrolytes as Fuel Cell Membrane Material. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**. 208, 1324-1340.
105. Rusanov A., Kostoglodov P., Abadie M., Voytekunas V., Likhachev D. Proton conducting polymers and membranes carrying phosphonic acid groups. *Adv. Polym. Sci.* **2008**. 216, 125-155.
106. Lafitte B., Jannasch P. Chapter Three - On the Prospects for Phosphonated Polymers as Proton-Exchange Fuel Cell Membranes. *Advances in Fuel Cells*. **2007**. 1, 119-185.
107. Allcock H., Hofmann M., Ambler C., Lvov S., Zhou X., Chalkova E., Weston J. Phenyl phosphonic acid functionalized poly[aryloxyphosphazenes] as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells. *J. Membr. Sci.* **2002**. 201, 47-54.
108. Okamoto K., Ijyuin T., Fujiwara S., Wang H., Tanaka K., Kita H. Synthesis and Characterization of Polyimides with Pendant Phosphonate Ester Groups. *Polymer Journal*. **1998**. 30, 492-498.
109. Sukumar P., Wu W., Markova D., Unsal O., Klapper M., Mullen K. Functionalized Poly(benzimidazole)s as Membrane Materials for Fuel Cells. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**. 208, 2258-2267.
110. Zaidi, S.M.J., Mikhailenko, S.D., Robertson, G.P., Guiver, M.D., and Kaliaguine, S., Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* , **2000**. 173 p. 17-34.
111. Demmer C., Krogsgaard-Larsen N., Bunch L. Review on Modern Advances of Chemical Methods for the Introduction of a Phosphonic Acid Group. *Chem. Rev.* **2011**. 111, 7981-8006.
112. Meziane D., Hardouin J., Elias A., Guenin E., Lecouvey M. Microwave Michaelis–Becker synthesis of diethyl phosphonates, tetraethyl diphosphonates, and their total or partial dealkylation. *Heteroatom chemistry*. **2009**. 20, 369-377.
113. Tavs P. Reaction of Aryl Halides with Trialkyl Phosphites and Dialkyl Benzenephosphonites to Aromatic Phosphonates and Phosphinates by Nickel Salt Catalysed Arylation. *Chem. Ber.* **1970**. 103, 2428-2436.

114. Villemin D., Elbilali A., Simeon F., Jaffres P., Maheut G., Mosaddak M., Hakiki A. Nickel and palladium catalysed reaction of triethyl phosphite with aryl halides under microwave irradiation. *J. Chem. Research (S)*. **2003**. 436-437.
115. Saady M., Lebeau L., Miokowski C. Synthesis of di- and triphosphate ester analogs via a modified Michaelis-Arbuzov reaction. *Tetrahedron letters*. **1995**. 36 (29), 5183-5186.
116. Hirao T., Masunaga T., Ohshiro Y., Agawa T. A Novel Synthesis of Dialkyl Arenephosphonates. *Synthesis*. **1981**, 1, 56-57.
117. Kalek M., Ziadi A., Stawinski J. Microwave-Assisted Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl and Vinyl Halides with H-Phosphonate Diesters. *Organic Letters*. **2008**. 10 (20), 4637-4640.
118. Eymery F., Iorga B., Savignac P. Synthesis of Phosphonates by Nucleophilic Substitution at Phosphorus: The SN P(V) Reaction. *Tetrahedron*. 1999. 55, 13109-13150.
119. Allcock H., Hofmann M., Wood R. Phosphonation of Aryloxyphosphazenes. *Macromolecules*. **2001**. 34, 6915-6921.
120. Allcock H., Hofmann M., Ambler C., Morford R. Phenylphosphonic Acid Functionalized Poly[aryloxyphosphazenes]. *Macromolecules*. **2002**. 35, 3484-3489.
121. Abu-Thabit N., Ali S., Zaidi S. New highly phosphonated polysulfone membranes for PEM fuel cells. *J. Membr. Sci*. **2010**. 360, 26-33.
122. Lafitte B., Jannasch P. Phosphonation of polysulfones via lithiation and reaction with chlorophosphonic acid esters. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem*. **2005**. 43, 273-286.
123. Lafitte B., Jannasch P. Polysulfone ionomers functionalized with benzoyl (difluoromethylenephosphonic acid) side chains for proton-conducting fuel-cell membranes. *J. Polym. Sci. Part A, Polym Chem*. **2007**. 45, 269-283.
124. Parvole J., Jannasch P. Poly(arylene ether sulfone)s with phosphonic acid and bis(phosphonic acid) on short alkyl side chains for proton-exchange membranes. *J. Mater. Chem*. **2008**. 45, 5547-5556.
125. Parvole J., Jannasch P. Polysulfones Grafted with Poly(vinylphosphonic acid) for Highly Proton Conducting Fuel Cell Membranes in the Hydrated and Nominally Dry State. *Macromolecules*. **2008**. 41, 3893-3903.
126. Jakoby K., Peinemann K., Nunes S. Palladium-Catalyzed Phosphonation of Polyphenylsulfone. *Macromol. Chem. Phys*. **2003**, 204, 61-67.

127. Liu B., Robertson G., Guiver M., Shi Z., Navessin T., Holdcroft S. Fluorinated Poly(aryl ether) Containing a 4-Bromophenyl Pendant Group and its Phosphonated Derivative. *Macromol. Rapid Commun.* **2006.** 27, 1411-1417.
128. Miyatake K., Hay A. New poly(arylene ether)s with pendant phosphonic acid groups. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001.** 39, 3770-3779.
129. Alvarez-Gallego. Polycondensation. *25th Hamburger Macromoleculare Symposium.* **2002.** 1, 113.
130. Yasuda T., Li Y., Miyatake K., Hirai M., Nanasawa M., Watanabe M. Synthesis and Properties of Polyimides Bearing Acid Groups on Long Pendant Aliphatic Chains. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006.** 44, 3995-4005.
131. Sakaguchi Y., Kitamura K., Nakao J., Hamamoto S., Tachimori S., Takase S. Preparation and properties of phosphonated or sulfonated polybenzimidazoles and polybenzoxazoles. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2001.** 84, 899-900.
132. Zhu Y., Chen H., He C. Novel fluorinated polymers bearing phosphonated side chains: synthesis, characterization and properties. *J. Polymer Research.* **2011.** 18, 1409-1416.
133. Pinto. *Polym Prep.* **2002.** 43, 3690.
134. Rager T., Schuster M. Steininger H., Kreuer K.D. Poly(1,3-phenylene-5-phosphonic Acid), a Fully Aromatic Polyelectrolyte with High Ion Exchange Capacity. *Adv. Mater.* **2007.** 19, 3317.
135. Opper K., Markova D., Klapper M., Mullen K., Wagener K. Precision Phosphonic Acid Functionalized Polyolefin Architectures. *Macromolecules.* **2010.** 43, 3690-3698.
136. Meng Y., Tjong S., Hay A., Wang S. Proton-exchange membrane electrolytes derived from phosphonic acid containing poly(arylene ether)s. *European Polymer Journal.* **2003.** 39, 627-631.
137. Papadimitrou K., Andreopoulou A. Phosphonated fully aromatic polyethers for PEMFCs applications. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010.** 48, 2817-2827.
138. Abouzari-Loft E., Ghassemi H., Shockravi A., Zawodzinski T., Schiraldi D. Phosphonated poly(arylene ether)s as potential high temperature proton conducting materials. *Polymer,* **2011.** 52, 4709-4717.
139. Parceró E., Herrera R., Nunes S. Phosphonated and sulfonated polyphenylsulfone membranes for fuel cell application. *Journal of Membrane Science.* **2006.** 285, 206-213.
140. Sakaguchi Y. *Abstract of Pacific Polymer, Conference IX.* Mani hawaii E-16. **2005.**

141. JP 2008, 2008166037 A 20080717.

Chapitre 1 :
Synthèse et caractérisation de
poly(PerfluoroCycloButane)s Sulfonés
(PFCBS)

1. INTRODUCTION	64
2. SYNTHÈSE DE FONCTIONS TRIFLUOROVINYLETHERS (TFVE).	64
3. SYNTHÈSE DE MONOMÈRES BIS-TFVE	67
3.1 GENERALITES	67
3.2 SYNTHÈSE DE COMPOSÉS BIS-TFVE NON FONCTIONNELS	70
3.3 SYNTHÈSE DE COMPOSÉS BIS-TFVE SULFONÉS	72
3.3.1 PAR COUPLAGE D'ULLMANN	73
3.3.2 PAR SYNTHÈSES MULTI-ÉTAPES (PROTECTION - DEPROTECTION)	75
3.3.3 SYNTHÈSE DE PRÉCURSEURS FLUOROALKYL ESTERS SULFONATES (FA)ESR _{A-F}	82
3.3.4 SYNTHÈSE DE COMPOSÉS BIS-TFVE À PARTIR DE FLUOROALKYL ESTERS SULFONATES	87
4. SYNTHÈSE DES POLYMERES POLYPERFLUOROCYCLOBUTANES (PFCB)	98
4.1 GENERALITES	98
4.2 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE PFCB	100
4.2.1 POLYMERISATION DIRECTE DE MONOMÈRES BIS-TFVE ACIDES SULFONIQUES	100
4.2.2 POLYMERISATION DE MONOMÈRES BISTRIFLUOROVINYLETHERS SOUS FORME ESTERS SULFONATES ET RÉGÉNÉRATION CONSECUTIVE DES FONCTIONS ACIDES SULFONIQUES	103
5. CONCLUSION	111
6. RÉFÉRENCES	113

1. Introduction

Ce chapitre concerne la synthèse de poly(perfluorocyclobutane)s conducteurs protoniques. Dans un premier temps, les synthèses multi-étapes de monomères fonctionnels comportant des fonctions trifluorovinyléthers et fonctions acides sulfoniques seront décrites. La deuxième partie du travail sera dédiée à la synthèse de poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés par polycondensation directe de ces monomères. Enfin, les polymères obtenus seront caractérisés et les propriétés macroscopiques (gonflement, conductivité) des matériaux conducteurs protoniques mis en œuvre seront étudiées.

2. Synthèse de fonctions trifluorovinyléthers (TFVE).

Généralités

Les groupements trifluorovinyléthers (TFVE) sont généralement obtenus selon une synthèse en deux étapes impliquant tout d'abord la fluoroalkylation d'un précurseur phénolique par le 1,2-dibromotétrafluoroéthane (DBTFE), suivi d'une réaction d'élimination en présence de zinc (Figure 1).

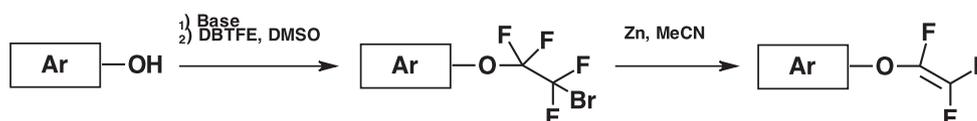


Figure 1. Schéma de synthèse de monomères TFVE aromatiques à partir de phénols

Lors de ces deux réactions, un sous produit hydrogéné de type O-CF₂-CF₂H indésirable est susceptible de se former. Les travaux de Wakselman et al. [1, 2] relatifs à la réaction de fluoroalkylation suggèrent un mécanisme réactionnel impliquant la formation d'un intermédiaire gazeux (tétrafluoroéthylène) (Figure 2).

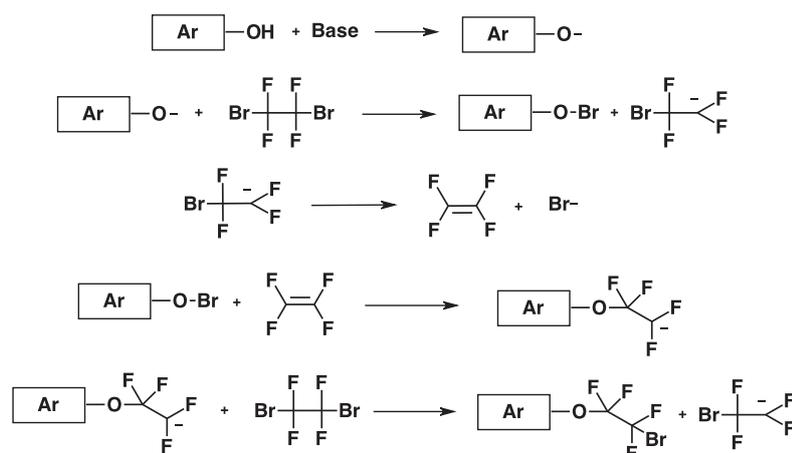


Figure 2. Mécanisme de réaction de fluoroalkylation d'un phénol

Selon ce mécanisme, la présence de sous-produits hydrogénés O-CF₂-CF₂H peut s'expliquer par la réaction d'espèces intermédiaires (Ar-O-CF₂-CF₂⁻) sur des composés protiques (eau résiduelle dans les solvants et réactifs hygroscopiques). Différents travaux témoignent de l'importance des conditions expérimentales (nature du solvant et de la base, température de la réaction, procédure de déshydratation des précurseurs) sur la proportion de composé -CF₂H indésirable formé.

De fait, de nombreuses études ont été menées pour optimiser les conditions expérimentales de ces réactions. Sur la base de ces études, parmi les différents solvants polaires aprotiques classiques (NMP, DMF, diglyme, DMSO) le DMSO

apparaît le plus approprié [3]. La nature de la base utilisée (MeOK, K₂CO₃, KOH, NaH, Cs₂CO₃) [4, 5] est susceptible de modifier la nucléophilie des phénates formés lors de la réaction de fluoroalkylation. Toutefois, quelle que soit la nature de cette base, il semble que le paramètre clef concerne d'avantage le niveau de séchage du phénate formé (lorsqu'il est isolé préalablement) ou la déshydratation du milieu plus ou moins poussée (par distillation azéotropique ou l'utilisation de NaH) [6-9]. Enfin les travaux de Li [4] montrent que le contrôle de la température de réaction est capital dans la mesure où la formation de composés hydrogénés semble favorisée par des températures élevées.

Les groupes trifluorovinyléthers sont obtenus à partir de précurseurs fluoroalkylés, par réaction d'élimination en présence de zinc. La formation de sous-produit hydrogéné O-CF₂-CF₂H est également observée lors de cette réaction. Le mécanisme réactionnel suivant permet d'expliquer ce phénomène : (Figure 3)

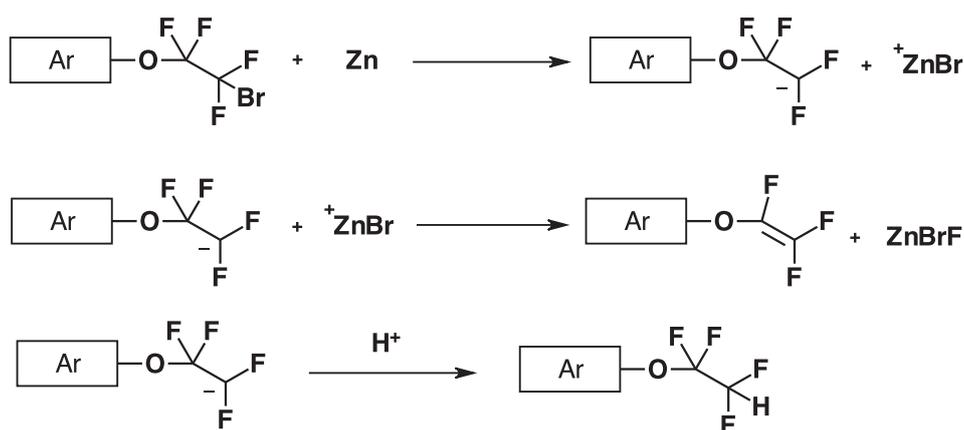


Figure 3. Mécanisme de formation des motifs TFVE

Comme lors de la réaction de fluoroalkylation, la formation des groupes CF₂H est favorisée par la présence de protons labiles dans le milieu.

La nature du précurseur fluoroalkylé influence fortement la formation des TFVE. La présence de fonctions possédant des protons labiles (amines, phénols, acides) conduit à la formation massive de sous-produit hydrogéné. Des stratégies de synthèse impliquant la protection de ces groupements, la formation des fonctions TFVE, puis leur déprotection sont nécessaires pour accéder à des structures multifonctionnelles. Choi et al. [10] ont ainsi pu synthétiser des composés comportant à la fois des fonctions trifluorovinyléthers et des fonctions amines.

3. Synthèse de monomères bis-TFVE

3.1 Généralités

Deux stratégies sont généralement décrites dans la littérature pour la synthèse de composés Bis-TFVE. La première est basée sur la fluoroalkylation/ élimination de composés phénoliques difonctionnels, selon la procédure développée par Babb et al. [8].

Synthèse de composés Bis-TFVE

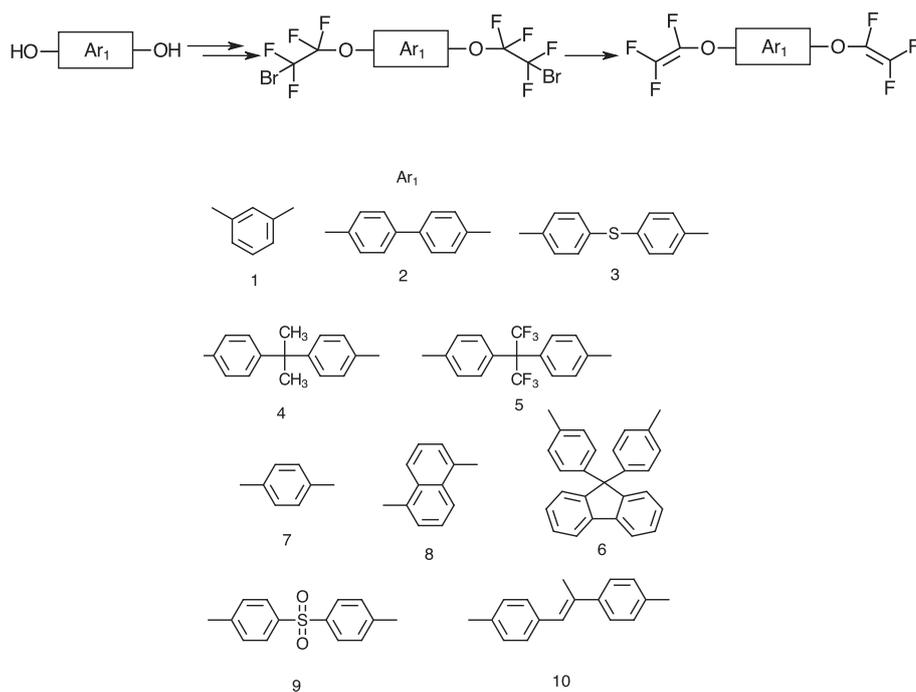


Figure 4. Synthèse de composés bis-TFVE par synthèse conventionnelle

Cette voie de synthèse permet d'accéder à de nombreux composés (Figure 4) (**1** à **6** [8], **7** et **8** [7, 11], **9** [8] et **10** [15]). Elle reste toutefois limitée par l'existence -ou la synthèse- de précurseurs phénoliques. Afin d'accéder à d'autres types de structures, Smith et al. ont développé une autre stratégie qui repose sur des synthèses multi-étapes à partir d'un précurseur monotrifluorovinyléther (le 4-bromophényltrifluorovinyléther).

Synthèse et caractérisation des
poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés

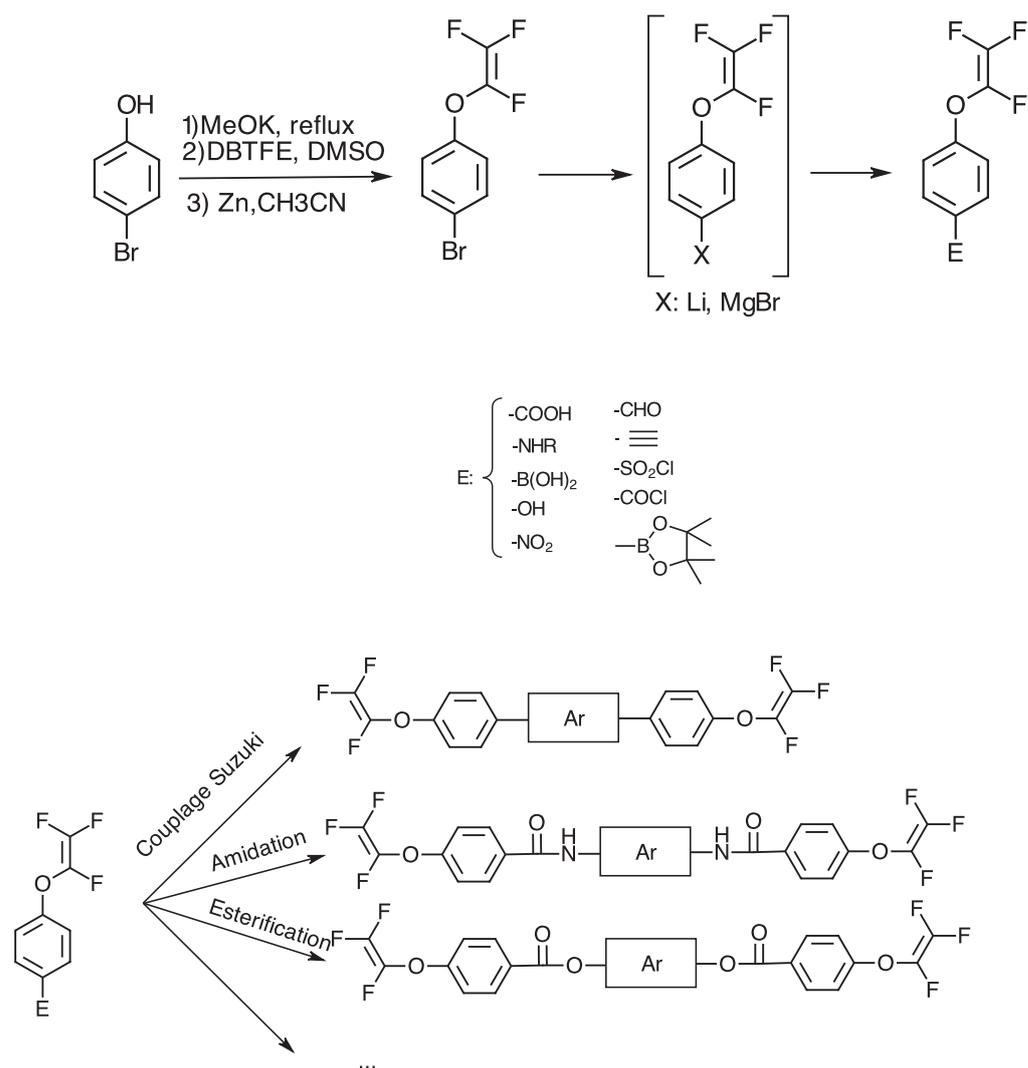


Figure 5. Formation de composés bis-TFVE à partir du 4-Bromophényltrifluorovinyléther

Dans ce cas, la fonction trifluorovinyléther est obtenue par voie classique d'alkylation-déshalogénéation sur le para-bromo phénol (Figure 5). Cette approche présente différents avantages. Tout d'abord, la synthèse du 4-bromophényltrifluorovinyléther est parfaitement maîtrisée et une simple distillation permet d'isoler le produit avec un rendement acceptable (57%) et un haut degré de pureté. Par ailleurs, à partir de ce réactif, une large gamme de composés peuvent être synthétisés par réaction de réactifs électrophiles sur des

intermédiaires de type organomagnésiens ou organolithiens car les fonctions trifluorovinyléthers sont stables dans ces conditions. La présence de ces groupements fonctionnels permet d'envisager de nombreuses réactions de couplage (par réaction de Suzuki [13-16], N-arylation [15,17], formation de liaisons amides et esters [18-22], etc.) conduisant à la synthèse de monomères bis. Toutefois, les rendements de ces synthèses multi-étapes restent généralement relativement modérés.

3.2 Synthèse de composés bis-TFVE non fonctionnels

Dans le cadre de ce travail, un composé contenant exclusivement des fonctions trifluorovinyléthers (4,4'-TFVE) a été synthétisé. Ce composé a été préparé selon la voie conventionnelle, à partir du bisphénol-4,4'. Sur la base des conditions expérimentales décrites dans la littérature pour la synthèse de ces composés et afin de limiter la formation de fonctions CF_2H , les bisphénates obtenus par réaction du méthanolate de potassium sur les bisphénols ont été isolées et séchées de façon minutieuse (160°C sous vide pendant 12 heures). La réaction de fluoroalkylation a ensuite été réalisée dans le DMSO (préalablement séché sur tamis), l'ajout du réactif de fluoroalkylation étant réalisé à froid. Après purification par chromatographie sur silice, les composés fluoroalkylés sont réduits dans l'acétonitrile en présence de zinc. Là encore, des précautions particulières ont été respectées de façon à limiter la formation de CF_2H : le solvant utilisé est fraîchement distillé et le zinc préalablement décapé à l'acide est activé in-situ par l'ajout de cristaux d'iode (5%wt (iode/zinc)).

La RMN du fluor est une technique de caractérisation particulièrement adaptée pour suivre l'évolution de ces réactions (Figure 6).

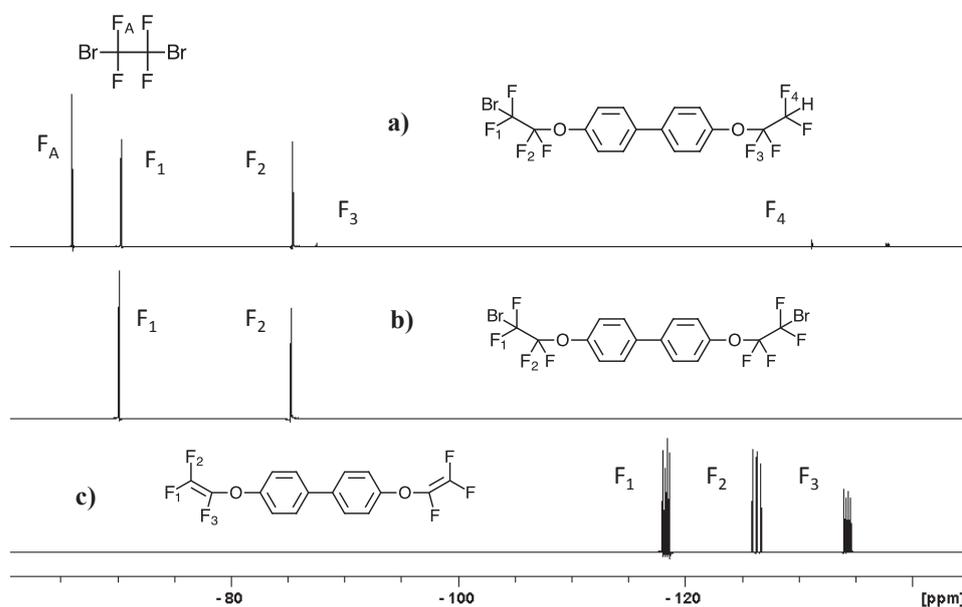


Figure 6. Spectres RMN (dmsO-d⁶, 300 MHz) du Fluor a) milieu réactionnel de la fluoroalkylation ; b) précurseur fluoroalkylé pur ; c) 4,4'-TFVE

Lors de la fluoroalkylation, le pic caractéristique des fluors du 1,2-dibromotétrafluoroéthane (F_A à -65 ppm- Figure 6a)) disparaît au profit de l'apparition de 2 signaux à -70 ppm et -82 ppm correspondant respectivement à F₁ et F₂ du produit fluoroalkylé.. La formation de sous produit hydrogéné (CF₂H) est mise en évidence par la présence de deux pics minoritaires à -87 ppm et -137 ppm (F₃ et F₄).

Par ailleurs, lors de la réaction d'élimination, les signaux F₁ et F₂ initialement présent à -70 ppm et -82 ppm disparaissent au profit des 3 signaux caractéristiques des groupes TFVE. Les signaux F₁= -118 ppm ; F₂= -126 ppm et F₃= -134 ppm caractérisent les trois fluors des groupes trifluorovinyléthers (Figure 6 c)).

Dans cette étude, l'obtention d'un monomère ayant un degré de pureté très élevé est essentielle. En effet, les fonctions $-CF_2H$ sont inertes vis à vis de la réaction de polycondensation des TFVE (cycloaddition $2\pi+2\pi$). La présence de fonctions CF_2H est donc susceptible de limiter la croissance des chaînes macromoléculaires en jouant le rôle d'agent de terminaison. De fait, une attention particulière a été portée à la purification de ce composé (par chromatographie sur silice). Son degré de pureté a été confirmé par RMN du proton (Figure 7). Dans les conditions expérimentales utilisées, le produit est obtenu avec un rendement de 70%.

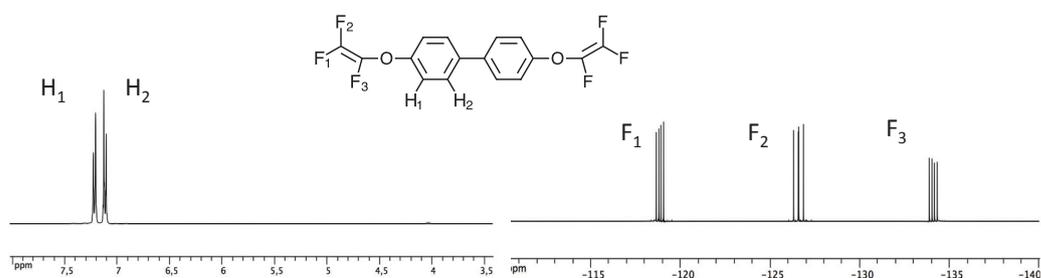


Figure 7. Spectres RMN 1H (dms o - d_6 , 300 MHz) (gauche) et RMN ^{19}F (droite) pour le composé 4-4'-TFVE

3.3 Synthèse de composés bis-TFVE sulfonés

La synthèse de composés comportant à la fois des fonctions trifluorovinyléthers et des fonctions acides sulfoniques constitue un véritable défi. En effet, la sulfonation directe de précurseurs contenant des fonctions TFVE est impossible, dans la mesure où, quelles que soient les conditions expérimentales utilisées (agent de sulfonation doux $-ClSO_3SiMe_3-$ ou plus fort- H_2SO_4 , $ClSO_3H$, oléum-) l'intégrité des fonctions TFVE est affectée. Par ailleurs, la présence de groupes acides sulfoniques sur le précurseur fluoroalkylé est incompatible avec la formation des

fonctions trifluorovinyléthers. Lorsqu'ils sont impliqués dans la réaction sous forme sels de sodium, sel de potassium ou encore sel d'ammonium, la réaction ne se fait pas, ce qui peut être attribué à la faible solubilité des réactifs dans le milieu réactionnel. En revanche, lorsqu'ils sont sous forme acide sulfonique, la présence de protons labiles conduit à la formation massive de sous produit hydrogéné de type CF_2H . Par ailleurs, les fonctions chlorure de sulfonyle réagissent sur le zinc métallique, ce qui est préjudiciable à la réaction d'élimination.

Plusieurs stratégies ont donc été envisagées dans le cadre de ce travail pour l'obtention de composés TFVE sulfonés.

3.3.1 Par couplage d'Ullmann entre un précurseur trifluorovinyléther bromé et une chaîne perfluoroalkyl sulfonée :

La première stratégie considérée a consisté à envisager une réaction de couplage d'Ullman entre un précurseur TFVE bromé et une chaîne alkyle perfluorée sulfonée (Figure 8).

Synthèse et caractérisation des
poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés

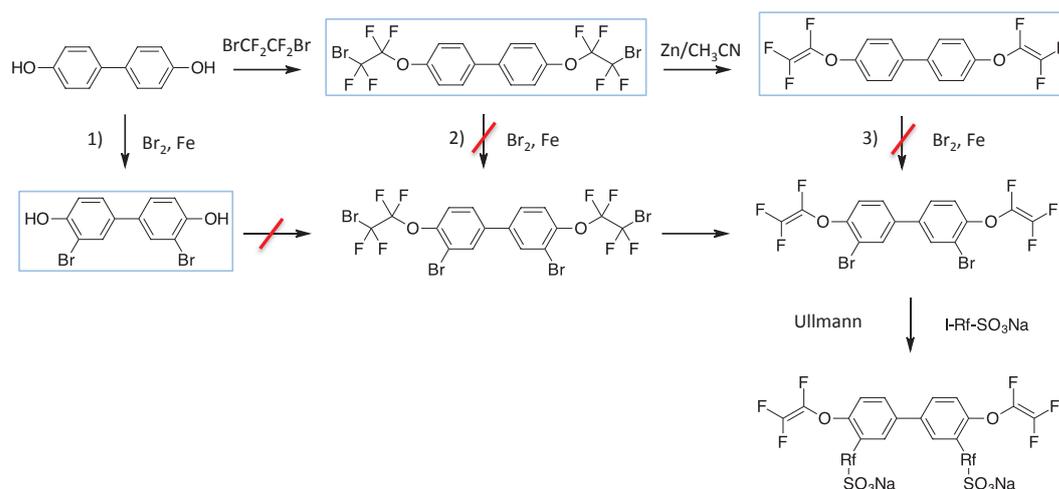


Figure 8. Stratégie pour l'obtention d'un composé bis-TFVE sulfoné par couplage d'Ullmann entre un précurseur trifluorovinyléther bromé et une chaîne perfluoroalkyl sulfonée

Malgré les différentes voies envisagées pour cette synthèse multi-étapes, cette stratégie s'est avérée infructueuse. La bromation du bisphénol 4-4' a tout d'abord été réalisée par le dibrome, en présence de fer (voie 1), Bien que la présence de brome soit compatible avec la réaction de fluoroalkylation [23] il n'a pas été possible d'isoler le produit fluoroalkylé correspondant avec de bons rendements. Il est probable que la présence de brome en position ortho du groupement phénol soit préjudiciable à cette réaction. La seconde voie explorée (voie 2) implique la bromation du précurseur fluoroalkylé. Dans ce cas, la réaction de bromation ne se produit pas correctement. Enfin, la bromation directe du composé comportant les fonctions trifluorovinyléthers (voie 3) a systématiquement conduit à la destruction de ces fonctions. De fait, cette stratégie de synthèse a été abandonnée.

3.3.2 Par synthèses multi-étapes faisant intervenir des réactions de protection et déprotection

Fort des résultats précédents, une stratégie de synthèse multi-étapes impliquant des réactions de protection et déprotection a été élaborée (Figure 9). La première étape concerne l'introduction de fonctions acides chlorosulfoniques sur le substrat fluoroalkylé (étape 1). Les fonctions $-SO_2Cl$ sont alors masquées par un groupement protecteur (étape 2) La synthèse des groupements trifluorovinyléthers (étape 3) peut alors être envisagée, avant la régénération ultime des fonctions acides sulfoniques (étape 4).

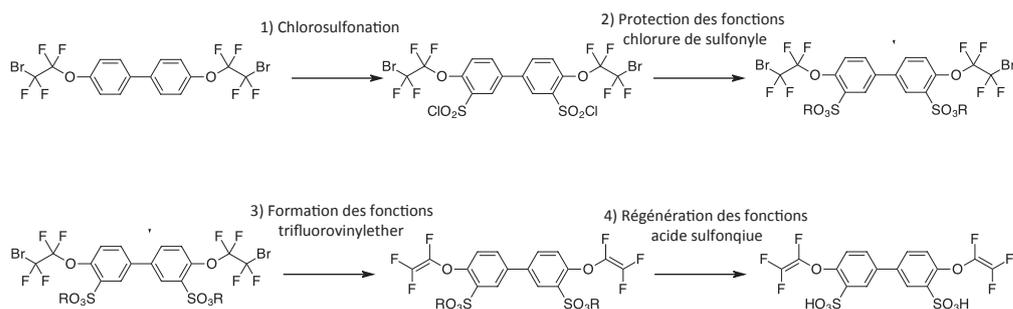


Figure 9. Stratégie de synthèse multi-étapes d'une molécule portant des fonctions TFVE et acide sulfonique impliquant la protection et déprotection de fonctions SO_2Cl

3.3.2.1 A partir de composés contenant des fonctions sulfonylhydrazones

La réaction entre un chlorure de sulfonyle et l'hydrazine conduit à la formation de composés sulfonyls hydrazides [24] (Figure 10 a).

Synthèse et caractérisation des
poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés



Figure 10. Protection de groupements chlorosulfonés par formation d'hydrazides et hydrazones

Ce type de réaction est bien connu et très utilisé en chimie organique. Des résines échangeuses d'ions (Styrène-DVB) fonctionnalisées en surface par des groupements sulfonyls hydrazides sont impliquées dans des procédés l'adsorption d'albumine de sérum humain [25], des processus de purification de glycanes [26], ou sont encore utilisées dans des stratégies visant à réduire le taux de sulfites dans les vins [27, 28]. Ces diverses applications reposent sur l'effet de « capteur chimique » des fonctions sulfonyls hydrazides, par la formation de sulfonyls hydrazones avec les composés carbonylés présents dans les différents milieux traités (Figure 10 b). Sur la base de travaux concernant la déprotection de cétones à partir de tosylhydrazones [29], Deleuze et al. [30] ont récemment décrit la régénération de résines échangeuses d'ions sous leur forme acide sulfonique, par hydrolyse de groupements phénylsulfonyls hydrazones en présence d'eau de javel (Figure 11).

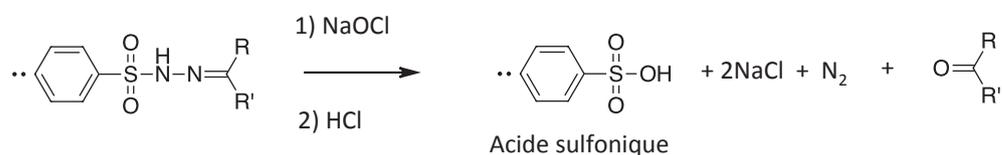


Figure 11. Régénération de fonctions acide sulfonique à partir d'un précurseur sulfonyl hydrazone en présence l'eau de javel

Dans le contexte de notre étude, cette approche paraît particulièrement intéressante car la régénération des fonctions acides sulfoniques s'effectue dans des conditions douces et compatibles avec la présence de fonctions TFVE. Ce type de groupement protecteur a donc tout naturellement été étudié dans ce travail en tant que groupement protecteur de fonctions chlorures de sulfonyles (Figure 12):

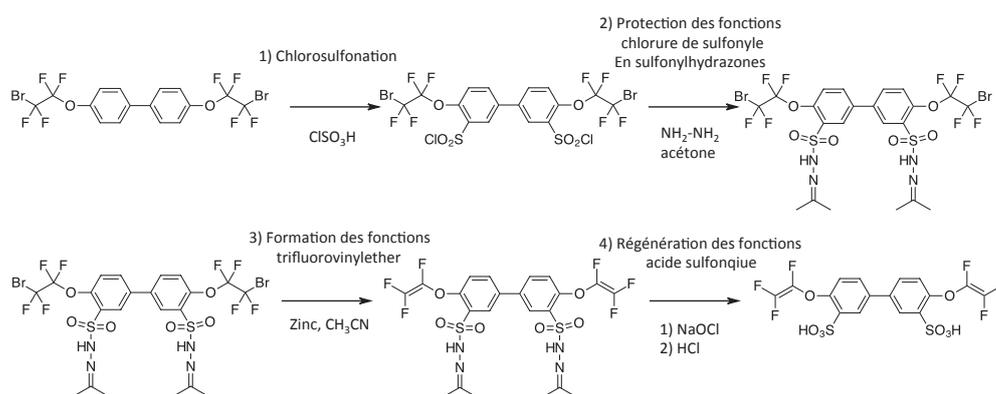


Figure 12. Stratégie de synthèse d'un composé bis-TFVE sulfoné via un précurseur sulfonylehydrazone

La première étape de cette synthèse consiste à chlorosulfoyer le 4-4'-Bis(2-Bromotetrafluoroéthoxy)biphényle. Cette réaction est réalisée en présence d'acide chlorosulfonique (ClSO_3H) dans un solvant chloré. Différentes conditions expérimentales (nature du solvant, température, temps de réaction, proportion d'agent de chlorosulfonation) ont été testées de façon à optimiser la réaction. L'évolution de la chlorosulfonation est suivie par RMN du fluor (Figure 13). Les résultats obtenus montrent que la température a une forte influence sur la cinétique de la réaction (réaction terminée après d'une nuit à $60\text{ }^\circ\text{C}$ ou seulement après 20 min à $90\text{ }^\circ\text{C}$). De même la concentration d'acide chlorosulfonique est aussi un paramètre important dans l'obtention du produit désiré. Les conditions optimales

retenues sont les suivantes : réaction de 20 minutes à 90°C dans le 1,2-dichloroéthane, en présence d'un fort excès (33 eq.) d'acide chlorosulfonique.

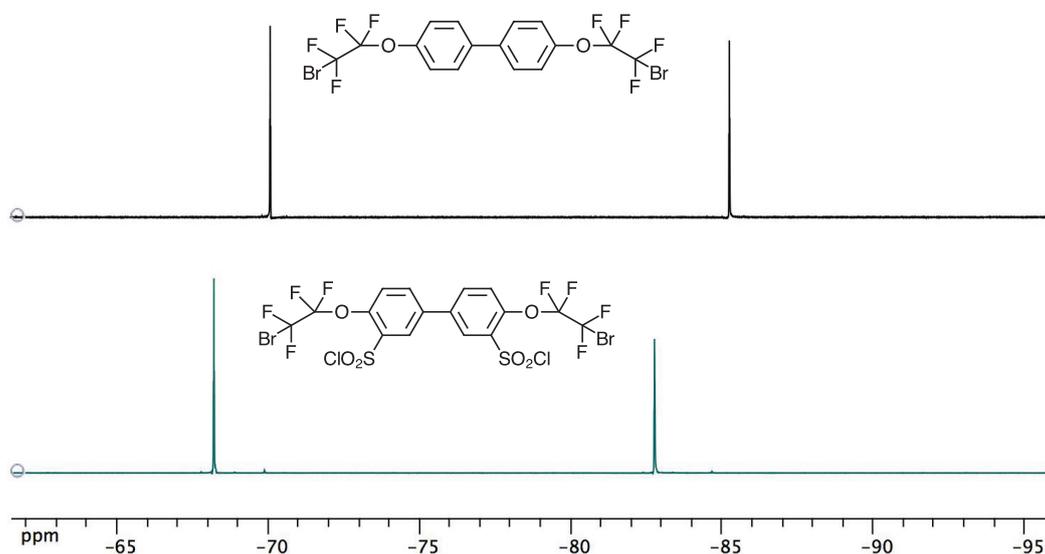


Figure 13. Spectre RMN ^{19}F ($\text{dms}\text{-d}^6$, 300 MHz) du 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)biphényl sulfoné et son précurseur

La réaction de chlorosulfonation est une réaction électrophile qui se produit sur les substrats riches en électrons. Les fonctions SO_2Cl sont introduites en ortho des ponts éthers. La structure du produit obtenu est confirmée par RMN du proton (Figure 14).

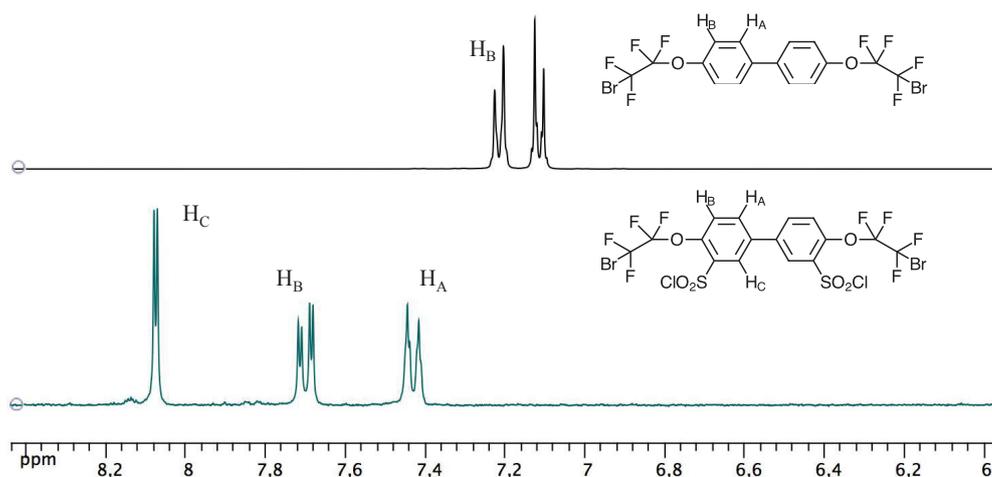


Figure 14. Spectre RMN ¹H (dms_o-d₆, 300 MHz) du 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)biphenyl sulfoné et son précurseur

Une fois la réaction terminée, le composé final pur est isolé après recristallisation dans un mélange chloroforme/éthanol (50/50), avec un rendement de 60%.

La deuxième étape de cette stratégie comporte la protection des fonctions chlorures de sulfonyle par formation de sulfonyles hydrazides et de sulfonyles hydrazones. Elle a été réalisée selon les conditions classiques décrites dans la littérature [30]. Les différents produits sont caractérisés par RMN du fluor (Figure 15). Les déplacements observés dans les spectres du fluor sont relativement peu affectés par l'introduction des groupes sulfonyles hydrazides et sulfonyles hydrazones.

Synthèse et caractérisation des
poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés

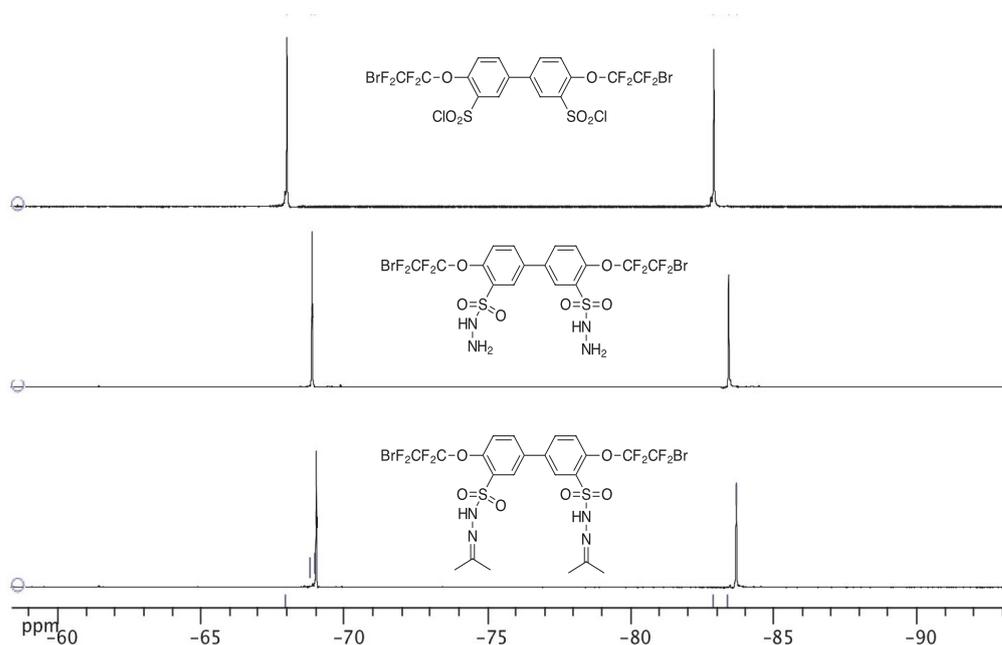


Figure 15. Spectre RMN ^{19}F (dms o - d_6 , 300 MHz) du composé sulfonyle hydrazide, sulfonyle hydrazone et son précurseur

La structure des composés obtenus est confirmée par RMN du proton (Figure 16).

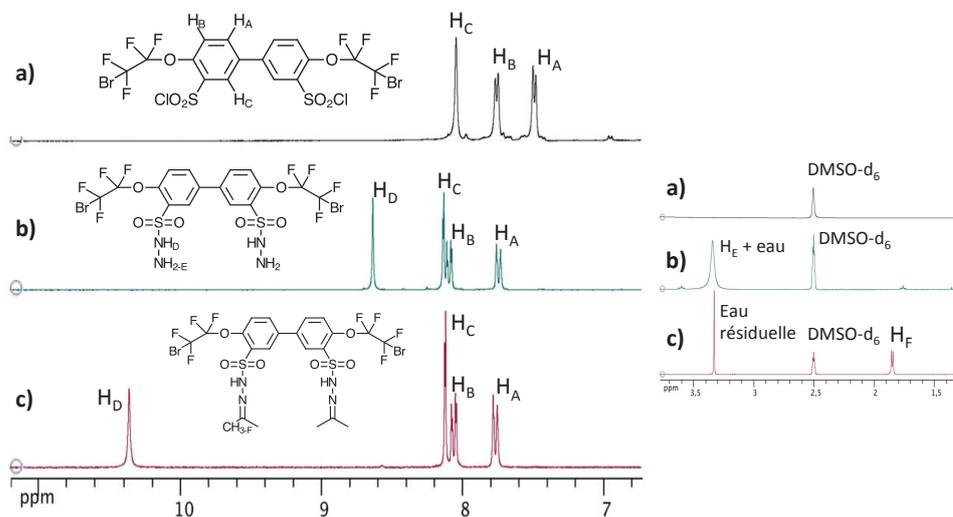


Figure 16. Spectre RMN ^1H (dms o - d_6 , 300 MHz) du composé b) sulfonyle hydrazide ; c) sulfonyle hydrazone et a) son précurseur

La stabilité thermique du composé protégé par le groupe sulfonyl hydrazone a été évaluée par analyse thermogravimétrique. Les thermogrammes obtenus (Annexe 1) montrent que ce composé est stable à 100°C (moins de 0,5% de perte après 2h en isotherme). Toutefois, la réaction d'élimination réalisée à partir de ce réactif à cette température ne conduit pas au produit désiré (ou en quantités négligeables). L'analyse par RMN du fluor des composés obtenus permet en revanche d'identifier les pics caractéristiques à -88 et -138 ppm correspondant à des groupes de type $-CF_2-CF_2H$. Une explication possible de ce résultat repose sur la décomposition du sulfonyl hydrazone en son homologue sulfonyl hydrazide (décomposition qui est observée lors d'un isotherme à 150°C et qui pourrait se produire à plus basse température dans le milieu réactionnel). La génération in-situ d'un composé protique pourrait alors être susceptible de conduire à la formation des composés CF_2H observés.

Les résultats obtenus permettent de conclure que ce type de protection n'est pas adapté pour obtenir un monomère bistrifluorovinyléther contenant des fonctions acides sulfoniques.

3.3.2.2 A partir d'un précurseur type ester sulfonate

La réaction d'un chlorure de sulfonyle (typiquement le chlorure de paratoluène sulfonyle) sur un alcool/phénol est par ailleurs également couramment utilisée comme méthode de protection des alcools/phénols. Le schéma classique de protection/déprotection d'un phénol par le chlorure de tosyle est représenté ci-dessous (Figure 17).

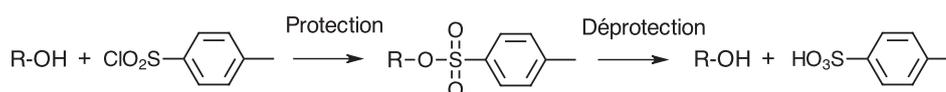


Figure 17. Protection d'un groupe alcool par le chlorure de tosylo

Cette stratégie a récemment été utilisée pour la synthèse de polymères / copolymères conducteurs protoniques par voie radicalaire [32, 33]. Il est connu que selon la nature du groupe protecteur, la déprotection des esters sulfonates peut être réalisée par voie photochimique [34-36], thermique [36, 37] ou chimique [38].

Dans le cadre de cette étude, ce type de réaction a été utilisé pour masquer les fonctions chlorure de sulfonyle de précurseurs fluoroalkylés sous forme d'ester sulfonates (Figure 18).

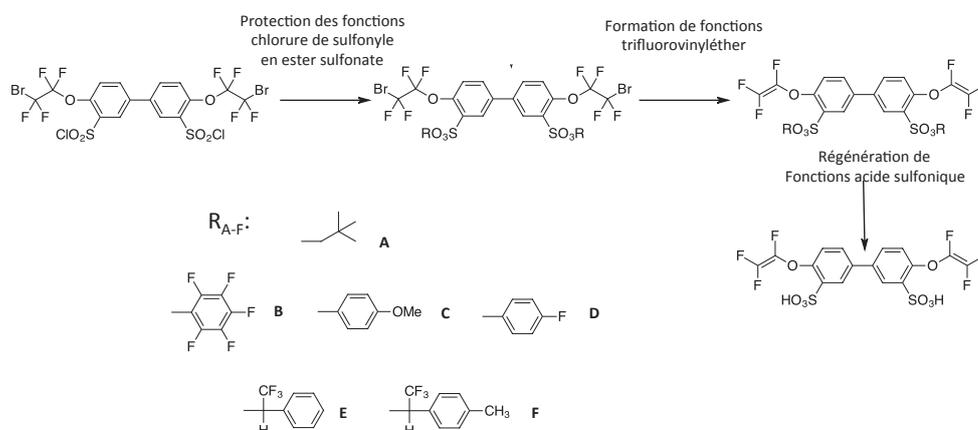


Figure 18. Stratégie de synthèse de composés TFVE sulfonés via des esters sulfonates précurseurs

3.3.3 Synthèse de précurseurs fluoroalkyl esters sulfonates (FA)ESR_{A-F}

Différents alcools / phénols (R_{A-F}-OH) ont été utilisés pour protéger les groupes chlorure de sulfonyle du précurseur chlorosulfonylé fluoroalkylé (Figure 18). Les alcools protecteurs R_E-OH et R_F-OH ont été préalablement synthétisés, par réduction de la trifluoroacétophénone ou par acylation du toluène et réduction

successive (Figure 19) alors que les alcools / phénols $R_{A-D}-OH$ sont disponibles commercialement.

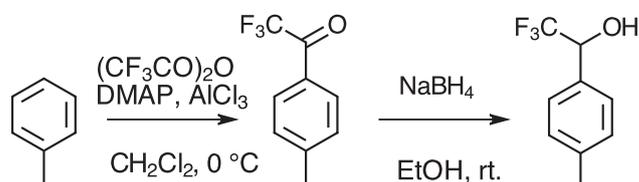


Figure 19. Obtention de l'alcool A par acylation et réduction successive du toluène

Les esters sulfonates des précurseurs fluoroalkylés (FA)ESR_{A-F} sont synthétisés selon une procédure classique [37], en présence d'une base (Et₃N) et/ou d'un catalyseur (Diazabicyclo octane-DABCO). Des différences de réactivité significatives des alcools/phénols protecteurs ont été observées. Les phénols sont très réactifs et les composés esters sulfonates obtenus sont stables, ce qui conduit à des rendements élevés (77.3% pour le pentafluorophénol, 81% pour le méthoxyphénol et 92% pour le fluorophénol). En revanche, les réactions impliquant les alcools aliphatiques sont plus lentes et les produits formés sont susceptibles d'être clivés en présence de nucléophiles [39]. Dans ce cas, il y a probablement une compétition entre la réaction de protection et la déprotection *in-situ* de l'ester sulfonate, ce qui explique les rendements modérés obtenus (60% R_A-OH, 11% R_B-OH). Après purification, tous les précurseurs fluoroalkylés esters sulfonates synthétisés ont été caractérisés par RMN du fluor et du proton (Figure 20 et Figure 21)

Synthèse et caractérisation des
poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés

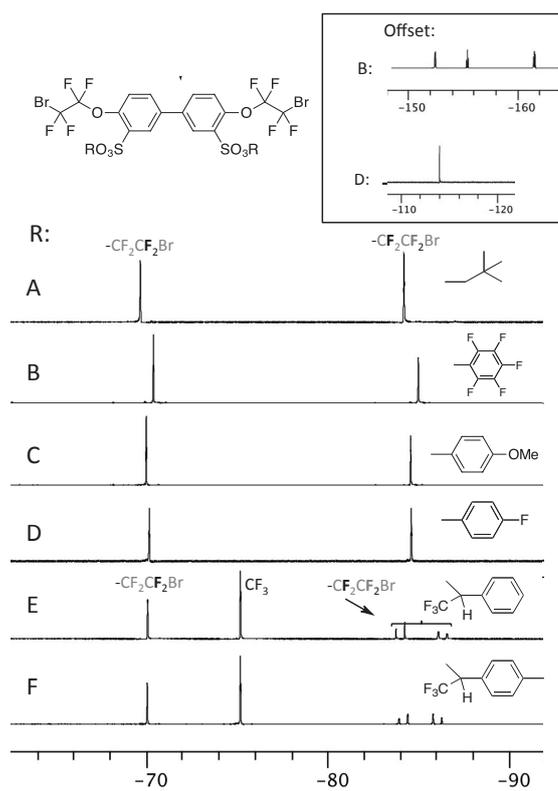


Figure 20. Spectres RMN ^{19}F (dms o - d_6 , 300 MHz) des composés fluoroalkylés ester sulfonate

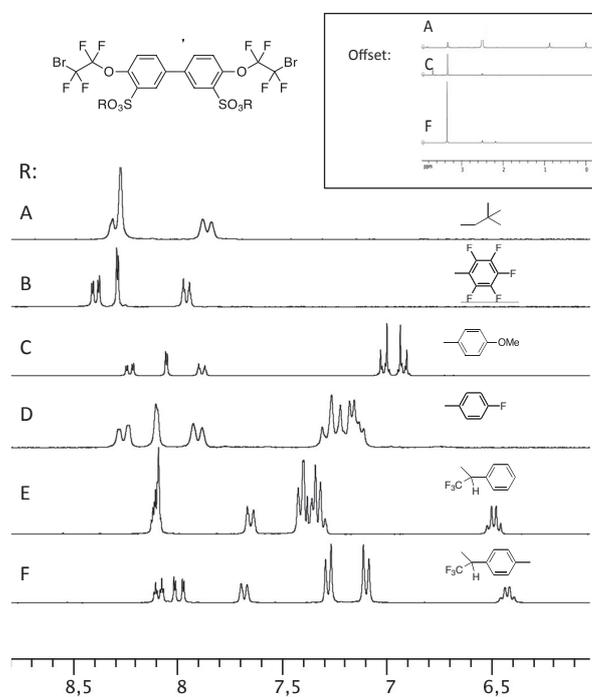


Figure 21. Spectres RMN ^1H (dms o - d_6 , 300 MHz) des précurseurs fluoroalkylés esters sulfonate synthétisés (FA)ESR $_{A-F}$

3.3.3.1 Stabilité thermique des précurseurs fluoroalkylés esters sulfonates

La stabilité thermique des différents esters sulfonates a été étudiée par analyse thermogravimétrique. Les thermogrammes sont représentés sur la Figure 22.

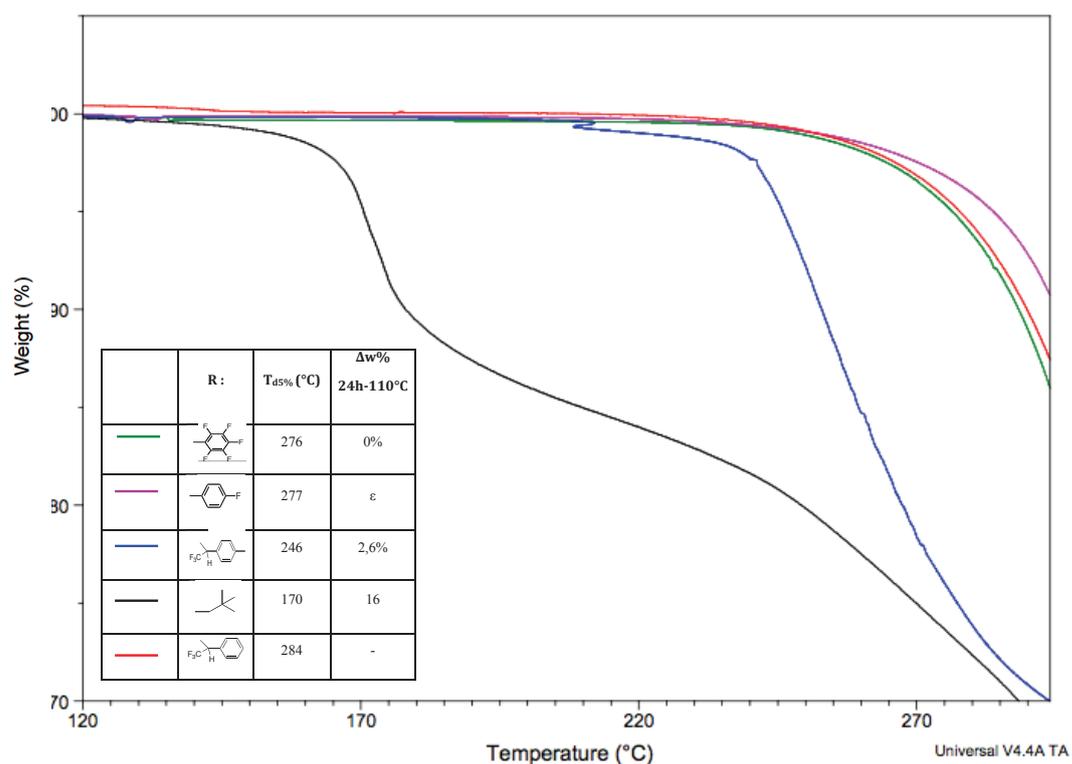


Figure 22. Thermogrammes des différents précurseurs fluoroalkylés esters sulfonates (FA)ESR_{A-F} obtenus

Il apparaît clairement que les esters sulfonates de phénols (fluorophénol, pentafluorophénol) sont très stables jusqu'à des températures relativement élevées (températures de début de dégradation > 240°C, température de 5% de perte (T_{d5%}) supérieure à 276 °C et perte de masse négligeable après 24h à 110 °C). En revanche, l'ester sulfonate de l'alcool néopentylique se dégrade à des températures nettement plus basses (à partir de 140 °C avec une T_{d5%}=170 °C et une décomposition totale après isotherme de 24 heures à 110 °C). La perte en

masse observée à hautes températures correspond à la libération d'isobutène. Cette observation n'est pas surprenante dans la mesure où la pyrolyse d'alkylsulfonates est connue pour régénérer des fonctions acide sulfoniques, avec libération d'oléfines [40]. Concernant les composés obtenus à partir des alcools trifluorométhylés (E et F), ces thermogrammes suggèrent que la simple présence d'un groupe méthyl sur l'alcool (F) abaisse significativement la stabilité du groupe protecteur. Par ailleurs, ces résultats sont cohérents avec les travaux de Shirai et al. qui ont montré que la stabilité des esters sulfonates est fortement influencé par la nature des groupements protecteurs [41]. Ces auteurs mentionnent des températures de début de décomposition d'esters sulfonates de phénols (> 200 °C) nettement supérieures à celles d'esters sulfonates d'alcools (150 °C). D'autres auteurs [42] ont montré que la stabilité thermique d'un ester sulfonate dépend également de la nature du substrat.

3.3.3.2 Stabilité chimique des précurseurs fluoroalkylés ester sulfonates

La stabilité chimique de ces esters sulfonates a par ailleurs été étudiée. Aucune condition expérimentale testée (aussi bien dans des milieux acides que basiques) n'a permis de régénérer des fonctions acides sulfoniques à partir des esters sulfonates du pentafluorophénol. En revanche, tous les autres esters sulfonates sont susceptibles d'être débloqués en milieu basique fort. Ces résultats corroborent les travaux de Miller et al. [39]. Par ailleurs, il est connu que l'ester sulfonate de l'alcool néopentylique (F) se déprotège en présence de LiBr à reflux dans la butanone [43] ou en présence de ISiMe₃ [44]. Enfin, le composé (A) peut être débloqué dans des conditions acides [45-49], une solution aqueuse d'acide

trifluoroacétique (ATF) permettant de régénérer les fonctions acides sulfoniques de façon quantitative (Figure 23).

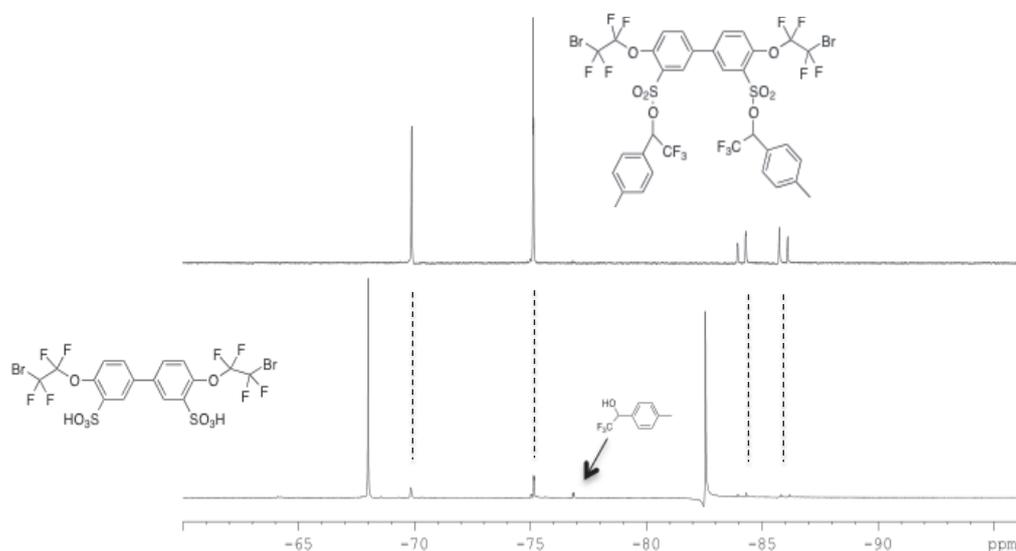


Figure 23. Régénération des fonctions des fonctions acides sulfoniques du composé A en présence d'ATF

3.3.4 Synthèse de composés bis-TFVE à partir de précurseurs fluoroalkylés esters sulfonates

La formation des groupes TFVE a été réalisée dans l'acétonitrile fraîchement distillé, en présence de zinc activé *in-situ* par quelques cristaux d'iode. L'évolution de la réaction est suivie par RMN ^{19}F . Quel que soit l'ester sulfonate considéré, la réaction ne se produit pas dans les conditions classiques (à reflux de l'acétonitrile). Afin d'obtenir les composés désirés, les réactions ont été menées à plus haute température, en réacteur fermé, sous pression. Les résultats obtenus montrent que la réaction d'élimination dépend fortement de la nature des précurseurs (Figure 24).

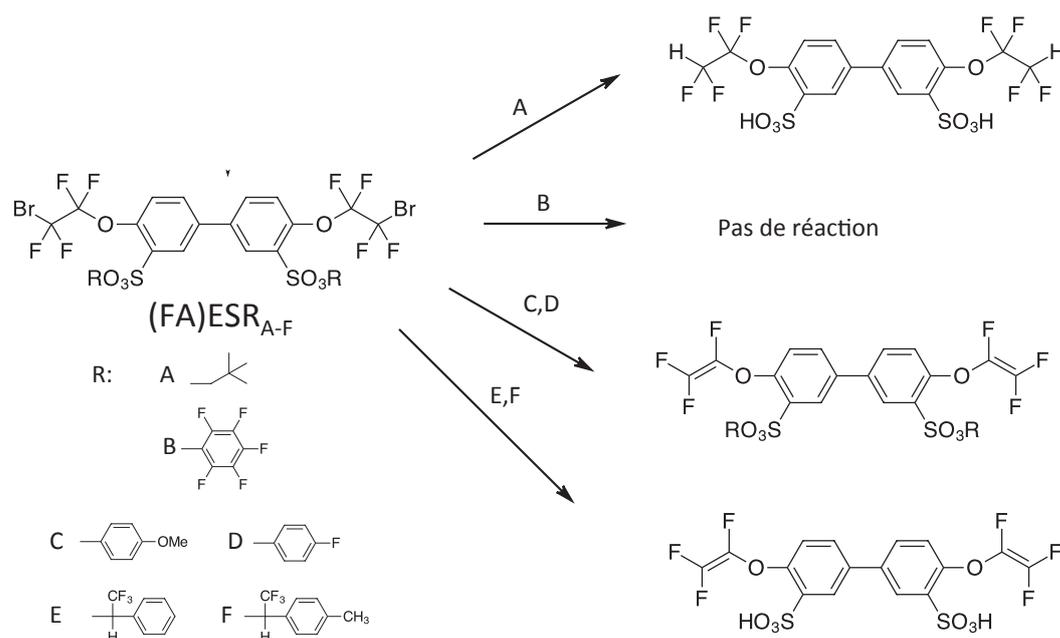


Figure 24. Synthèse de composés TFVE à partir de précurseurs fluoroalkylés ester sulfonates

➤ A partir du composé fluoroalkylé protégé par l'alcool néopentylique (FA)ESR_A le composé portant des groupes CF₂H se forme quasi-exclusivement. Il est probable qu'étant donné sa faible stabilité thermique, ce précurseur se déprotège partiellement durant la réaction et que les fonctions SO₃H générées in-situ conduisent à la formation des composés hydrogénés observés.

➤ En revanche, le précurseur protégé par le pentafluorophénol (FA)ESR_B ne réagit pas du tout à 110°C. Après une nuit de réaction à cette température, le réactif de départ est récupéré intégralement (Figure 25 b). Dans des conditions plus dures (150 °C sous activation micro-ondes), le réactif de départ reste majoritaire. On observe la formation de produits indésirables hydrogénés et la présence éventuelle de pics qui pourraient correspondre à des groupes TFVE. Ce phénomène est amplifié après deux heures de réaction à 150°C.

Synthèse et caractérisation des
poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés

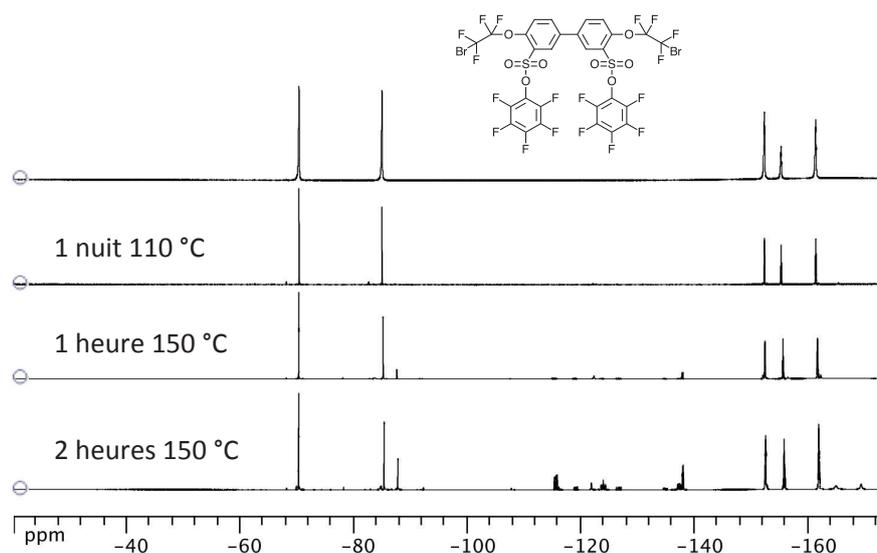


Figure 25. Tentative de réaction d'élimination à partir de précurseur ester sulfonate de pentafluorophénol a)Précurseur ester sulfonate de pentafluorophenol ; b) après une nuit à 110 °C ; c) après 1 heure à 150 °C ; d) après 2 heures à 150 °C

➤ En ce qui concerne les autres précurseurs esters sulfonates de type phénoliques (ester sulfonate de méthoxyphénol et fluorophénol), deux heures de réaction à 150 °C sont suffisantes pour convertir la totalité du réactif de départ. Dans ces deux cas, un mélange de bis-TFVE et de sous-produits hydrogénés (mono et di-) peut être isolé. La proportion de groupes CF₂H varie en fonction des conditions opératoires utilisées mais est typiquement de l'ordre de 15% (voir calcul de la proportion de composé comportant des fonctions CF₂H en Annexe 2).

Une purification minutieuse par recristallisations successives est nécessaire pour isoler les composés bis-TFVE avec un degré de pureté compatible avec une utilisation en polycondensation (Figure 26).

Synthèse et caractérisation des poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés

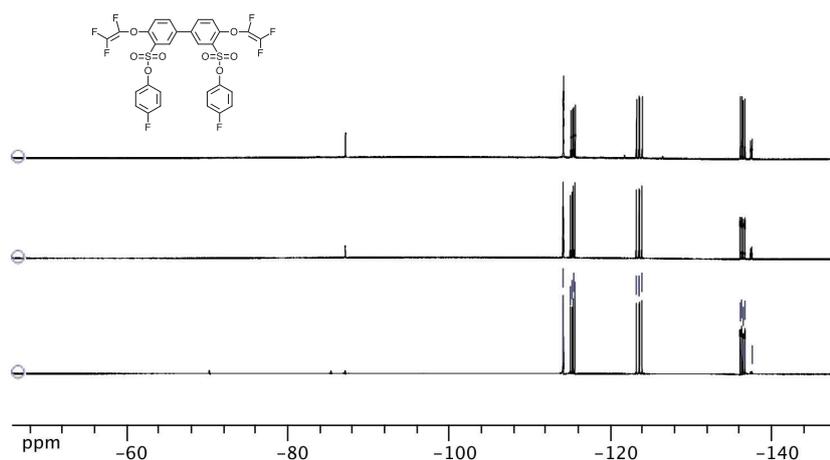


Figure 26. Purification par recristallisations successives du produit TFVE protégé R_D

Le comportement des précurseurs fluoroalkylés protégés par les alcools trifluoroalkylés (FA)ESR_{E-F} vis à vis de la réaction d'élimination est également différent des précédents.

Les résultats obtenus par RMN du fluor montrent que la réaction est rapide (disparition totale des réactifs après deux heures à 100 °C) et que relativement peu de composés hydrogénés se forment (comparativement aux réactions précédentes) (Figure 27).

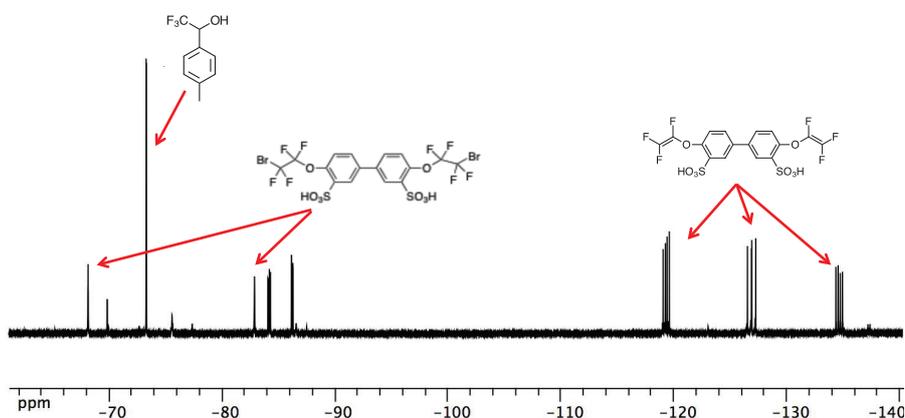


Figure 27. Spectre RMN du fluor (dms_o-d₆, 300 MHz) du milieu de la réaction d'élimination précurseur (FA)ESR_F

Toutefois, les pics à -60 ppm, -82 ppm et -73 ppm suggèrent qu'une partie du précurseur fluoroalkylé ester sulfonate soit déprotégé in-situ lors de la élimination.

Cette hypothèse a été confirmée en étudiant la stabilité thermique du précurseur (FA)ESR_F vis à vis de diverses conditions expérimentales par RMN du fluor (Figure 28).

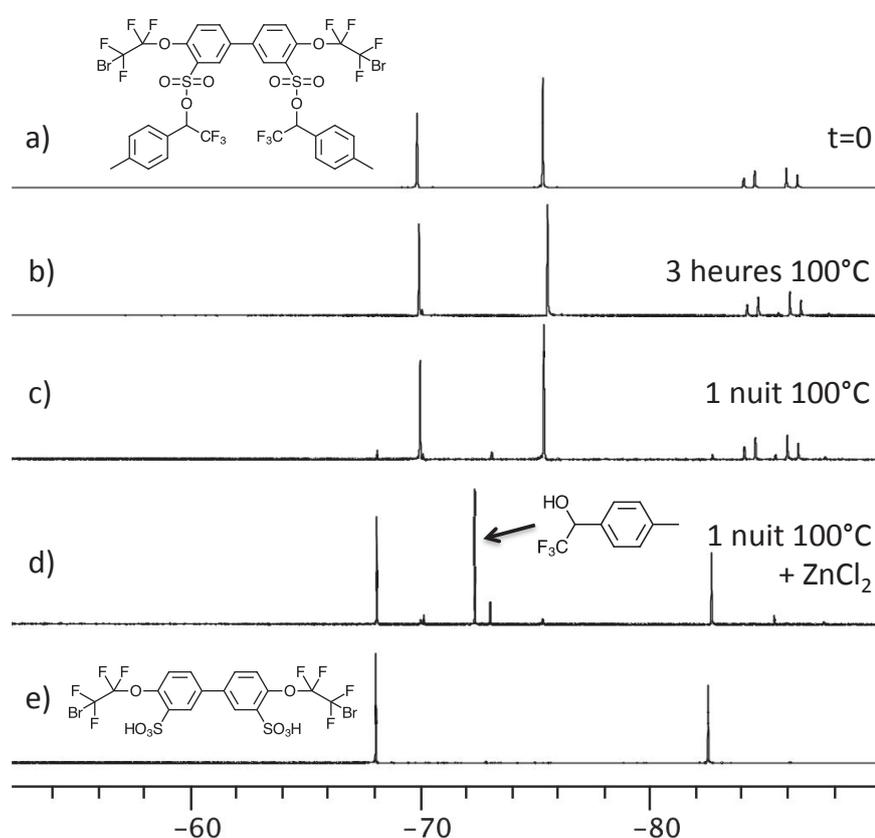


Figure 28. Expérience test de la déprotection du composé protégé R_F en présence de ZnCl₂

Mis en solution dans l'acétonitrile pur, l'intégrité de la structure du réactif n'est pas affectée par traitement thermique à 100 °C (Figure 28, b) et c)). En revanche, la présence d'une acide de Lewis (ZnCl₂) conduit à la déprotection totale des

groupements esters sulfonates, avec la formation de l'alcool trifluorométhylé et de composé fluoroalkylé sous forme acide sulfonique.

Il est donc très probable que la réaction d'élimination des groupes fluoroalkylés en TFVE se fasse très rapidement et soit ensuite suivie d'une déprotection partielle

Malgré la faible proportion de composé hydrogéné, l'obtention de TFVE sous forme acide sulfonique (ASH) avec un degré de pureté compatible avec une utilisation en polycondensation a constitué un véritable défi. Les méthodes de purification classiques (recristallisation, colonne sur silice classique, etc.) s'étant avérées infructueuses. La mise au point d'une séparation des deux composés sur chromatographie flash sur silice C18 (eau/acétonitrile 92:8 v:v) a néanmoins permis d'isoler le composé voulu avec un haut degré de pureté.

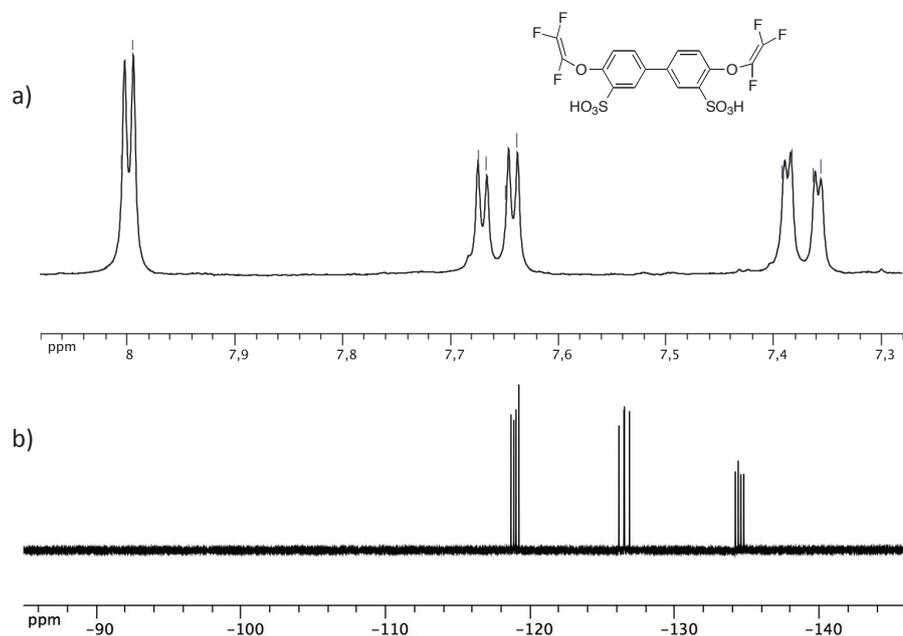


Figure 29. Spectres RMN (dms^o-d⁶, 300 MHz) du a) proton et b) fluor du composé TFVE acide sulfonique TFVE ASH

Par réaction d'échanges (en présence de solutions aqueuses d'acétate de sodium ou d'ammoniaque) les sels de sodium et d'ammonium du composé bis-TFVE précédent ont été obtenus (Figure 30).

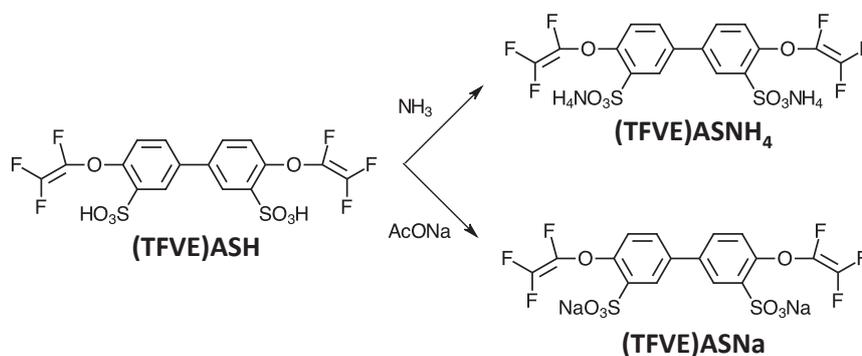


Figure 30. Transformation des fonctions acide sulfonique en sels de sulfonate

Les spectres RMN du fluor de l'ensemble des composés TFVE « fonctionnels » sont reportés ci-dessous (Figure 31). La présence de fonctions sulfoniques (sous forme acide ou sous forme salifiée) influe peu sur le déplacement chimique des fluors des groupes TFVE. En revanche, la présence d'ester sulfonate (de fluorophénol ou méthoxyphénol) modifie l'environnement électronique et se traduit par des déplacements des pics à 128.9, 126.5 et 134.1 ppm à 115.2, 123.5 et 136.3 ppm. Il est donc probable que la réactivité de ces 3 types de structures soit légèrement différentes vis à vis de la réaction de cyclo polymérisation $2\pi + 2\pi$.

Synthèse et caractérisation des
poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés

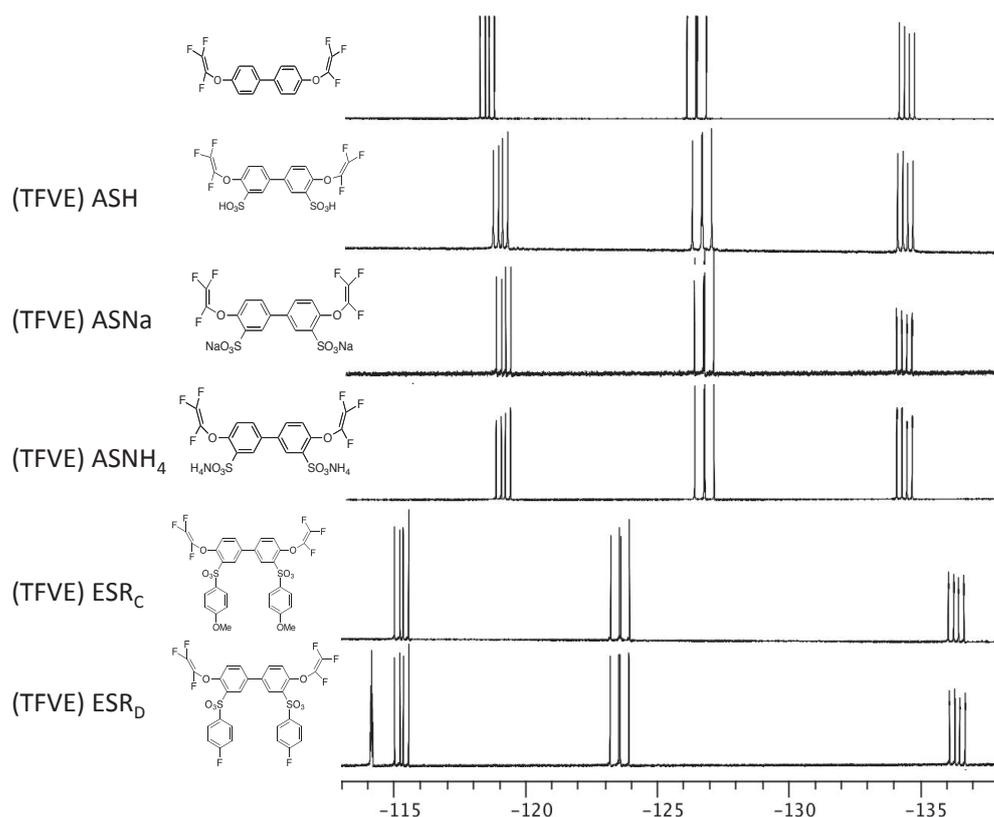


Figure 31. Spectres RMN ^{19}F des différents composés TFVE sulfonés obtenus

Par ailleurs, une étude minutieuse par RMN multi-noyaux de ces composés TFVE a permis d'établir une élucidation totale de leur structure. Différents types d'analyses ont été nécessaires pour attribuer l'ensemble des protons, fluors et carbones de ces molécules, sans ambiguïté. Cette étude a été menée en collaboration avec le laboratoire du professeur Fenêt (CCRMN).

Les spectres sont répertoriés en Annexes 3, 4 et 5. A titre d'exemple, les attributions réalisées grâce à chaque analyse sont mentionnées dans le Tableau 1 pour le monomère protégé par le fluorophénol (TFVE)ESR_D.

Synthèse et caractérisation des
poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés

(TFVE) ESR_D	
Type d'analyse	Attribution spécifique
1) Spectre proton couplé fluor	H ₂ : dd ; H ₄ : dd ; H ₅ : dd
2) Spectre fluor couplé proton	F ₁₁ (2 gd cts) ; F ₁₈ (tt)
3) NOESY (¹⁹ F – ¹⁹ F)	F ₁₀ ; F ₈ (d'après corrélation F ₁₁ – F ₁₀)
4) HOESY (¹ H – ¹⁹ F)	H ₁₄ ; H ₁₆ ; H ₁₈ ; H ₁₇ ; (d'après corrélation F ₁₈ ; H ₁₄ – H ₁₆)
5) Spectre ¹³ C couplé ¹ H HSQC (¹³ C – ¹ H)	C ₂ ; C ₄ ; C ₅ ; C ₁₃ ; C ₁₄ ; C ₁₆ ; C ₁₇
6) Spectre ¹³ C couplé ¹⁹ F HSQC (¹³ C – ¹⁹ F)	C ₇ ; C ₉
7) HMBC (¹³ C – ¹ H)	C ₃ ; C ₆ ; C ₁₂ ; C ₁₅

Tableau 1. Elucidation totale de la structure du (TFVE) ESR_D à partir de différents types d'analyses

De façon analogue, la structure totale du (TFVE)ESR_C et les trois molécules (TFVE)ASH ont été déterminées et sont reportées en annexes.

En accord avec les travaux décrits dans la littérature, la régénération des fonctions acide sulfonique des composés TFVE sulfonés protégés avec un phénol, se fait exclusivement en milieu basique. Toutefois, les motifs TFVE sont très sensibles aux conditions basiques, et se dégradent dans ces conditions. Ces composés (TFVE)ESR_{C-D} seront donc utilisés directement en polycondensation sous leur forme protégée ester sulfonate.

3.3.4.1 Stabilité thermique des composés TFVE fonctionnels

Une étude de la stabilité thermique des composés TFVE sous forme acide sulfonique, sulfonate d'ammonium et sulfonate de sodium a été réalisée. L'analyse des trois composés par ATG (Figure 32) montre que le composé sulfonate d'ammonium est moins stable thermiquement que les deux autres composés. En effet à partir de 220 °C ce produit se dégrade libérant de l'ammoniaque pour ensuite probablement se désulfoner. Entre les deux produits restants, la forme acide est la moins stable thermiquement. Ce produit est stable jusqu'à 260 °C, température à laquelle le produit commence à se désulfoner.

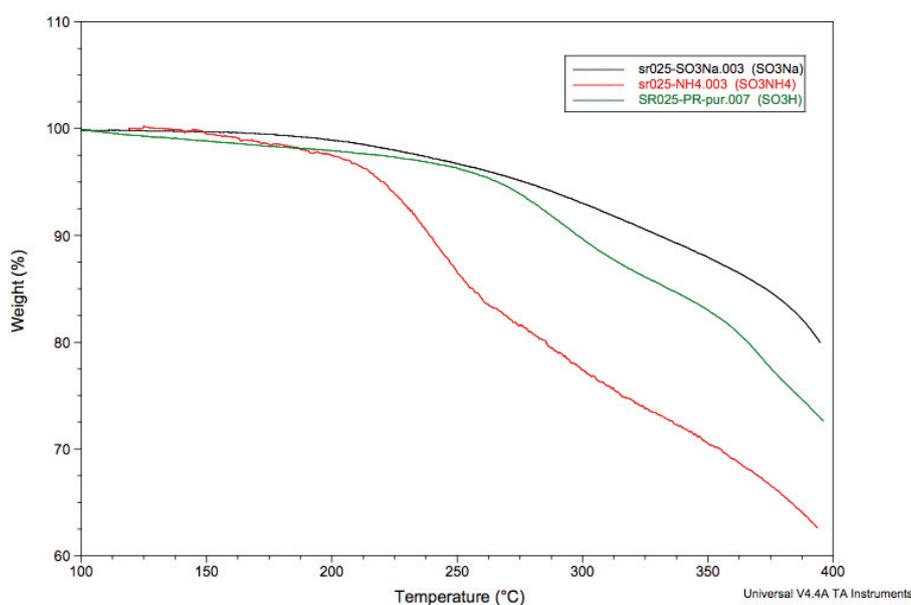


Figure 32. ATG des composés TFVE-SO₃H, TFVE-SO₃Na et TFVE-SO₃NH₄

3.3.4.2 Stabilité chimique des composés TFVE fonctionnels

La réactivité chimique à haute température de ces trois espèces en phase solide a été étudiée par RMN du ¹⁹F après un traitement thermique à 180 °C (Figure 33).

Synthèse et caractérisation des
poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés

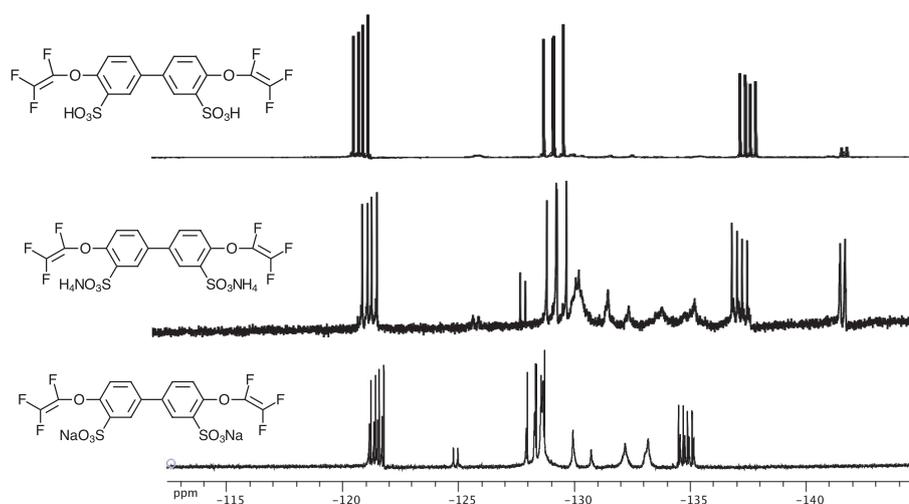


Figure 33. Spectre RMN 19F (dms o -d 6 , 300 MHz) de trois molécules TFVE sulfonées après un traitement thermique à 180 °C pendant 2 heures

Les spectres obtenus montrent une différence significative de la réactivité en phase solide des trois composés. Le spectre du produit obtenu par chauffage du précurseur TFVE acide sulfonique est presque identique au spectre du produit de départ, mais un peu de produit -CF $_2$ H s'est formé. Il peut donc être conclu, que les fonctions TFVE du produit ne polymérisent pas dans ces conditions. L'apparition de pics à - 130 ppm et à - 134 ppm dans le spectre du produit obtenu par traitement thermique du précurseur sous forme sel d'ammonium (TFVE)ASNH $_4$ montre la formation des motifs PFCB. Cependant, la formation de groupes -CF $_2$ H est plus importante que la quantité de monomère transformé en PFCB. Ces conditions ne sont donc pas non plus favorables pour obtenir un polymère de haute masse molaire. Le spectre du produit obtenu à partir du précurseur sous forme sel de sodium (TFVE)ASNa, en revanche, semble conduire à la formation des motifs PFCB sans former de produits secondaires. Ce résultat suggère qu'il polymérise en phase solide à 180 °C.

4. Synthèse des polymères PFCB

4.1 Généralités

Les groupes TFVE ne polymérisent pas sous irradiation UV et ne réagissent pas par voie radicalaire en présence d'un amorceur classique [47]. En revanche, ces motifs sont susceptibles de réagir thermiquement selon une réaction de cycloaddition $2\pi + 2\pi$ pour former des cycles d'hexafluorocyclobutanes. Lewis et al. [47] ont étudié la réaction entre deux motifs TFVE. Ils décrivent un mécanisme impliquant la formation d'un intermédiaire biradicalaire.

Cette réaction est favorisée par la présence de groupements électrodonneurs probablement car dans ce cas l'espèce biradicalaire formée est plus stable [8].

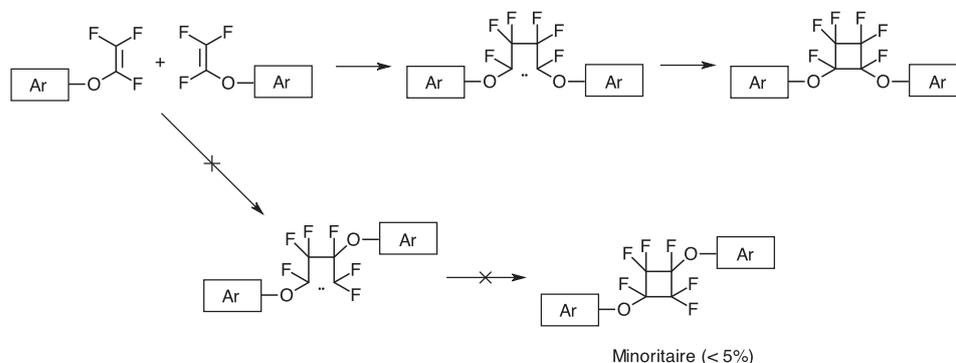


Figure 34. Réaction de cycloaddition $2\pi + 2\pi$ entre deux motifs TFVE

Cette réaction est régiosélective. Plus de 95% des cycles perfluorés formés sont 1,2-substitués. En revanche, cette réaction n'est pas stéréosélective [8, 48, 49].

Les composés portant une fonction TFVE (typiquement 4-bromo-trifluorovinyléoxybenzène [50]) peuvent être transformés en dimères par dimérisation/fonctionnalisation ou fonctionnalisation/dimérisation (Figure 35).

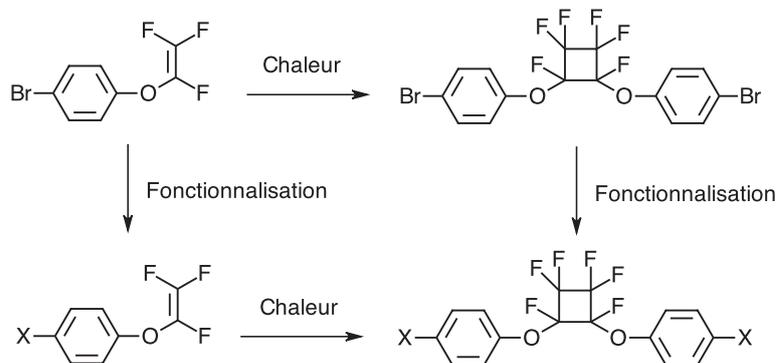


Figure 35. Synthèse des monomères portant une fonction PFCB

A partir de ces monomères, différents polymères contenant des PFCB peuvent être obtenus par polycondensation (estérification [51], réaction de Wittig [52], formation de benzimidazoles [53], N-arylation [54], etc.).

Une autre voie permettant d'obtenir des polymères PFCB consiste à faire réagir thermiquement des composés bis-TFVE.

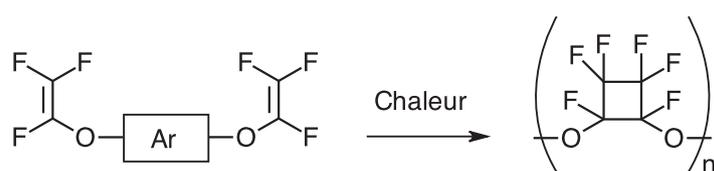


Figure 36. Formation des polymères PFCB à partir d'un monomère bis-TFVE

Cette réaction peut se produire en phase solide [7, 11, 19] ou dans différents solvants (diphényl éther [55], THF [56], NMP [56], etc.). La réaction de polymérisation peut être suivie par RMN du fluor. Les signaux caractéristiques des

groupes trifluorovinyléthers initialement présents à -134 ppm, -126 ppm et -118 ppm disparaissent au profit de l'apparition de signaux complexes de -125 ppm à -135 ppm correspondant aux fluors des cycles perfluorocyclobutanes formés (Figure 37).

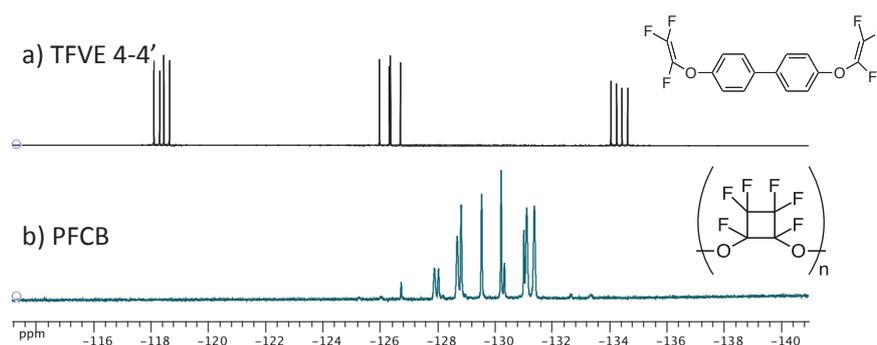


Figure 37. Spectre RMN du ^{19}F (DMSO- d_6 , 300 MHz) de a) monomère de départ TFVE 4-4' et b) le produit PFCB obtenu après 4 heures à 260 °C dans le diphenyléther

Dans le cadre de cette étude, différentes conditions ont été testées pour la polymérisation du TFVE 4,4'. Des PFCB de haute masse molaire ont été obtenus après 4h de polymérisation dans le diphenyléther à 250°C ou après 48h à 200°C dans le diphenyléther, le sulfolane ou la NMP.

4.2 Synthèse et caractérisation des polymères PFCB conducteurs protoniques

4.2.1 Polymérisation directe de monomères bis TFVE portant des fonctions acide sulfonique (TFVE)ASH

Dans un premier temps, l'obtention d'un polymère PFCB sulfoné a été envisagée par polycondensation directe (cyclo-polymérisation $2\pi + 2\pi$) du monomère TFVE

sulfoné sous forme SO_3H dans la NMP à reflux. L'analyse RMN du fluor d'un prélèvement du milieu réactionnel met en évidence la disparition des pics caractéristiques des groupes TFVE, et l'apparition d'un pic à -127 ppm. (Figure 38). Bien qu'il n'ait pas été possible de déterminer la nature exacte du composé formé, cette observation suggère que les fonctions TFVE sont détruites dans ces conditions.

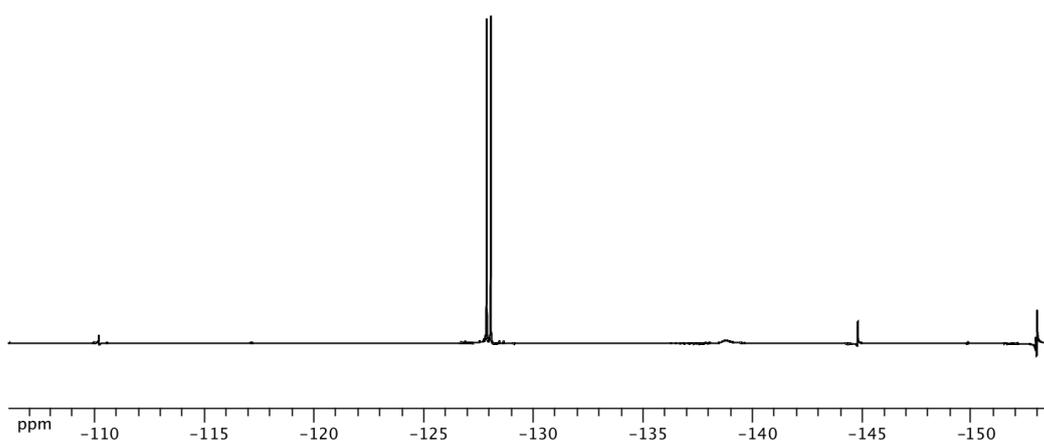


Figure 38. Spectre RMN ^{19}F (DMSO- d^6 , 300 MHz) du milieu réactionnel de la polymérisation du monomère TFVE- SO_3H

La réaction de polymérisation du TFVE- SO_3Na dans les mêmes conditions (NMP à reflux) conduit également à la destruction des groupes TFVE, sans formation de cycles perfluorocyclobutanes. Par ailleurs, un résultat similaire a été obtenu dans différents solvants (γ -butyrolactone, N,N-Diméthyl propylène urée (DMPU), N-cyclohexylpyrrolidone, Diméthyl acétamide (DMAC), sulfolane, diméthyl sulfoxyde (DMSO) (Figure 39).

Synthèse et caractérisation des poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés

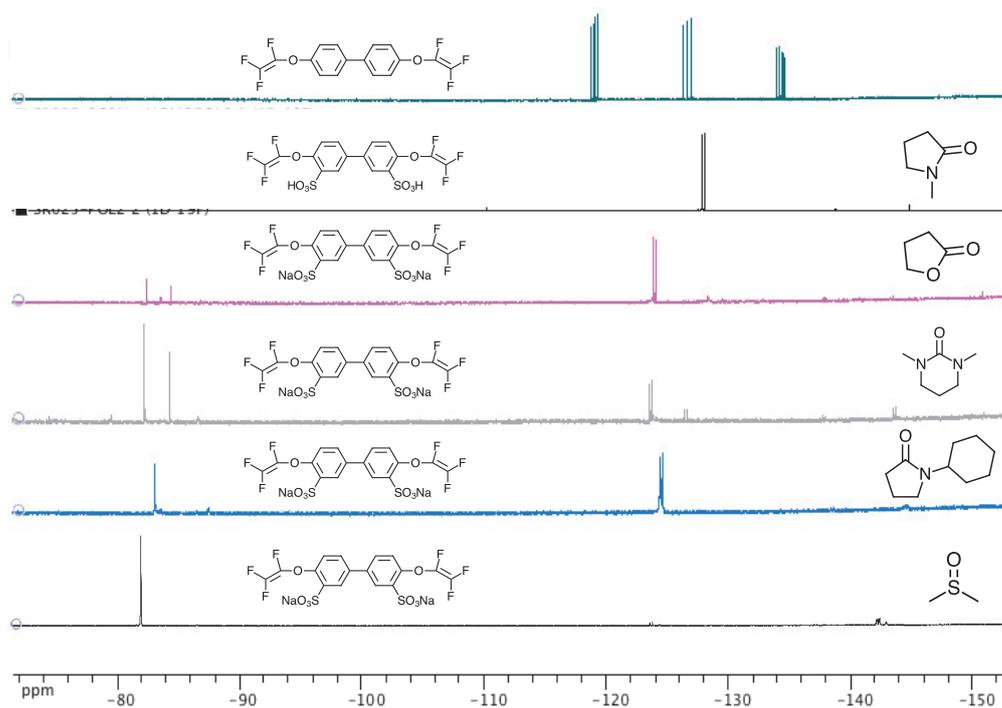


Figure 39. Spectre RMN ^{19}F (DMSO-d_6 , 300 MHz) du milieu réactionnel de la polymérisation du monomère TFVE- SO_3Na différents solvants après 1 nuit @190°C

Ces résultats mettent en évidence la présence de réactions indésirables qui sont préjudiciables à la réaction de polymérisation. Par ailleurs, le TFVE- SO_3Na n'étant pas soluble dans le diphenyléther, ce solvant n'a pas été envisagé comme milieu réactionnel potentiel de PFCB sulfonés.

4.2.2 Polymérisation de monomères bistrifluorovinyléthers sous forme esters sulfonates et régénération consécutive des fonctions acides sulfoniques

Compte tenu des résultats précédents, pour la suite de l'étude, la synthèse de PFCB conducteurs protoniques a été envisagée par polymérisation de précurseurs TFVE sous forme esters sulfonates (conduisant à la formation de PFCB ester sulfonate, notés SE-PFCB), suivi de leur hydrolyse en milieu basique (et ré-acidification) permettant d'obtenir les PFCB conducteur protoniques (Figure 40).

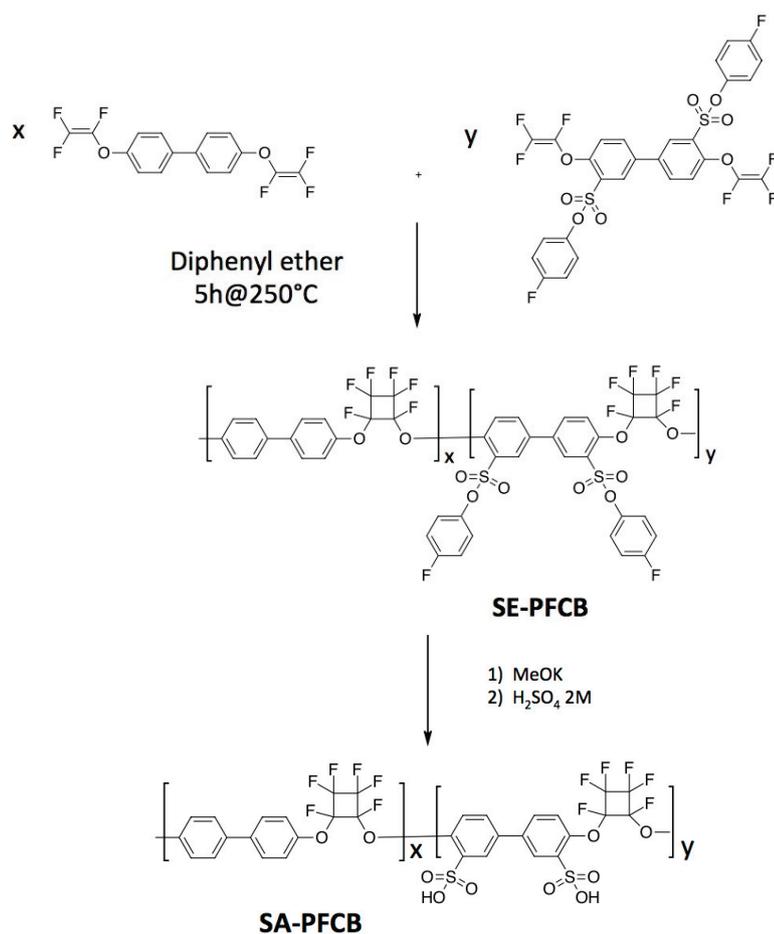


Figure 40. Stratégie de synthèse d'un PFCB acide sulfonique via un polymère PFCB ester sulfonate

La polymérisation thermique des monomères TFVE a été réalisée à 250 °C dans le diphényl éther (Figure 41 a)). Le rapport stoechiométrique des monomères impliqués (x et y) dans la polymérisation permet de fixer la capacité d'échange ionique du polymère final (CEI) après hydrolyse et ré-acidification.

$$CEI = \frac{2y}{y \times M_{Sulfoné} + x \times M_{Non-sulfoné}} \times 1000 \text{ (meqH +/g)}$$

La réaction est suivie par RMN du fluor. Après 5 heures de réaction, on peut observer la conversion totale des pics caractéristiques des fonctions TFVE en plusieurs pics apparaissant entre -125 ppm et -135 ppm (qui correspondent aux fluors des cycles perfluorocyclobutanes) (Figure 41 b)). La présence du singulet à -114 ppm (correspondant au fluor du groupement fluorophényl ester sulfonate) permet de confirmer l'incorporation des fonctions sulfoniques protégées dans la chaîne macromoléculaire. A partir de la détermination des valeurs des intégrales I_p et I_m des fluors notés F_p et F_m , la capacité d'échange ionique effective du polymère formé peut être déterminée par la relation :

$$CEI = \frac{6 \times I_p}{(I_m - 3I_p) \times M_{Non-sulfoné} + 3I_p \times M_{Sulfoné}} \times 1000 \text{ (meqH +/g)}$$

Synthèse et caractérisation des
poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés

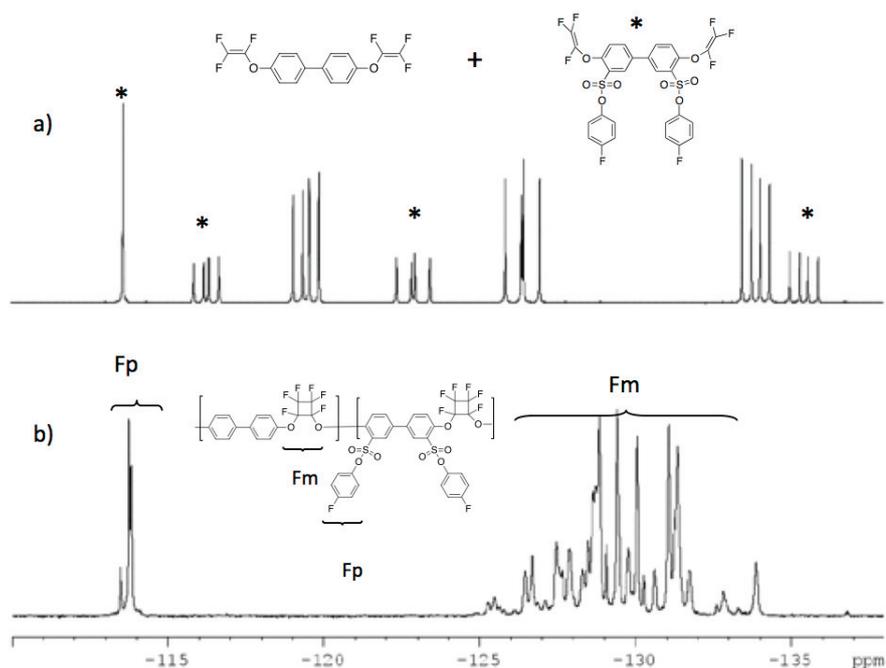


Figure 41. Spectre RMN ^{19}F (diphényl éther, DMSO- d^6 coaxial, 300 MHz) de a) milieu réactionnel de monomères TFVE avant polymérisation et b) milieu réactionnel une fois la polymérisation terminée

Une série de polymères (SE-PFCB-X) comportant différents rapports entre le monomère TFVE sulfoné et non-sulfoné a été préparée (Tableau 2). Les proportions de monomère fonctionnel effectivement incorporées sont en bon accord avec les proportions théoriques.

Synthèse et caractérisation des
poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés

<i>SE-PFCB (forme ester sulfonate)</i>							<i>SA-PFCBK (forme sel de potassium) SA-PFCBH (forme acide sulfonique)</i>		
<i>Ref.</i>	<i>Th (%)</i> <i>SE-TFVE</i>	<i>Exp¹ (%)</i> <i>SE-TFVE</i>	<i>T_{d5%}²</i> <i>(°C)</i>	<i>T_g³</i> <i>(°C)</i>	<i>M_{nPS}⁴</i> <i>(g/mol)</i>	<i>M_{wPS}⁴</i> <i>(g/mol)</i>	<i>Ref.</i>	<i>T_{d5%}²</i> <i>(°C)</i>	<i>T_g³</i> <i>(°C)</i>
SE-PFCB-0	0	0	> 450	151	-	-	-	-	-
SE-PFCB-16	16	16	365	146	22 500	56 900	SA-PFCBK-16	393	125
							SA-PFCBH-16	-	-
SE-PFCB-27	27	27	355	143	10 600	55 600	SA-PFCBK-27	343	143
							SA-PFCBH-27	315	-
SE-PFCB-32	32	30	356	140	17 800	44 400	SA-PFCBK-32	349	192
							SA-PFCBH-32	293	-
SE-PFCB-100	100	100	344	115*	nd	nd	SA-PFCBK-100	288	>250

¹ Expérimentale (RMN ¹⁹F) ; ² T_{d5%} : 5% de perte en en masse (ATG) ; ³ T_g (DSC) ; ⁴ Théorique (meqH⁺.g⁻¹) ; ⁴ (SEC dans THF, PS calibration) ; * Ce valeur est sous-estimé à cause des résidus de diphenyléther dans l'échantillon

Tableau 2. Caractérisation physico-chimique des polymères SE-PFCB et SA-PFCB

Par ailleurs, les propriétés thermiques des polymères obtenus ont été étudiées par ATG. Les thermogrammes suggèrent que les polymères ont une résistance thermique élevée. Bien qu'une incorporation croissante de fonctions ester sulfonates conduise à une légère diminution de la stabilité thermique des polymères, les T_{d5%} restent néanmoins supérieures à 344 °C pour tous les polymères de la série. Les températures de transition vitreuse (T_g) des polymères ont été déterminées par DSC. L'absence d'endotherme de fusion sur les spectres DSC réalisés confirme la structure amorphe des polymères. La présence des groupements ester sulfonate en chaîne latérale se traduit par un léger effet plastifiant (légère baisse de T_g par rapport à celle de SE-PFCB-0 (151°C)).

Les polymères obtenus sont solubles dans la plupart des solvants organiques courants (THF, CHCl₃, NMP, DMAc, etc.). Les valeurs M_{nPS} et M_{wPS} ont été déterminés par SEC dans le THF. L'analyse des spectres SEC montre une distribution monomodale pour tous les polymères (les valeurs enregistrées dans le

Tableau 2 ont été calculées à partir d'une courbe de calibration établie avec des standards de polystyrène). L'obtention de polymères de haute masse molaire a par ailleurs été confirmée par l'obtention de membranes tenaces par coulée-évaporation.

Un traitement en milieu basique (1 nuit dans MeOK à reflux) de ces membranes n'est pas efficace pour régénérer les fonctions acides sulfoniques. L'analyse RMN du fluor après traitement est identique à celle du polymère initial mis en œuvre. Il est fort probable que l'hydrolyse des fonctions ester sulfonates ne puisse pas se produire dans ces conditions, à cause du faible gonflement de la membrane dans le MeOK.

De fait, l'hydrolyse des fonctions ester sulfonate a été effectuée sur le polymère, avant sa mise en œuvre. Le polymère a tout d'abord été mis en solution dans la NMP, l'hydrolyse par le MeOK pouvant alors être réalisée en milieu homogène (Figure 42).

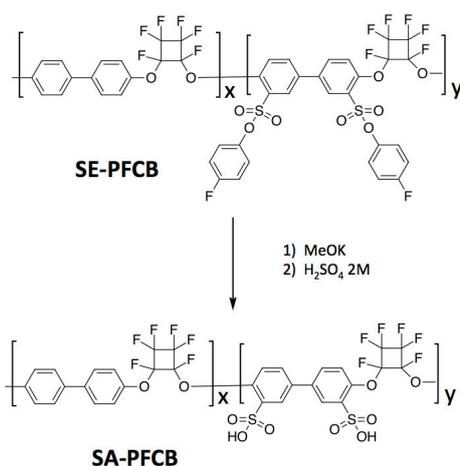


Figure 42. Obtention d'un polymère PFCB acide sulfonique par hydrolyse basique de son analogue ester sulfonate

La déprotection des fonctions ester sulfonates est suivie par RMN du fluor. La réaction est rapide (10 minutes). Le pic de fluor caractéristique de la fonction ester sulfonate, à -113 ppm, disparaît complètement au profit de l'apparition d'un nouveau pic à -137 ppm (celui du fluorophénate) (Figure 43).

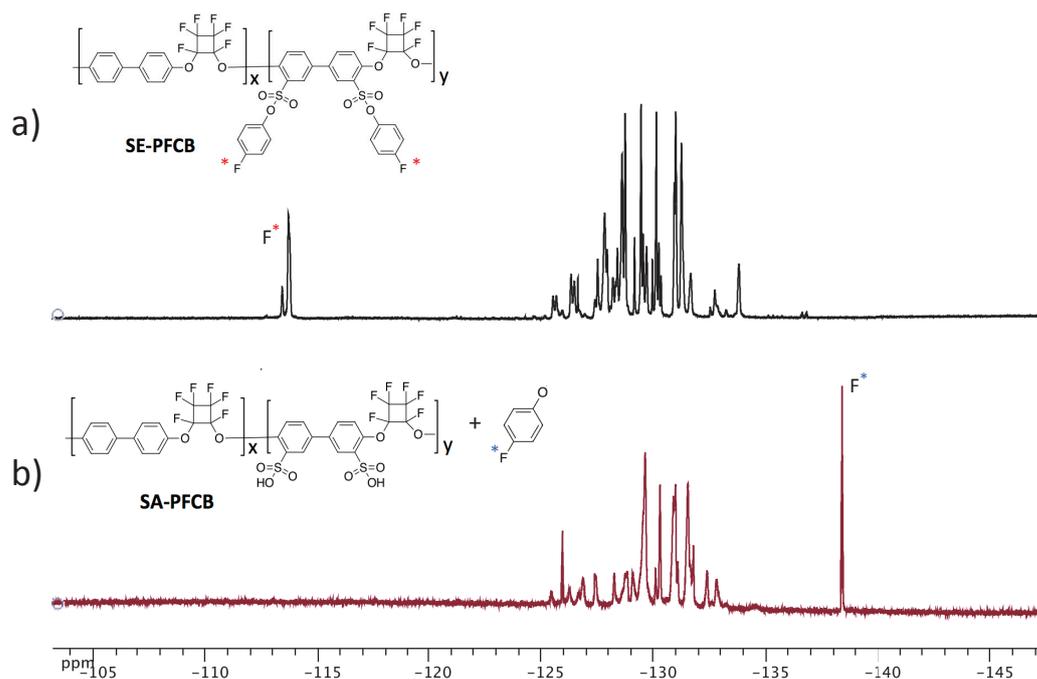


Figure 43. Spectre RMN du ^{19}F (NMP, DMSO- d^6 coaxial, 300 MHz) du a) SE-PFCB ; b) Déprotection in-situ avec MeOK

Après précipitation dans l'eau et lavage, le polymère isolé montre exclusivement des pics caractéristiques des groupes hexafluorocyclobutanes formés.

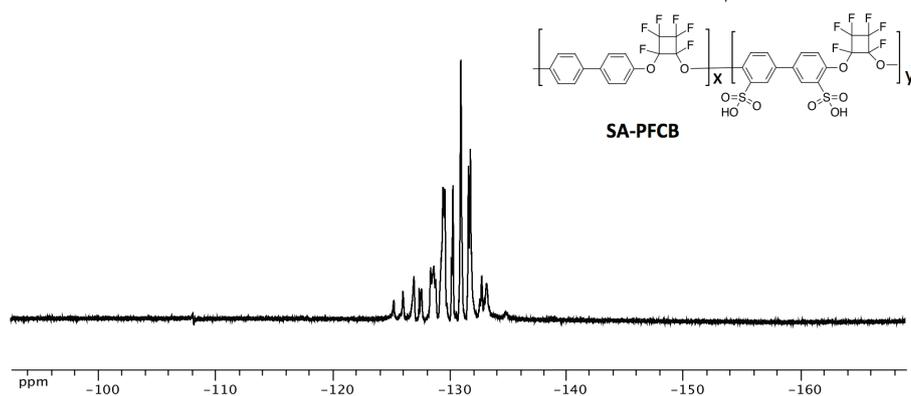


Figure 44. Spectre RMN du ^{19}F du SA-PFCB isolé

Contrairement à leurs homologues portant des groupes ester sulfonates les polymères SA-PFCB-X ne sont plus solubles dans les solvants chlorés, THF ou DMSO. Ils restent néanmoins solubles dans la NMP, DMAC et cyclopentanone.

Comme reporté dans le Tableau 2 la stabilité thermique des polymères SA-PFCB sous forme sel a été étudiée. Les résultats montrent une bonne stabilité thermique, avec des valeurs de $T_{d5\%}$ supérieures à 288 °C pour tous les polymères. La température de transition vitreuse a été également étudiée et il a été observé qu'elle augmente avec des taux de fonctions sulfoniques (sous forme sel) croissants. Ce résultat est cohérent avec le comportement observé pour d'autres structures (polyimides sulfonés, polyaryléthers sulfonés, etc.). Aucune T_g n'a été enregistré pour le polymère SA-PFCB-100 dans le domaine de températures étudié.

Des membranes polymères ont été mises en oeuvre à partir de solutions à 20 % en poids de ces polymères dans la DMAC. De façon surprenante, seules de très fines membranes tenaces (30 microns d'épaisseur) ont pu être obtenues.



Figure 45. Exemple de membrane fine obtenue après la mise en œuvre dans la DMAc des polymères obtenus

L'obtention de membranes plus épaisses s'est avérée problématique. Il est probable que les propriétés mécaniques insuffisantes de ces membranes soient liées à une réduction des masses molaires des polymères lors de l'hydrolyse basique des polymères.

Les membranes fines obtenues ont été ré-acidifiées dans une solution acide (H_2SO_4 2M). Les polymères ré-acidifiés ont des CEI de $0.86 \text{ meqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$ (pour SE-PFCB-16) à $4.1 \text{ meqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$ (pour SE-PFCB-100).

$$IEC = \frac{2y}{y \times M_{\text{Sulfoné}} + x \times M_{\text{Non-sulfoné}}} \times 1000$$

$$IEC = \frac{6 \times I_p}{(I_m - 3I_p) \times M_{\text{Non-sulfoné}} + 3I_p \times M_{\text{Sulfoné}}} \times 1000$$

avec $M_{\text{sulfoné}} = 506.364 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{non-sulfoné}} = 364.224 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Des mesures de conductivité protonique ont été réalisées. La valeur mesurée pour une membrane polymère de CEI de $1.4 \text{ meqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$ (SA-PFCB-27) à 90°C et 95% HR est de $138 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. En conditions analogues, le Nafion[®] a une conductivité de

270 mS.cm⁻¹. Ces résultats sont très prometteurs et cohérents avec les conductivités observées par Park [57] pour les PFCB sulfonés obtenus par post-sulfonation (106 mS.cm⁻¹ à 80 °C pour SPFCB avec CEI=2 meqH⁺.g⁻¹).

5. Conclusion

Dans le cadre de ce travail, différents monomères multi-fonctionnels (portant des fonctions TFVE et acides sulfoniques/esters sulfonates) ont été synthétisés par des synthèses multi-étapes. Les propriétés physico-chimiques de ces composés ont été caractérisées.

Une étude préliminaire par RMN du fluor a permis de montrer que la présence de fonctions acides sulfoniques sous forme SO₃H ou SO₃Na est préjudiciable à la réaction de cyclodimérisation des fonctions trifluorovinyléthers. La formation de produits indésirables a en effet été observée dans différents solvants réactionnels. Ces résultats suggèrent que la polymérisation directe de monomères bistrifluorovinyléthers portant des fonctions SO₃H ou SO₃Na ne peut conduire à la synthèse de PFCB sulfonés de haute masse molaire.

En revanche, les composés bis trifluorovinyléthers portant des fonctions acides sulfoniques protégées sous forme esters sulfonates polymérisent par cyclodimérisation 2π+2π sans réactions secondaire indésirable.

Les polymères obtenus sont solubles dans la plupart des solvants organiques courants et ont une stabilité thermique élevée. La régénération des fonctions esters sulfonates en acides sulfoniques a été réalisée par simple traitement du polymère

dans une solution basique de KOH/MeOH. Les fonctions acides sulfoniques des polymères obtenus sont ré-acidifiées après mise en œuvre sous forme de membrane par immersion dans une solution 2M H₂SO₄. Une mesure préliminaire de la conductivité d'une membrane de CEI 1,4 meqH⁺/g⁻¹ à 90 °C et 95% HR semble très prometteuse (138mS/cm). A notre connaissance, ce travail constitue à ce jour le premier exemple de synthèse d'un PFCB sulfoné par cyclo-dimérisation directe d'un monomère fonctionnel.

6. Références

1. Rico I., Wakselman C., Reactivity of the perhaloalkanes CF₂BrX (X:Cl,Br) with nucleophiles. Part 5. Condensation with potassium 2-allyl phenoxide; evidence for difluorocarbene formation. *J. Fluorine Chem.* **1982**. 20, 765-770.
2. Rico I., Wakselman C. Condensation of 1,2-dibromotetrafluoroethane with various potassium thiophenoxides and phenoxides. *J. Fluorine Chem.* **1982**. 20, 759-764.
3. Wlassics I., Tortelli V. A general method for nearly reduction-free dehalogenations in a fluorinated biphasic system. *J. Fluorine Chem.* **2008**. 129, 359-365.
4. Clement K.S., Ezzell B.R., Babb D.A., Richey, W.F. **US patent 5,037,919** *Reactive compounds containing perfluorovinyl groups*. **1991**. The Dow chemical Company
5. Li J., Qiao J.X., Smith D., Chen B.-C., Salvati M.E., Roberge, J.Y., Balasubramanian, B.N. A practical synthesis of aryl tetrafluoroethyl ethers via the improved reaction of phenols with 1,2-dibromotetrafluoroethane. *Tetrahedron Lett.* **2007**. 48, 7516-7519.
6. Chang B.-J., Kim D.J., Kim J.H., Lee S.-B. Joo H.J. Sulfonated poly(fluorene-co-sulfone)ether membranes containing perfluorocyclobutane groups for fuel cell applications. *J. Memb. Sci.* **2008**. 325, 989-996.
7. Ghim J., Shim H.-S., Shin B.G., Park J.-H., Hwang J.-T., Chun C., Oh S.-H., Kim J.-J. Kim D.-Y. Isomer Structure-Optical Property Relationships for Naphthalene-Based Poly(perfluorocyclobutyl ether)s. *Macromolecules* **2005**. 38, 8278-8284.
8. Babb D.A. Polymers from the thermal (2 π +2 π) cyclodimerisation of fluorinated olefins, in "*Fluoropolymers I : Synthesis*". H. e. al, Editor. **1999**, Plenum Press: New York. p. 25-50.
9. Huang X., Wang R., Zhao P., Lu G., Zhang S. Qing F.-L. Synthesis and characterization of novel fluoropolymers containing sulfonyl and perfluorocyclobutyl units. *Polymer.* **2005**. 46, 7590-7597.
10. Choi W.-S., Harris F.W. Synthesis and polymerization of trifluorovinylether-terminated imide oligomers. *I. Polymer.* **2000**. 41, 6213-6221.

11. Ghim J., Lee D.-S., Shin B.G., Vak D., Yi D.K., Kim M.-J., Shim H.-S., Kim J.-J., Kim D.-Y. Optical Properties of Perfluorocyclobutane Aryl Ether Polymers for Polymer Photonic Devices. *Macromolecules*. **2004**. 37, 5724-5731.
12. Smith D.W., Babb D.A., Shah H.V., Hoeglund A., Traiphol R., Perahia D., Boone H.W., Langhoff C., Radler M. Perfluorocyclobutane (PFCB) polyaryl ethers: versatile coatings materials. *J. Fluorine Chem.* **2000**. 104, 109-117.
13. Neilson A.R., Budy S.M., Ballato J.M., Smith D.W., Jr. Mixed Chromophore Perfluorocyclobutyl (PFCB) Copolymers for Tailored Light Emission. *Macromolecules*. **2007**. 40, 9378-9383.
14. Jin J., Smith D.W. Jr., Glasser S., Perahia D., Foulger S.H., Ballato J., Kang S.W., Kumar S. Liquid Crystalline Perfluorocyclobutyl Aryl Ether Polymers Containing Oligophenylene Mesogens. *Macromolecules*. **2006**. 39, 4646-4649.
15. Lin C.-Y., Chen Y.-M., Chen H.-F., Fang F.-C., Lin Y.-C., Hung W.-Y., Wong K.-T., Kwong R.C., Xia S.C. Hole mobilities of thermally polymerized triaryldiamine derivatives and their application as hole-transport materials in organic light-emitting diodes (OLEDs). *Org. Electron.* **2009**. 10, 181-188.
16. Qing F.-l., Wang R., Li, B., Zheng X., Meng W.-D. Synthesis of 4,6-disubstituted pyrimidines via Suzuki and Kumada coupling reaction of 4,6-dichloropyrimidine. *J. Fluorine Chem.* **2003**. 120, 21-24.
17. Lim B., Nah Y.-C., Hwang J.-T., Ghim J., Vak D., Yun J.-M., Kim D.-Y. Synthesis of novel arylamine containing perfluorocyclobutane and its electrochromic properties. *J. Mater. Chem.* **2009**. 19, 2380-2385.
18. Ligon S.C. Jr., Topping C.M., Jin J., Fallis S., Irvin J.A., Desmarreau D.D., Smith D.W. Jr. Synthesis and thermal characterization of perfluorocyclobutyl (PFCB) polymers containing crown ether vertebrae. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**. 205, 801-805.
19. Jin J., Topping C.M., Suresh S., Foulger S.H., Rice N., Mojazza B.H. and Smith Jr, D.W. Synthesis and characterization of perfluorocyclobutyl (PFCB) polymers containing pendent phenylphosphine oxide. *Polymer*. **2005**. 46, 6923-6932.

20. Budy S.M., Suresh S., Spraul B.K., Smith D.W. High-Temperature Chromophores and Perfluorocyclobutyl Copolymers for Electro-optic Applications. *J. Phys. Chem.* **2008**. 112, 8099-8104.
21. Campbell V.E., Paoprasert P., Mykiety J.D., In I., McGee D.J., Gopalan P. Linear and branched fluoroazo-benzene chromophores with increased compatibility in semifluorinated polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**. 45, 3166-3177.
22. Wong S., Ma H., Jen A.K.Y., Barto R., Frank C.W. Perfluorocyclobutane-based polyester(arylene ether)s for applications in integrated optics. *Macromolecules* **2004**. 37, 5578-5585.
23. Clark Ligon S., Krawiec M., Kitaygorodskiy A., Smith D.W. First separation and characterization of cis and trans 1,2-bisaryloxy perfluorocyclobutanes. *J. Fluorine Chem.* **2003**. 123, 139-146.
24. Hooz J., Bridson J. Diazoacetophenone. *Organic syntheses*. **1973**. 53, 35.
25. Gulay B., Filiz B. S., Gokce C., M. Yakup A. Preparation and Characterizaion of sulfonylhydrazide attached poly(styrene-divinylbenzene) beads for separation of albumin. *Colloids and surface A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2007**, 294, 56-63.
26. Chengjian W., Jiangbei Y., Xiaohua Li, Zhongfu W., Linjuan H. Sulfonyl hydrazide-functionalized polymer as a specific capturer of reducing glycans from complex samples for high-throughput analysis by electrospray ionization mass spectrometry. *Analyst*. **2013**. 138 , 5344-5356.
27. Blasi M., Barbe J. C., Dubordieu D., Deleuze H. New Method for Reducing the Binding Power of Sweet White Wines. *J. Agric. Food Chem* **2008**. 56, 8470-8474.
28. Blasi M., Barbe J. C., Maillard B., Dubordieu D., Deleuze H. New Methodology for removing Carbonyl Compounds from sweet Wines. *J. Agric. Food Chem.* **2007** 55, 10382-10387.
29. Ho T. L., Wong. C. M. Regeneration of ketones from tosylhydrazones. *J. Org. Chem.* **1974** 39, 3453.
30. Bakai M. F., Barbe J. C., Moine V., Birot M., Deleuze H. Efficient preparation, uses and recycling of a polymer-bound sulfonylhydrazide scavenger. *Tetrahedron*. **2014**. 40, 9421-9426.

31. Jeong J., Kim T., Cho W. J. Chung I. Synthesis and decomposition performance of a polymeric foaming agent containing a sulfonyl hydrazide moiety. *Polym. Int.* **2013**, 62, 1094-1100.
32. Thilanga Liyanage A., Milian-Medina B., Zhang B., Gierscher J., Watson M. ¿Conjugated? Copolymers from a Pechmann Dye Derivative *Macromolecular chem. phys.* **2016**, 217, 2068-2073.
33. Durand N., Boutevin B., Silly G., Améduri B. “Grafting From” Polymerization of Vinylidene Fluoride (VDF) from Silica to Achieve Original Silica–PVDF Core–Shells. *Macromolecules.* **2011**, 44, 8488-8489.
34. Houlihan F. M., Neenan T. X., Reichmanis E., Kometani J. M., Chin T. Desing, Synthesis and Use of All-Organic non-ionic Photogenerators of Acid. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 462-471.
35. Klán P., Pelliccioli A. P., Pospisil T., Wirz J. 2,5-Dimethylphenacyl esters: A photoremovable protecting group for phosphates and sulfonic acids. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, 1, 920-923.
36. Andraos J., Barclay G. G., Medeiros D. R., Baldovi M.V. Scaiano J. C., Sinta R. Model Studies on the Photochemistry of Phenolic Sulfonate Photoacid Generators. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1694-1699.
37. Corey E.J. Formation of Olefins via Pyrolysis of Sulfonate esters. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 389-393.
38. Barclay G. G., Medeiros D. R., Sinta R., Thermal Stability of Sulfonate Ester Photoacid Generators in Phenolic Matrices. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1315-1324
39. Miller S.C., Profiling sulfonate ester stability: identification of complementary protecting groups for sulfonates. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 4632-46325.
40. McCulla R., Cabbage J., Jenks W. Pyrolytic elimination reactions of sulfinates and sulfonate esters. *J physical organic chem.* **2002**, 15, 71-77
41. Shirai M., Kawaue A., Okamura H., Tsunooka M. Photo-cross-linkable Polymers Having Degradable Properties on Heating. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4075-4081.
42. Shin Y., Kawaue A., Okamura H., Shirai M. Novel thermally degradable diepoxy crosslinkers containing sulfonate ester groups for photo-crosslinking. *Polymer Degradation and Stability.* **2004**, 86, 153-158.

43. Mori H., Kudo E., Saito Y., Onuma A., Morishima M. RAFT Polymerization of vinyl Sulfonate Esters for the Controlled Synthesis of Poly(lithium vinyl sulfonate) and Sulfonated Block copolymers. *Macromolecules*. **2010**. 43, 7021-7032.
44. Okamura H., Takatori Y., Tsunooka M., and Shirai M. Synthesis of random and block copolymers of styrene and styrenesulfonic acid with low polydispersity using nitroxide-mediated living radical polymerization technique. *Polymer*. **2002**. 43, 3155-3162.
45. Pauff S. M., Miller S.C. A Trifluoroacetic Acid-labile Sulfonate Protecting Group and Its Use in the Synthesis of a Near-IR Fluorophore. *J. Org. Chem.* **2013** 78, 711-716.
46. Souzy R., Ameduri B., Boutevin B. Synthesis of functional polymers-vinylidene fluoride based fluorinated copolymers and terpolymers bearing bromoaromatic side-group. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**. 42, 5077-5097.
47. Lewis E.E., Naylor M.A. Pyrolysis of polytetrafluoroethylene. *Journal of the American chemical society*. **1947**. 69, 1968-1970.
48. Mifsud N., Mellon V., Jin J., Topping C.M., Echegoyen L., Smith, D.W., Jr. First identification of biradicals during thermal [2pi + 2pi] cyclopolymerization of trifluorovinyl aromatic ethers. *Polym. Int.* **2007**. 56, 1142-1146.
49. Spraul B.K., Suresh S., Jin J., Smith D.W. Jr., Synthesis and Electronic Factors in Thermal Cyclodimerization of Functionalized Aromatic Trifluorovinyl Ethers. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**. 128, 7055-7064.
50. Clement K.S., Ezzell B.R., Babb D.A., Richey, W.F. **US patent 5,037,919** *Reactive compounds containing perfluorovinyl groups*. **1991**. The Dow chemical Company.
51. Neilson A.R., Budy S.M., Ballato J.M., Smith D.W. Synthesis and characterization of highly fluorescent phenylene vinylene containing perfluorocyclobutyl (PFCB) aromatic ether polymers. *Polym. Int.* **2008**. 49, 3228-3232.
52. Qian G., Smith D.W., Benicewicz B.C. Synthesis and characterization of high molecular weight perfluorocyclobutyl-containing polybenzimidazoles (PFCB-PBI) for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Polymer*. **2009**. 50, 3911-3916.

53. Chun C., Ghim J., Kim M.J., Kim D.Y. Photofabrication of surface relief gratings from azobenzene containing perfluorocyclobutane aryl ether polymer. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**. 43, 3525-3532.
54. Huang X., Lu G., Peng D., Zhang S., Qing F.L. Synthesis and Characterization of a Novel Perfluorocyclobutyl Aromatic Ether-Based ABA Triblock Copolymer. *Macromolecules.* **2005**. 38, 7299-7305.
55. Ligon S.C. Jr., Ameduri B., Boutevin B., Smith D.W. Jr., Fluoroalkylation of aryl ether perfluorocyclobutyl polymers. *Polym. Bull.* **2008**. 60, 343-349.
56. Shin C.K., Lee B.K., Kim J.H., Chang B.J., Lee S.B. **WO patent 052,954**. *Block copolymers containing perfluorocyclobutane rings and electrolyte membranes using the same.* **2007**.
57. Park J., Tomar N., Colon-Mercado H., Hobbs D., Smith D. W. *J. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2009**. 50. 559-560.

Chapitre 2 :
Synthèse et caractérisation de
Poly(aryléther)s conducteurs protoniques

1.	<u>INTRODUCTION</u>	122
2.	<u>SYNTHESE DE MONOMERES FONCTIONNELS</u>	122
2.1	MONOMERES PORTANT DES FONCTIONS SULFONIQUES	122
2.2	MONOMERES PORTEURS DE FONCTIONS ESTERS PHOSPHONATES	124
2.2.1	SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA « DIFLUORODIPHENYLSULFONE PHOSPHONEE »	125
2.2.2	SYNTHESE ET CARACTERISATION DU « BISPHENOL CARDO PHOSPHONE »	128
2.2.3	SYNTHESE ET CARACTERISATION DU «BISPHENOL-A PHOSPHONE »	130
2.2.4	REGENERATION DE FONCTIONS ACIDES PHOSPHONIQUES	132
3.	<u>SYNTHESE ET CARACTERISATION DE POLYARYLETERS</u>	133
3.1	POLYARYLETERS SULFONES « STATISTIQUES »	134
3.1.1	SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES POLYMERES	134
3.1.2	ELABORATION ET CARACTERISATION DE MEMBRANES	140
3.1.2.1	<i>Caractérisation thermique</i>	140
3.1.2.2	<i>Gonflement et conductivité protonique des membranes</i>	143
3.1.2.3	<i>Caractérisation morphologique des membranes</i>	147
3.2	POLYARYLETERS SULFONES A BLOCS	150
3.2.1	SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES POLYMERES	150
3.2.2	ELABORATION ET CARACTERISATION DE MEMBRANES	155
3.2.2.1	<i>Caractérisation thermique</i>	155
3.2.2.2	<i>Gonflements et conductivités protoniques des membranes</i>	157
3.2.3	INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT DE MISE EN ŒUVRE	161
3.2.3.1	<i>Caractérisation morphologique des membranes</i>	165
3.3	POLYARYLETERS PHOSPHONES	170
3.3.1	SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES POLYMERES	170
3.3.2	ELABORATION ET CARACTERISATION DE MEMBRANES CONDUCTRICES PROTONIQUES	180
3.3.2.1	<i>Gonflement et conductivité</i>	180
3.3.2.2	<i>Caractérisation morphologique des membranes</i>	182
3.4	SYNTHESE DE COPOLYMERES POLYARYLETERS SULFONES / PHOSPHONES	183
3.4.1	SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES COPOLYMERES	183
3.4.2	ELABORATION ET CARACTERISATION DE MEMBRANES CONDUCTRICES PROTONIQUES	188
3.4.2.1	<i>Caractérisation morphologique des membranes</i>	192
4.	<u>CONCLUSION</u>	194
5.	<u>REFERENCES</u>	197

1. Introduction

Ce chapitre concerne la synthèse de poly(aryléther)s conducteurs protoniques. Dans un premier temps, les synthèses multi-étapes de monomères fonctionnels comportant des fonctions acides sulfoniques ou acides phosphoniques seront décrites. La polycondensation directe de ces monomères par substitution nucléophile aromatique permettant d'accéder à différents types de structures macromoléculaires (polyaryléthers sulfonés statistiques et séquencés, polyaryléthers comportant des fonctions acides phosphoniques ou encore copolymères « mixtes » sulfoniques/phosphoniques) sera ensuite détaillée. Les polymères obtenus seront caractérisés, les propriétés macroscopiques des matériaux conducteurs protoniques mis en œuvre (gonflement, conductivité) seront étudiées et la morphologie des membranes obtenues sera abordée.

2. Synthèse de monomères fonctionnels

2.1 Monomères portant des fonctions sulfoniques

Dans le cadre de ce travail, deux monomères ont été obtenus par sulfonation directe de précurseurs, selon la procédure décrite par Wang [1] pour la synthèse de la 4-4'-difluorobenzophénone sulfonée (SDFBP) (Figure 1).

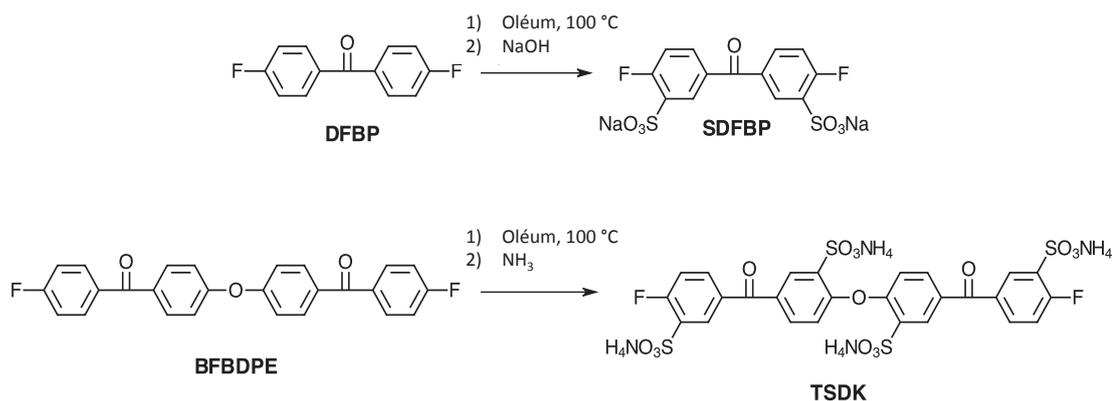


Figure 1. Synthèse de différents monomères sulfonés par sulfonation directe de précurseurs

Dans le cas du bis (4-fluorobenzoyl) 4-4' diphényléther (BFBDPE), la nature électrophile de la réaction de sulfonation permet l'introduction de deux fonctions acides sulfoniques sur le groupe diphényléther de la molécule, à température modérée (40 °C). Selon la règle de Holleman, l'effet électro-donneur du pont éther favorise l'introduction des fonctions SO₃H en position ortho. L'incorporation d'un premier groupement acide sulfonique réduit la densité électronique du cycle aromatique et défavorise l'incorporation de groupes acides sulfoniques additionnels sur le même cycle. Des conditions expérimentales plus sévères (100 °C), en revanche, permettent l'incorporation de deux groupements acides sulfoniques supplémentaires sur les deux cycles aromatiques terminaux. Dans ce cas, la position des deux acides sulfoniques est déterminée par la présence du groupement carbonyle (qui oriente la réaction en position méta). La structure des composés obtenus est confirmée par RMN du proton et du fluor (Figure 2). L'introduction d'une fonction acide sulfonique en ortho du fluor modifie fortement son déplacement chimique. En effet, le fluor de la difluorobenzophénone est caractérisé par un pic à -106,4 ppm alors que ceux de la SDFBP et TSDK sont respectivement déplacés à -104,4 et -104,6 ppm.

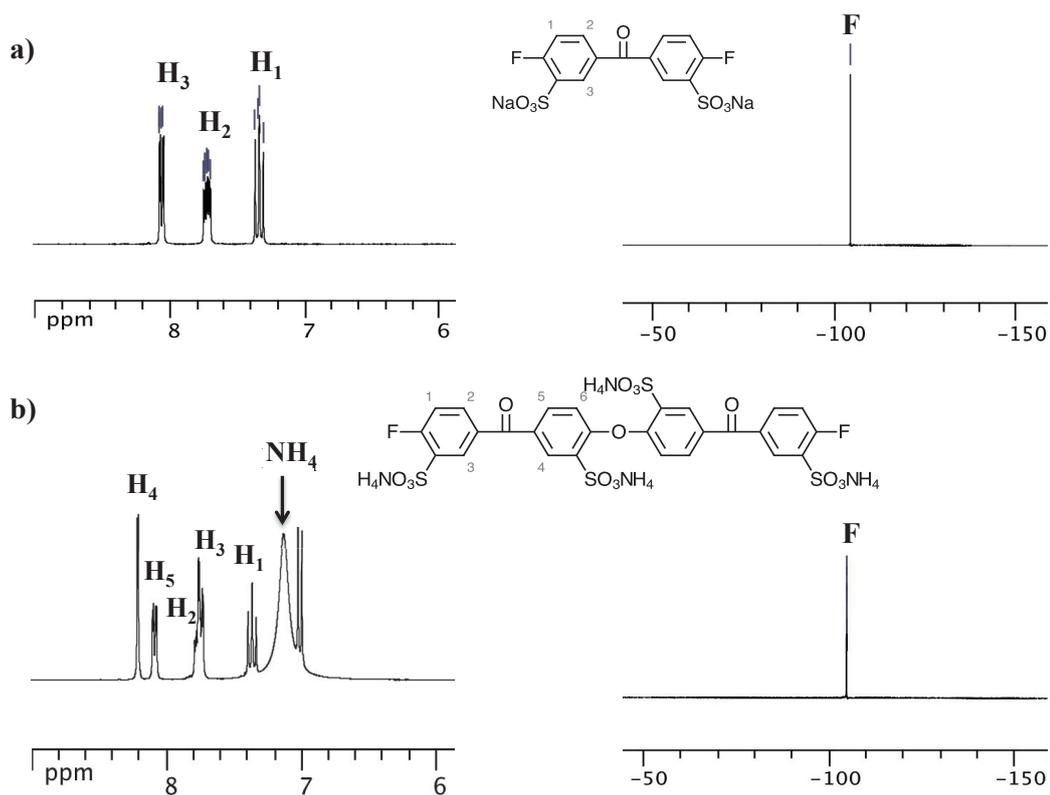


Figure 2. Spectre RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz) du proton (gauche) et du fluor (droite) du composé a) SDFBP et b)

TSDK

Les deux monomères sont obtenus avec un degré de pureté compatible avec une utilisation en polycondensation après plusieurs recristallisations successives dans un mélange EtOH/H₂O.

2.2 Monomères porteurs de fonctions esters phosphonates

Dans le cadre de ce travail trois monomères porteurs de fonctions ester phosphonates ont été synthétisés : un composé dihalogéné, la « difluorodiphénylsulfone phosphonée » (DFDPSP), et deux bisphénols (respectivement nommés « Bisphénol Cardophosphoné » (BPCP) et « Bisphénol A Phosphoné » (BisAP). Deux de ces monomères possèdent des groupes aryl ester phosphonates (DFDPSP, BPCP) alors que le troisième composé comporte une fonction alkylphosphonate (BisAP) (Figure 3).

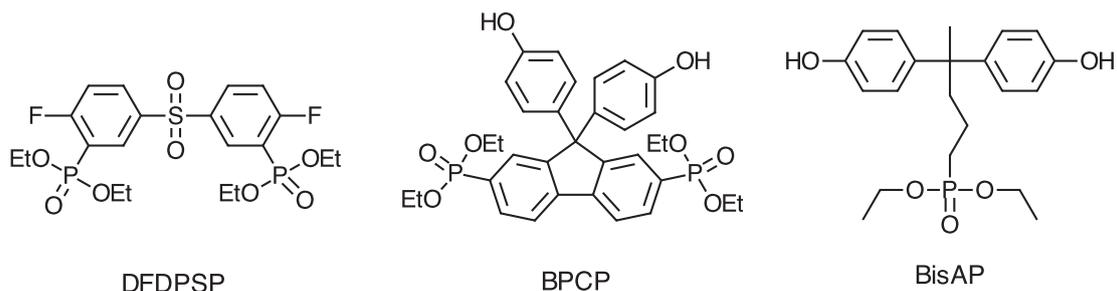


Figure 3. Monomères porteurs de motifs ester phosphonates synthétisés

Les monomères portant des groupements aryl esters phosphonates ont été obtenus par des synthèses multi-étapes à partir de précurseurs bromés.

2.2.1 Synthèse et caractérisation de la « difluorodiphénylsulfone phosphonée » (DFDPSP)

La « difluorodiphénylsulfone phosphonée » (DFDPSP) est synthétisée en deux étapes (Figure 4).

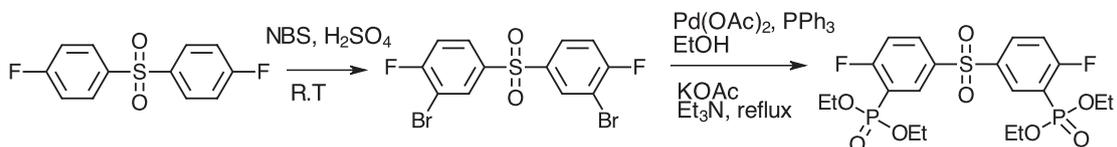


Figure 4. Synthèse de la difluorodiphénylsulfone phosphonée en deux étapes

La bromation de la difluorodiphénylsulfone est réalisée dans l'acide sulfurique en présence de N-bromosuccinimide comme décrit par Li et al. [2]. Le composé dibromé pur est obtenu avec 47,4 % de rendement après plusieurs recristallisations.

L'introduction des atomes de brome en ortho des fluors est confirmée par RMN du proton (Figure 5).

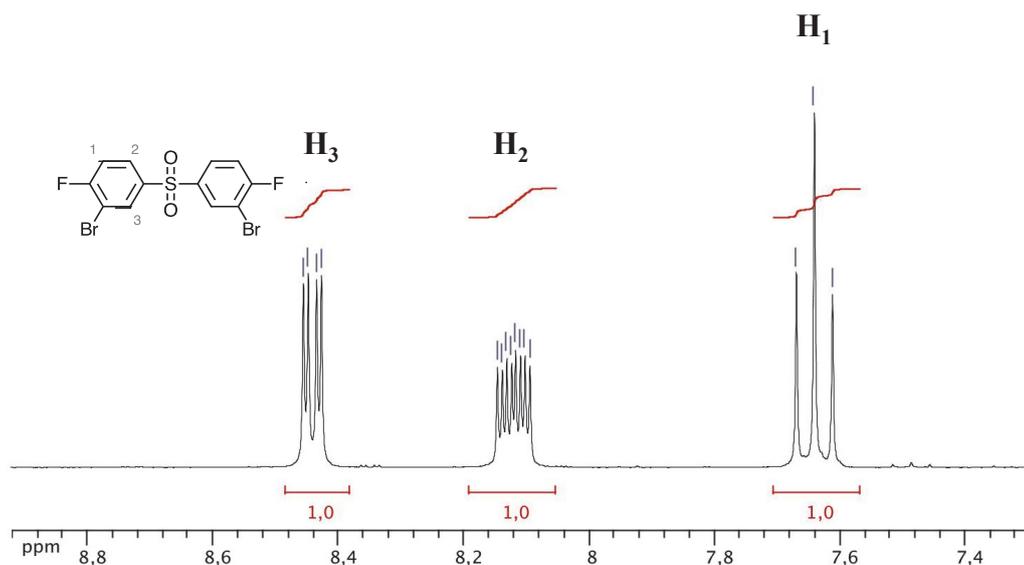


Figure 5. RMN (dmsO-d^6 , 300 MHz) du proton de l'intermédiaire difluoro-diphényl sulfone dibromée

L'introduction des fonctions esters phosphonates est ensuite effectuée à reflux dans l'éthanol en présence d'un système catalytique formé in-situ à partir d'acétate de palladium, triphénylphosphine, acétate de potassium et triéthylamine [3, 4, 5]. La RMN du fluor permet d'une part de suivre l'évolution de chacune de ces réactions et d'autre part de mettre en évidence les modifications de structure du difluorodiphényl sulfone au cours des différentes étapes de synthèse. Le fluor du difluorodiphénylsulfone initialement présent à -104.4 à ppm est shifté à -98.9 ppm après l'introduction d'un atome de brome en position ortho et à -95.4 ppm après phosphonation (Figure 6). Le composé désiré DFDPSP est obtenu avec un haut degré de pureté après une purification par recristallisation dans un mélange d'acétate d'éthyle et éthanol (50/50) et une ultime chromatographie flash dans un mélange d'acétate d'éthyle et éther de pétrole (70/30).

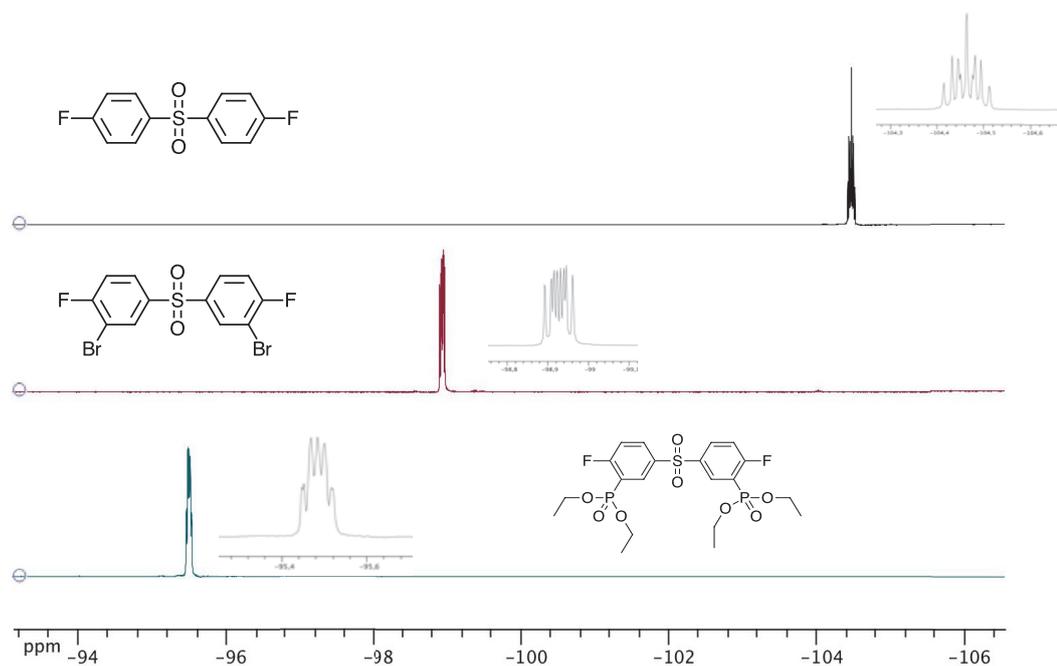


Figure 6. RMN ($\text{dms}\text{-d}_6$, 300 MHz) du fluor des différents dérivés de la difluoro-diphényl sulfone

La structure du composé DFDPSP obtenu a été confirmée par RMN du proton et phosphore (Figure 7 et Figure 8).

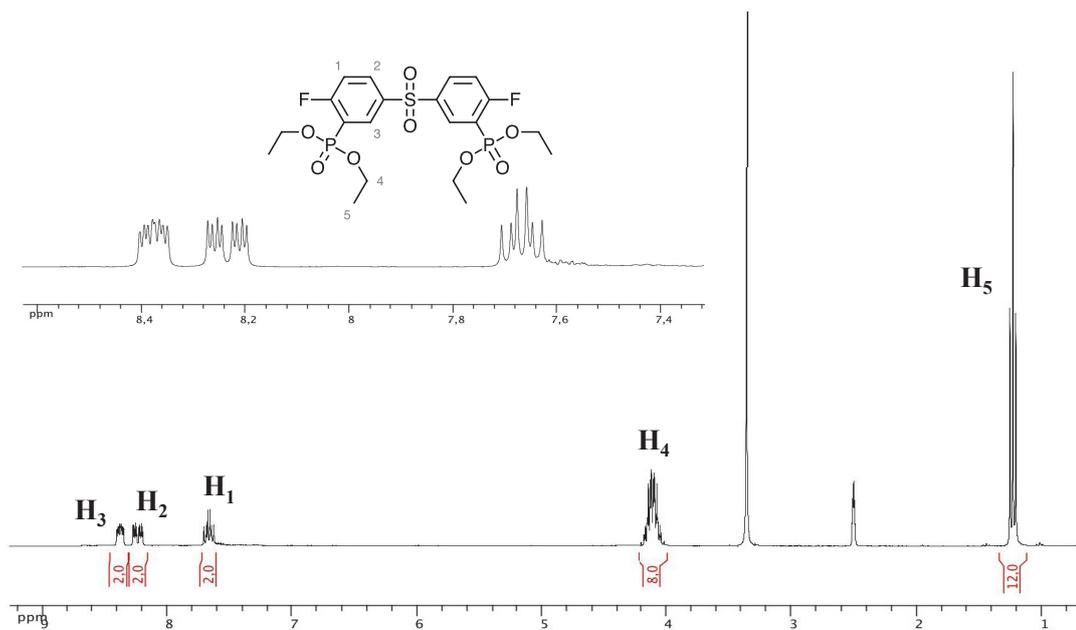


Figure 7. Spectre RMN ($\text{dms}\text{-d}_6$, 300 MHz) du proton de la DFDPSP

La présence des fonctions esters phosphonates est confirmée par la présence de deux multiplets notés H₄ et H₅ et correspondent respectivement aux CH₂ et CH₃ des éthyls phosphonates. Le rapport des intégrales des pics notés H₄ et H₁ (H₄/H₁=4) permettent de confirmer l'introduction de deux groupements éthyls phosphonates par molécule de difluorodiphényl sulfone. Par ailleurs, la présence d'un pic unique à 9.9 ppm en RMN du phosphore confirme la structure attendue (Figure 8).

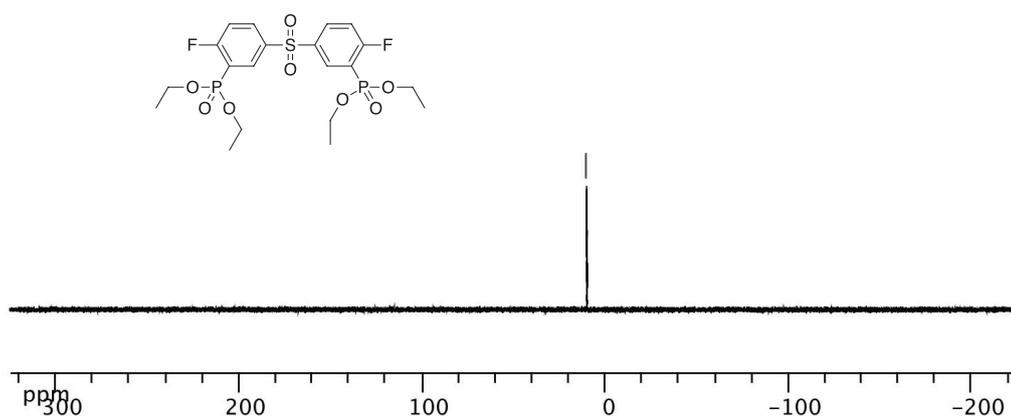


Figure 8. Spectre RMN (dmsou-d⁶, 300 MHz) du phosphore de la DFDPSP

Le faible rendement de cette synthèse (rdt produit pur isolé <10%) ne permet toutefois pas d'envisager l'utilisation de ce monomère pour la synthèse de polymère.

2.2.2 Synthèse et caractérisation du « bisphénol cardo phosphoné » (BPCP)

La synthèse du « bisphénol cardo phosphoné » (BPCP) a été réalisée en deux étapes, à partir de la fluorénone dibromée, selon la méthode décrite par Zolotukhin et al. [6]. En présence d'acide trifluorométhane sulfonique, l'addition électrophile du phénol sur la difluorénone conduit à la formation d'un bisphénol dibromé (Figure 9).

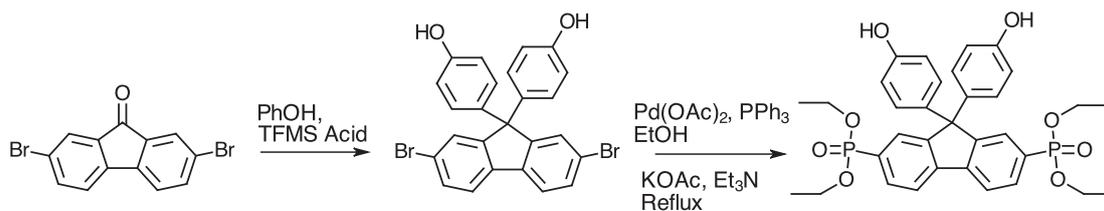


Figure 9. Synthèse de la molécule cardo-phosphonée en deux étapes

Dans des conditions expérimentales analogues à celles décrites pour la synthèse du DFDPSP, les fonctions esters phosphonates sont introduites sur le bisphénol dibromé. La structure du produit final a été confirmée par RMN du proton (Figure 10).

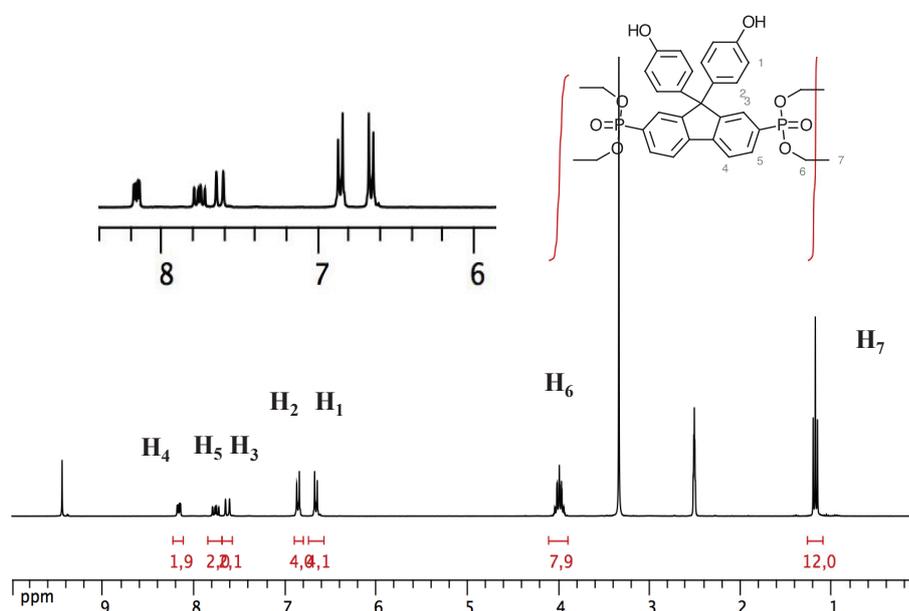


Figure 10. RMN (dms0-d_6 , 300 MHz) du proton du composé BPCP

La présence des massifs H_6 et H_7 confirme, comme dans le cas décrit précédemment, l'introduction des fonctions esters phosphonates. L'intégration et la multiplicité (notamment dues aux couplages avec le phosphore) des différents massifs permettent de confirmer la structure attendue. Dans ce cas le monomère pur est obtenu après un simple lavage à l'acétone avec un rendement de 60%.

2.2.3 Synthèse et caractérisation du «Bisphénol-A Phosphoné » (BisAP)

Le composé alkyl phosphonique est obtenu par une synthèse multi-étapes (Figure 11) comportant tout d'abord la condensation du phénol sur la 5-chloropentanone en milieu acide. Un échange d'halogène en présence d'iodure de sodium permet d'introduire un atome d'iode en chaîne latérale, de façon à permettre une réaction d'Arbusov quasi-quantitative par simple reflux dans la triéthylphosphite à 110 °C. Le monomère ester phosphonate est obtenu avec un haut degré de pureté par chromatographie sur colonne.

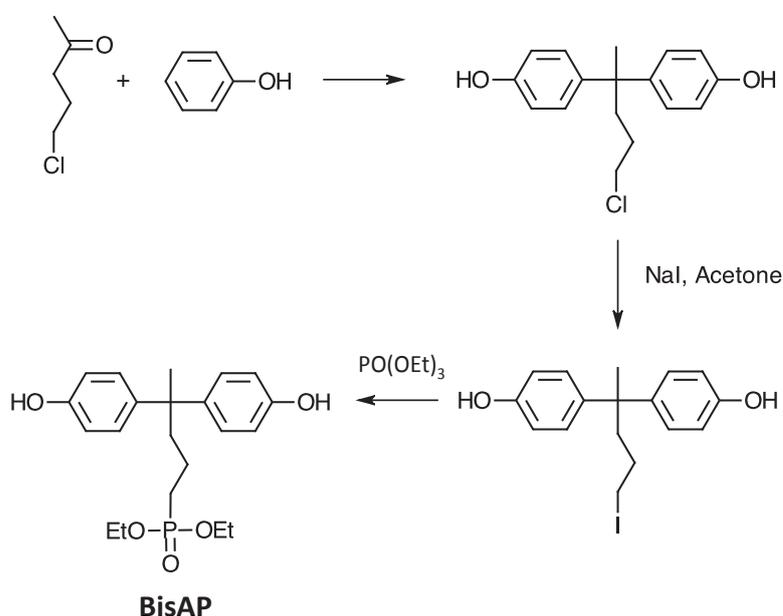


Figure 11. Synthèse d'un monomère avec une fonction alkyl phosphonique

Le produit final a été caractérisé par RMN du proton (Figure 12) et phosphore (Figure 13).

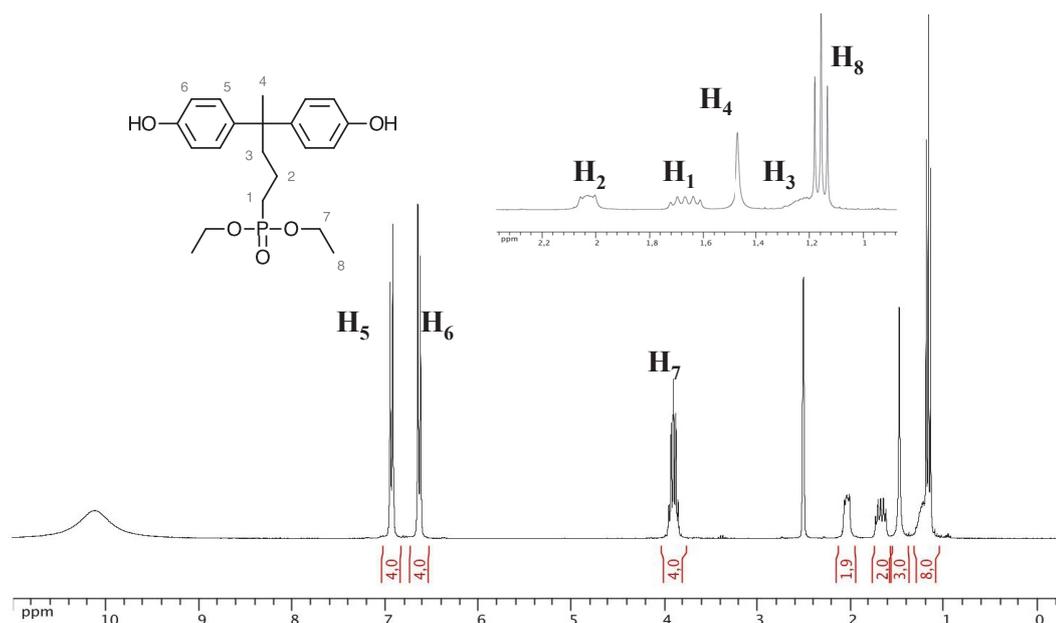


Figure 12. Spectre RMN (dmsO-d⁶, 300 MHz) du proton du BisAP

Là encore, la multiplicité des signaux (induite par les couplages proton-phosphore) et leur intégration permet une attribution des différents pics et de confirmer la structure de la molécule attendue.

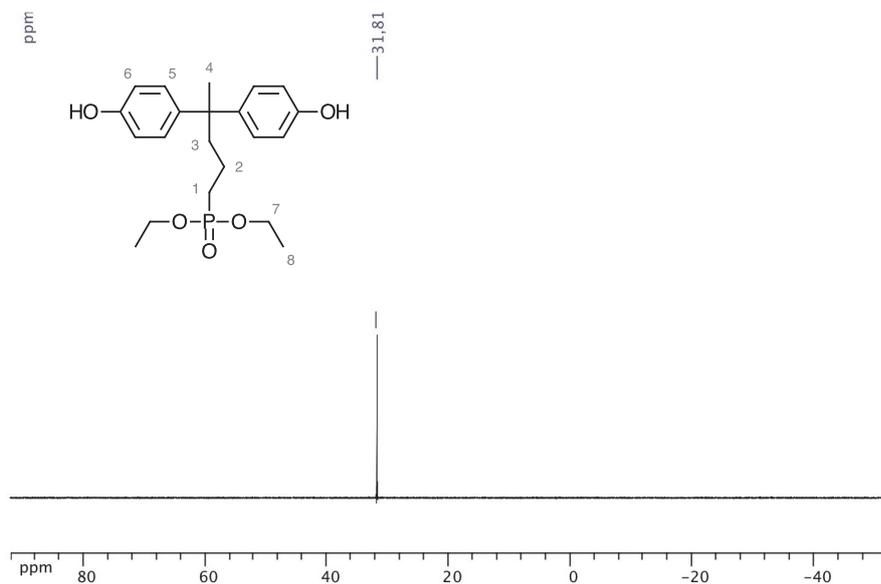


Figure 13. Spectre RMN (dmsO-d⁶, 300 MHz) du phosphore du BisAP

2.2.4 Régénération de fonctions acides phosphoniques à partir de groupes ester phosphonates

La régénération des fonctions acides phosphoniques à partir d'ester phosphonates est généralement obtenue par un traitement à reflux dans HCl (37%) ou en présence de ClSiMe_3 ou ISiMe_3 [7, 8].

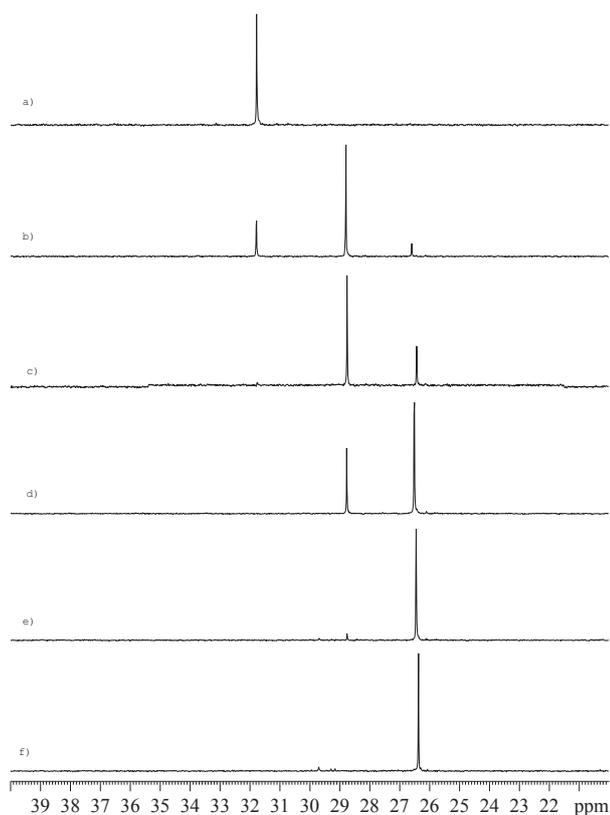
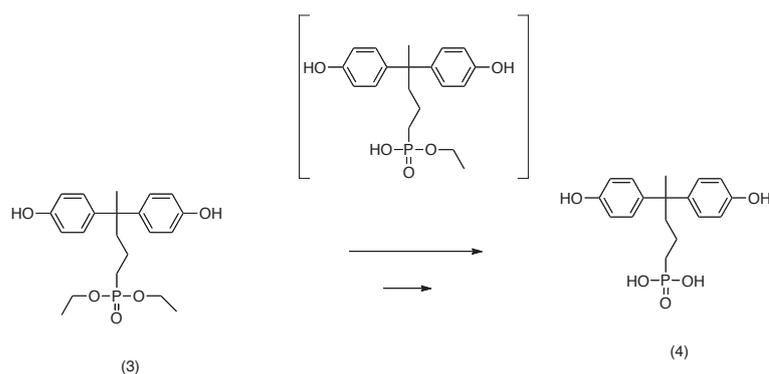


Figure 14. RMN (DMSO- d_6 , 80°C) du phosphore : Déalkylation d'un bisphénol phosphonate en présence de ClSiMe_3 a) $t=0$ min, b) $t=10$ min, c) $t=40$ min, d) $t=3$ h, e) $t=2$ j, f) $2j+ \text{NaI}$

L'évolution de la réaction de déalkylation peut être suivie par RMN du phosphore. Comme représenté dans la Figure 14, lors de la réaction de déalkylation du BisAP, le pic initialement présent à 31,3 ppm (caractéristique des groupes esters phosphonates) disparaît progressivement au profit d'un composé intermédiaire (hémi-ester phosphonate) caractérisé par l'apparition d'un pic à 28,5 ppm. Ce dernier disparaît à son tour pour conduire à la formation du composé di acide phosphonique désiré (pic à 26 ppm).

Toutefois, les composés obtenus sont relativement peu stables. De fait, l'incorporation des fonctions acides phosphoniques sur des structures macromoléculaires sera obtenue par polycondensation de monomères fonctionnels sous leur forme ester phosphonate, la régénération des fonctions acides phosphoniques se faisant par un traitement ultime du polymère synthétisé.

3. Synthèse et caractérisation de polyaryléthers conducteurs protoniques

Dans ce travail, les polyaryléthers conducteurs protoniques sont obtenus par substitution nucléophile aromatique. En fonction des différents monomères impliqués dans la réaction de polycondensation, plusieurs types de structures macromoléculaires sont susceptibles d'être synthétisées. L'incorporation de monomères fonctionnels permet d'introduire directement des fonctions acides sulfoniques (sous leur forme sel de potassium à cause de la base utilisée lors de la polymérisation) ou de fonctions esters phosphonates. Dans tous les cas, les polymères obtenus doivent subir un ultime traitement acide afin de régénérer les fonctions conductrices protoniques (Figure 15).

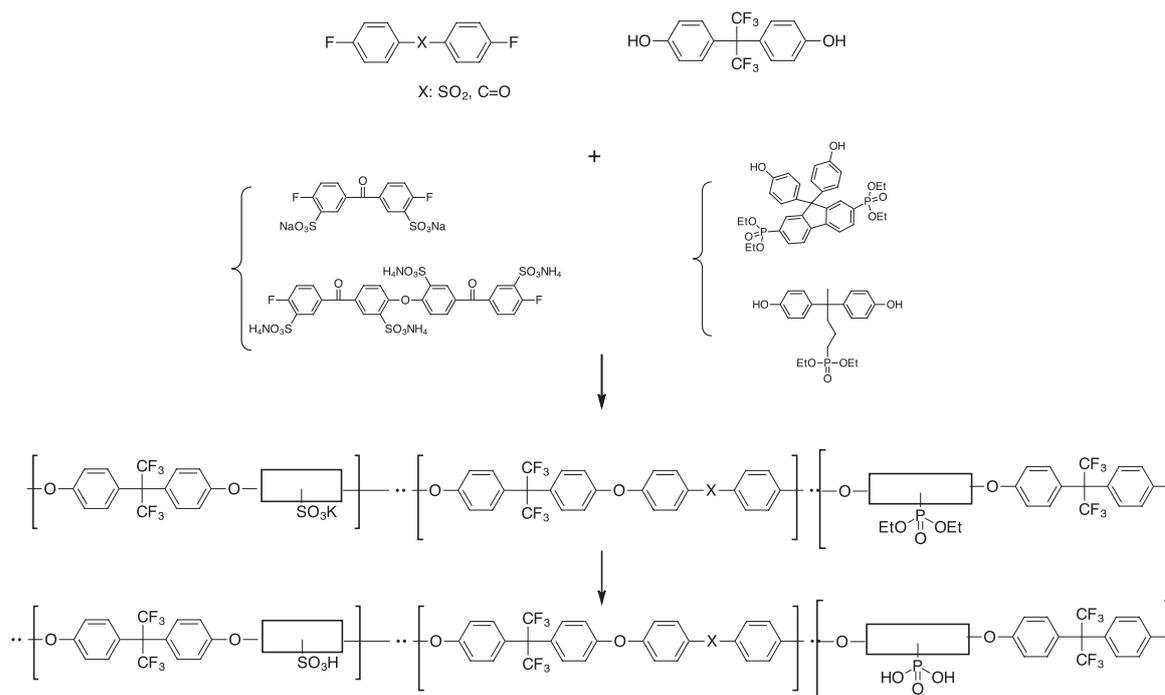


Figure 15. Synthèse de polyaryléthers conducteurs protoniques par polycondensation directe de monomères fonctionnels

3.1 Polyaryléthers sulfonés « statistiques »

3.1.1 Synthèse et caractérisation physico-chimique des polymères

Dans un premier temps, l'obtention de polyaryléthers sulfonés à partir de monomères sulfonés SDFBP et TSDK a été envisagée. Différents polyaryléthers ont été obtenus par polycondensation de ces monomères avec la difluorobenzophénone ou la difluorodiphényl sulfone, en présence d'une base, dans un solvant polaire aprotique à 160 °C (Figure 16).

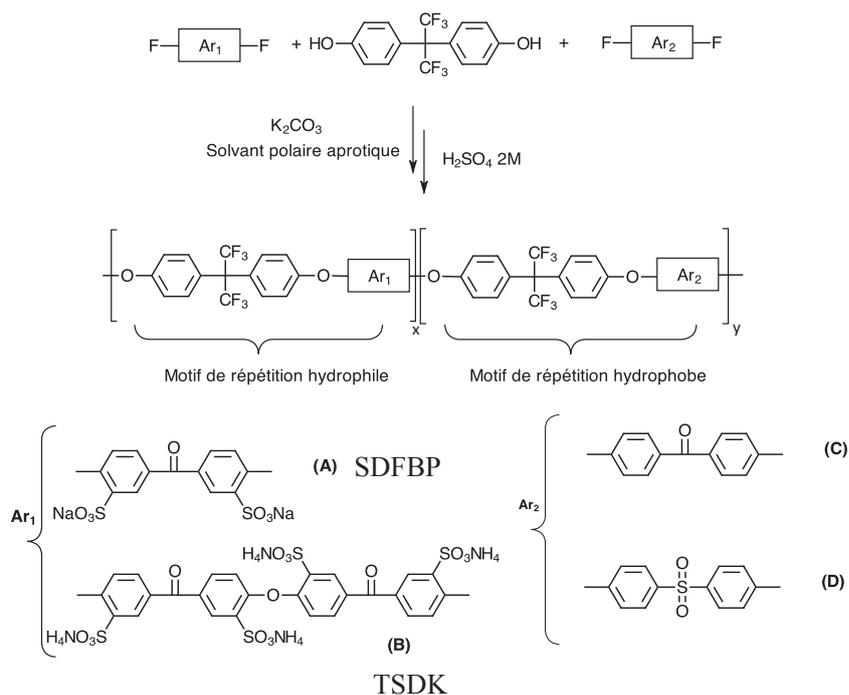


Figure 16. Schéma de synthèse des différents polymères sulfonés statistiques

Le taux de fonctions sulfoniques incorporées dans la chaîne macromoléculaire (exprimé en $\text{meqH}^+/\text{g}_{\text{polymère}}$ et noté CEI – Capacité d’Echange Ionique –) dépend du taux d’incorporation du monomère sulfoné dans le polymère ainsi que du nombre de fonctions sulfoniques présentes dans ce monomère. Il est donc fonction du rapport stœchiométrique des différents comonomères (sulfonés et non sulfonés) initialement impliqués lors de la polymérisation et peut être exprimé par :

$$CEI (\text{meqH}^+ \text{g}^{-1}) = 1000 \times \frac{Nb_{\text{SO}_3\text{H}} \times x}{(Ma \times x) + (Mb \times y)}$$

Avec : $Nb_{\text{SO}_3\text{H}}$ nombre de fonctions sulfoniques présentes sur le monomère fonctionnel.

M_a : Masse molaire du bloc hydrophile

M_b : Masse molaire du bloc hydrophobe

x : Proportion de séquence (ou monomère) hydrophile

y : Proportion de séquence (ou monomère) hydrophobe

Une série de 8 polymères a été préparée. Suivant la nature du comonomère (difluorodiphénylsulfone ou difluorobenzophénone) des structures type PolyEtherEther Cétone (PEEK) ou PolySulfone (PS) sont obtenues. Ces polymères sont désignés par des acronymes spécifiant leur structure, puis un chiffre indiquant la CEI, une lettre indiquant la nature du monomère sulfoné impliqué (A=SDFBP et B=TSDK) et une dernière lettre (A ou S) indiquant si le polymère est sous forme acide ou salifié. L'incorporation des différents monomères dans la structure macromoléculaire dépend de leur réactivité relative, et la répartition d'unités de récurrence hydrophiles et hydrophobes dans le polymère final est aléatoire. On parle de polymères « statistiques ».

Toutefois, il est connu que la difluorodiphényl sulfone est plus réactive que la difluorobenzophénone [9]. Nous avons vérifié que la polycondensation de la difluorodiphényl sulfone à 80 °C conduisait à des polymères de haute masse molaire (mis en œuvre sous forme de films tenaces) alors qu'à cette température la difluorobenzophénone ne permet que la formation d'oligomères (pas de cohésion des films mis en œuvre à partir de ces oligomères). Par ailleurs, la polycondensation des monomères sulfonés requiert des températures élevées (160 °C). De fait, on peut supposer que lors de la polycondensation impliquant la difluorobenzophénone, la répartition des fonctions sulfoniques est aléatoire (les deux monomères réagissent à haute température). En revanche, la difluorodiphényl sulfone est susceptible de polymériser plus rapidement que le réactif sulfoné et ainsi conduire en premier lieu à la formation de séquences hydrophobes, ces dernières étant progressivement « raboutées » par des unités de récurrence de type hydrophiles. Il est probable que les polymères obtenus aient alors tendance à présenter une structuration à « blocs », avec des blocs hydrophiles (notés BS pour bloc sulfoné) et blocs hydrophobes (BH). En fonction des rapports stœchiométriques des monomères impliquées, nous avons calculé les longueurs de blocs BS et BH susceptibles de se former (le calcul est

détaillé en Annexe 6). La caractérisation des polymères a été effectuée par RMN du proton. Les spectres sont similaires, quels que soient les monomères sulfonés incorporés (Figure 17 a) et b).

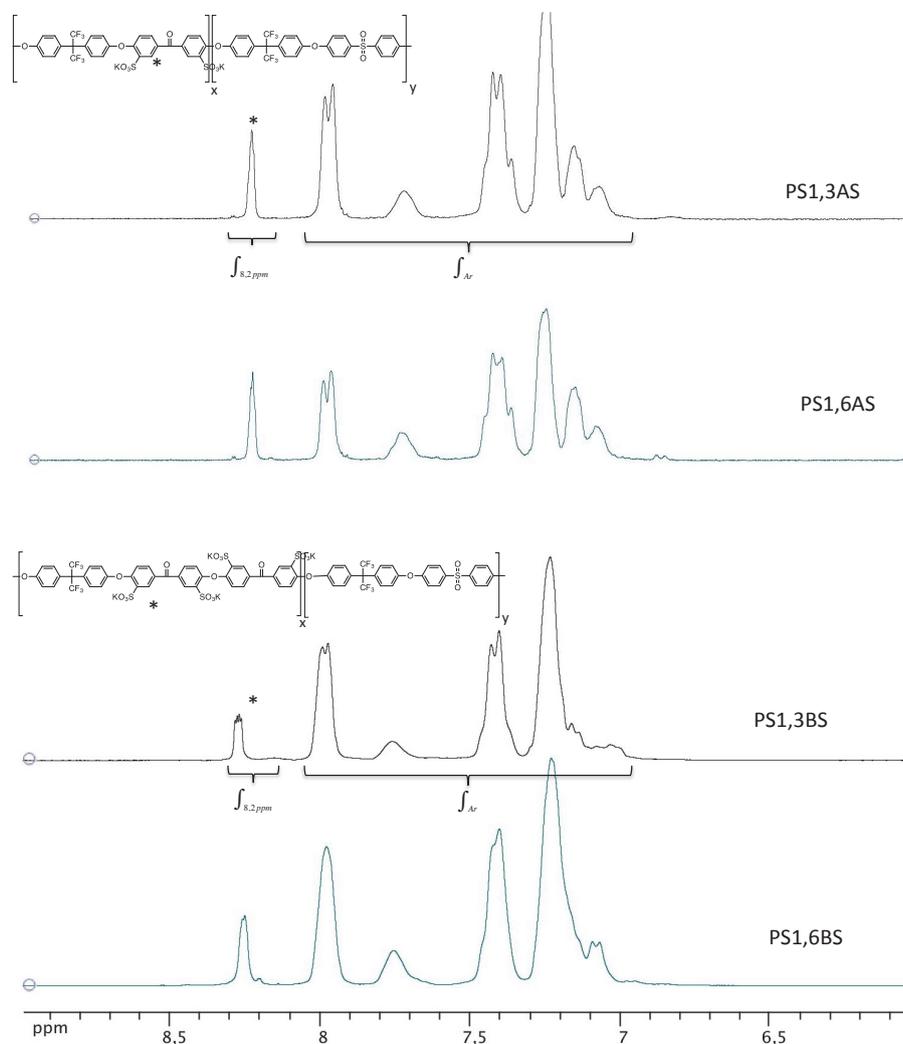


Figure 17.Caractérisation ^1H RMN ($\text{dms}\text{-d}^6$, 300 MHz) de Polyaryléthers comportant SDFBP (a) et TSDK (b)

Les analyses RMN du proton permettent de calculer le taux d'incorporation des fonctions sulfoniques dans les polymères sulfonés. Le pic RMN à 8.2 ppm correspond aux protons aromatiques en ortho du groupe carbonyle et de la fonction acide sulfonique. Le rapport des intégrales entre ce type de protons et l'ensemble des autres protons aromatiques permet d'estimer le taux de monomère sulfoné incorporé (x). Pour les polyaryléthers comportant la dicétone sulfonée (SDFBP), x peut être déterminé selon la relation suivante :

$$\frac{\int_{8,2\text{ ppm}}}{\int_{Ar}} = \frac{2x}{16y + 12x} \quad x + y = 1$$

$$\text{d'où} \quad x = \frac{8 \int_{8,2\text{ ppm}}}{2 \int_{8,2\text{ ppm}} + \int_{Ar}} \quad y = 1 - x$$

$\int_{8,2\text{ ppm}}$ l'intégrale du pic des protons en ortho des fonctions sulfoniques

\int_{Ar} l'intégrale des pics de l'ensemble des protons aromatiques (sauf le pic à 8,2ppm)

x et y désignant les proportions des séquences hydrophiles et hydrophobes

Pour les polyaryléthers sulfonés comportant du monomère tétrasulfoné, x peut être calculé par :

$$\frac{\int_{8,2\text{ ppm}}}{\int_{Ar}} = \frac{4x}{20x + 16y} \quad x + y = 1$$

$$\text{d'où} \quad x = \frac{4 \int_{8,2\text{ ppm}}}{\int_{Ar} - \int_{8,2\text{ ppm}}} \quad y = 1 - x$$

A partir de ces valeurs de x et y, la CEI expérimentale des polymères synthétisés après ré-acidification peut être déterminée selon la formule mentionnée précédemment. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 1. Ils sont cohérents avec les valeurs visées.

Polyaryléther cétones										
<i>Ref.</i>	<i>Ar</i> ₁	<i>Structure</i>	x	y	x	y	CEI * (Th)	CEI * (RMN)	Td5% (°C)	
			Th (%)		RMN (%)					
PEEK1,3AS	A	stat	37	63	35	65	1.3	1.2	486	
PEEK1,6AS	A	stat	47	53	45	55	1.6	1.5	480	
PEEK1,3BS	B	stat	20	80	17	83	1.3	1.1	471	
PEEK1,6BS	B	stat	26	74	25	75	1.6	1.5	469	
Polyaryléther sulfones										
<i>Ref.</i>	<i>Ar</i> ₁	<i>Structure</i>	x	y	x	y	CEI * (Th)	CEI * (RMN)	Td5% (°C)	
			Th (%)		RMN (%)					
PS1,3AS	A	BS	39	61	34	66	1.3	1.1	450	
		BH								
PS1,6AS	A	BS	49	51	43	57	1.6	1.4	509	
		BH								
PS1,3BS	B	BS	21	79	18	82	1.3	1.1	457	
		BH								
PS1,6BS	B	BS	27	73	25	75	1.6	1.5	473	
		BH								

* correspond à la CEI du polymère après ré-acidification

Tableau 1. Caractérisation physico-chimique des polyaryléthers cétones et polyaryléthers sulfones sous leur forme salifiée

La stabilité thermique des polymères statistiques sous leur forme salifiée (SO₃K), a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). Ces polymères sont stables à haute température. Les températures à partir desquelles ils perdent 5% de leur poids initial (T_{d5%}) sont supérieures à 460 °C (Figure 18).

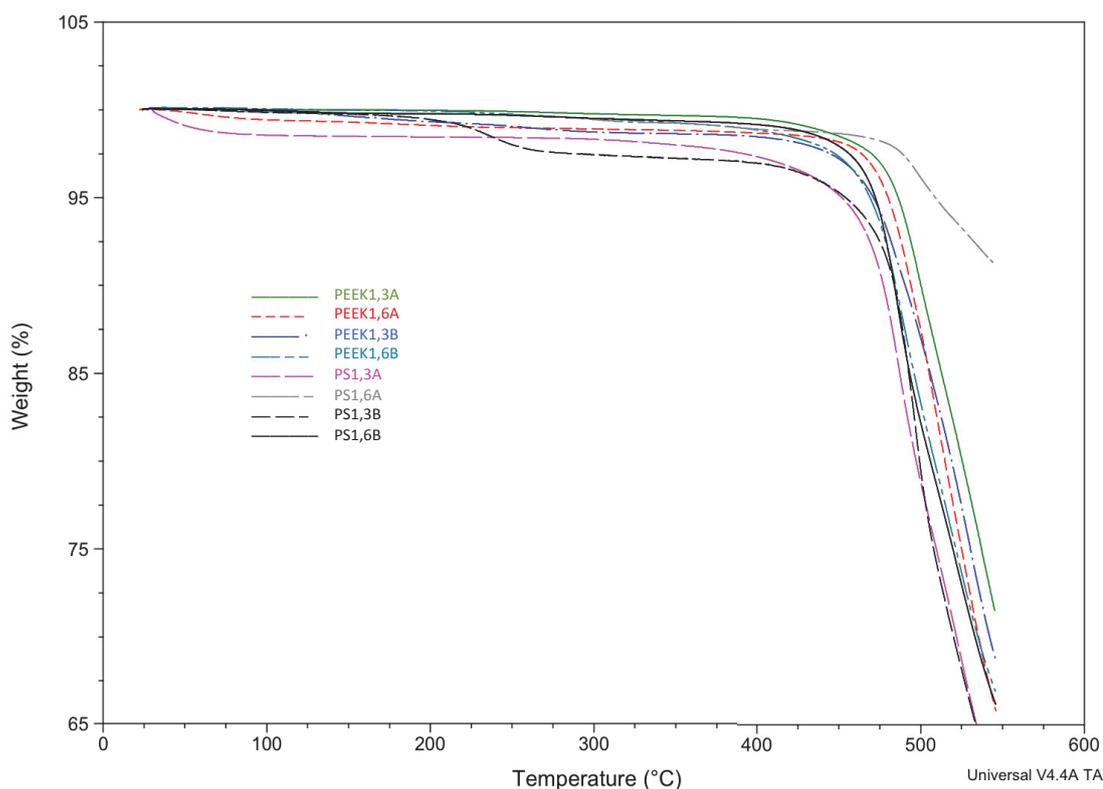


Figure 18. Analyses thermogravimétriques des polyaryléthers sous forme sel (SO_3K)

3.1.2 Elaboration et caractérisation de membranes

Ces polymères ont été mis en œuvre sous forme de films par coulée-évaporation à partir de solutions à 20% en poids dans la NMP. L'évaporation progressive du solvant est réalisée par le cycle thermique suivant: 1 nuit à 50 °C, 1 heure à 80 °C, 1 heure à 120 °C, 1 heure à 150 °C, 1 heure à 180 °C. Les films de polymères obtenus (sous forme sel de potassium) ont été acidifiés par immersion dans une solution d'acide sulfurique 2M pendant une nuit, puis rincés abondamment.

3.1.2.1 Caractérisation thermique

Les thermogrammes des polymères sous leur forme acide sulfonique mettent en évidence une dégradation à partir de 250 °C pouvant être attribuée à une réaction de désulfonation (Figure 19).

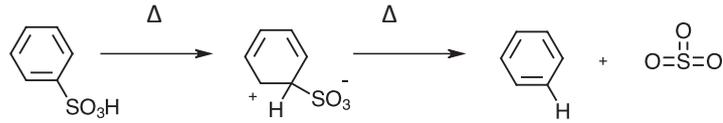


Figure 19. Désulfonation d'un cycle aromatique par voie thermique

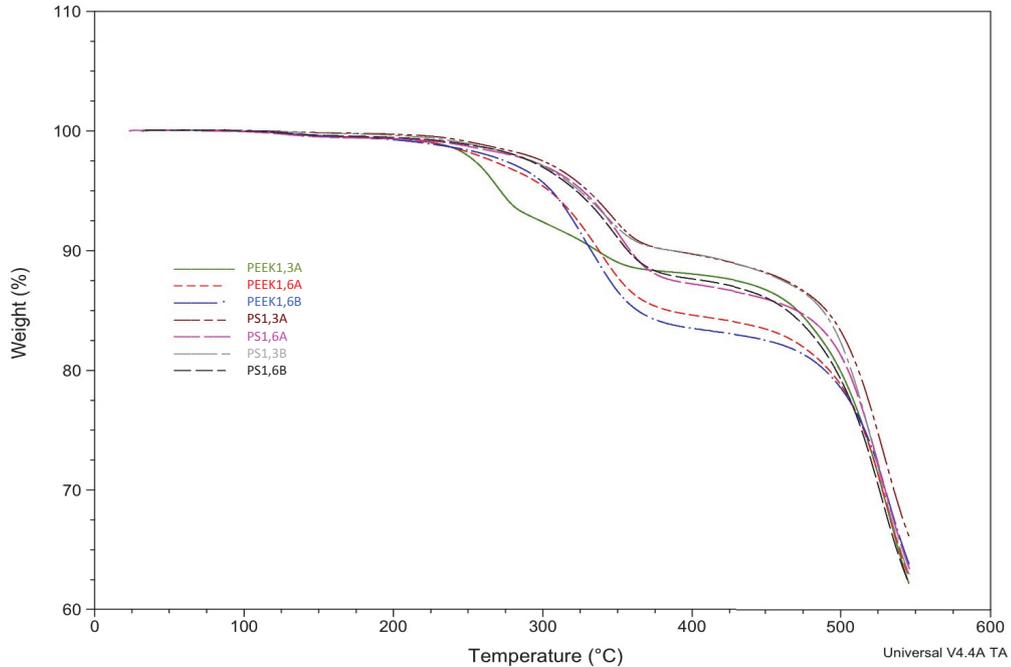


Figure 20. Analyses thermogravimétriques des polyaryléthers sous forme acide sulfonique (SO_3H)

Le taux de sulfonation des polymères et, par extension, la CEI peuvent être calculés à partir de cette analyse d'après le calcul suivant :

$$\Delta m (\%) = \frac{m_{\text{SO}_3}}{m_{\text{polymère}}} \times 100 = \frac{n_{\text{SO}_3} \times M_{\text{SO}_3}}{m_{\text{polymère}}} \times 100 = \frac{(CEI \cdot 10^{-3} (\text{eqH}^+ / \text{g}) \times m_{\text{polymère}} (\text{g})) \times M_{\text{SO}_3}}{m_{\text{polymère}}} \times 100$$

$$\text{d'où } CEI (\text{meqH}^+ / \text{g}) = \frac{10 \times \Delta m (\%)}{M_{\text{SO}_3} (\text{g} / \text{mol})}$$

$\Delta m (\%)$ pourcentage de perte de masse observé par ATG

m_{SO_3} perte de masse correspondant à la désulfonation

$m_{\text{polymère}}$ masse de polymère analysé

Les calculs ont été réalisés en considérant la perte de masse de chaque polymère à 425°C. Les valeurs des CEI obtenues selon cette méthodologie sont reportés dans le Tableau 2. Les valeurs ainsi calculées sont légèrement surestimées. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de solvant de mise en œuvre résiduel dans les films, et ce malgré un séchage préliminaire prolongé. Par ailleurs, ces polymères ont été caractérisés par des analyses de calorimétrie différentielle (DSC) et thermomécaniques (TMA) (voir les thermogrammes en Annexes 7 et 8).

Ces caractérisations ont permis de mettre en évidence que ces polymères sont amorphes et possèdent une température de transition vitreuse élevée ($T_g > 190^\circ\text{C}$). L'incorporation de proportions croissantes de fonctions sulfoniques se traduit par une augmentation de la température de transition vitreuse. Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont cohérentes. Toutefois, la DSC semble être une technique moins bien adaptée pour l'étude de ces matériaux car les transitions sont souvent peu visibles.

Polyaryléther cétones				
<i>Ref.</i>	% Perte ATG @450 °C	CEI (ATG) meqH ⁺ /g	T _g °C (DSC)	T _g °C (TMA)
PEEK1,3AH	11,72	1,4	195	186
PEEK1,6AH	15,34	1,9	208	214
PEEK1,3BH	-	-	-	>230
PEEK1,6BH	16,92	2	nv	>230
Polyaryléther sulfones				
<i>Ref.</i>	% Perte ATG @450 °C	CEI (ATG) meqH ⁺ /g	Tg °C (DSC)	Tg °C (TMA)
PS1,3AH	10,03	1,2	nv	207
PS1,6AH	12,48	1,5	218	219
PS1,3BH	12,48	1,5	218	219
PS1,6BH	12,92	1,6	216	207

nv : non visible

Tableau 2. Récapitulatif des caractérisations physico-chimiques des polymères sous forme acide par analyses thermiques

3.1.2.2 Gonflement et conductivité protonique des membranes

Les gonflements (SW%) de ces membranes ont été mesurés après immersion dans l'eau à différentes températures (35, 50, 70 et 90 °C) d'échantillons préalablement séchés. A partir des valeurs de gonflements présentées dans le Tableau 3, le nombre de molécules d'eau par fonction acide sulfonique (λ) a été calculé selon le calcul suivant:

$$\lambda = G / (M_{eau} \times C.E.I)$$

G la valeur de gonflement

M_{eau} la masse molaire de l'eau (18 g/mol)

C.E.I la capacité d'échange ionique du polymère

Ref.	σ^* (mS.cm ⁻¹)	SW (%)				λ			
		35°C	50°C	70°C	90°C	35°C	50°C	70°C	90°C
PEEK1,3A	55	10	12	16	15	4	5	7	6
PEEK1,6A	85	30	28	36	40	10	10	13	14
PEEK1,3B	60	17	21	22	23	7	9	9	10
PEEK1,6B	90	27	26	33	37	9	9	11	13

Ref.	σ^* (mS.cm ⁻¹)	SW (%)				λ			
		35°C	50°C	70°C	90°C	35°C	50°C	70°C	90°C
PS1,3A	111	14	17	20	21	6	7	9	9
PS1,6A	105	32	27	40	41	11	9	14	14
PS1,3B	114	14	15	26	21	6	6	11	9
PS1,6B	219	19	22	25	26	7	8	9	9
Nafion	183	19	26	26	26	12	16	16	16

* correspond à la moyenne de 3 mesures à 90 °C, chacune mesure étant enregistrée après une heure de stabilisation

Tableau 3. Etude de la conductivité et du gonflement de membranes PAES en fonction de leur CEI et structure des polymères

Les valeurs de gonflement mesurées pour le Nafion® dans les mêmes conditions sont du même ordre de grandeur que celles des polyaryléthers étudiés. Quels que soient les polymères il y a relativement peu d'augmentation du gonflement des membranes avec la température, entre 35 et 90 °C et de façon logique, les gonflements sont légèrement plus importants pour les polymères de CEI 1,6 meq H⁺/g par rapport à ceux de CEI 1,3 meq H⁺/g (Figure 21). Si l'on compare les résultats des gonflements de ces polymères à ceux

d'une membrane de Nafion[®] 212 ($\approx 50,8 \mu\text{m}$) il apparaît que les propriétés de gonflements du Nafion[®] sont intermédiaires à celles des structures de polyaryléther sulfones de CEI 1,3 et 1,6 meq H⁺/g.

Le nombre de molécules d'eau par fonctions sulfonique (λ) pour l'ensemble de ces structures ($\lambda=10$) est plus faible que dans le cas du Nafion[®] ($\lambda=16$).

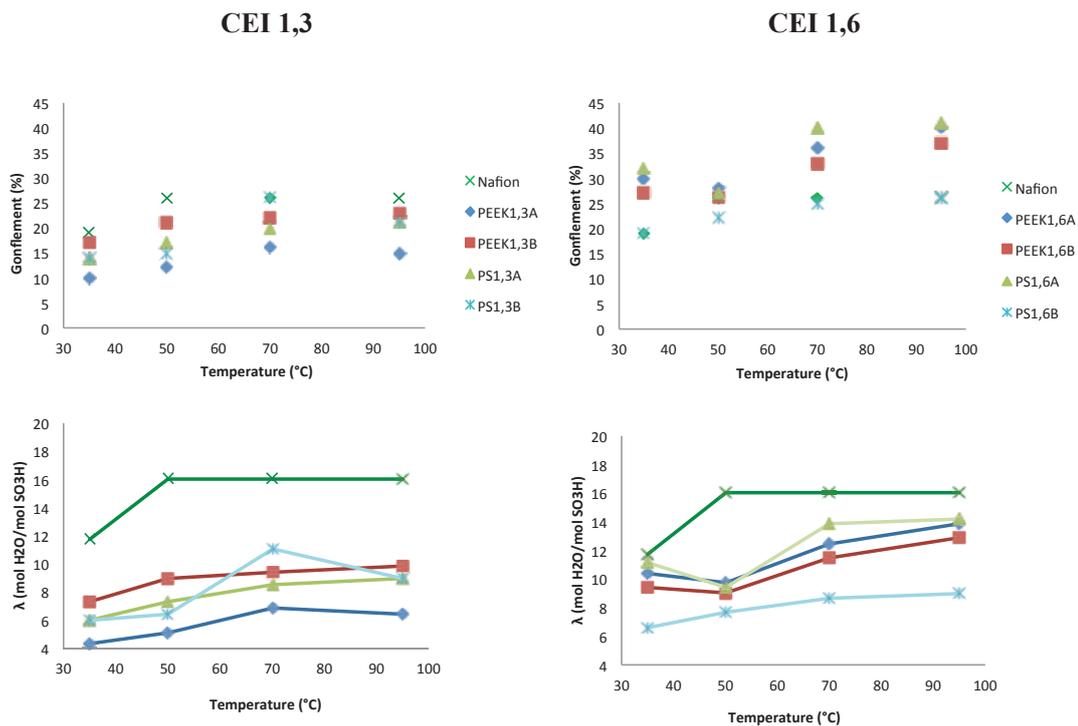


Figure 21. Variation du gonflement et de λ en fonction de la température

Par ailleurs, une étude de la conductivité des membranes en fonction de la température a été réalisée (Figure 22). Les mesures ont été réalisées à 95% d'humidité relative (HR), à 50, 60, 70 et 90 °C.

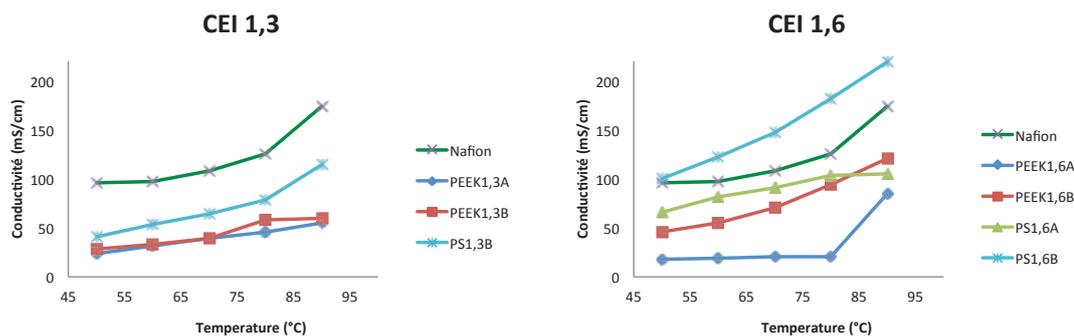


Figure 22. Variation de la conductivité en fonction de la température

Les résultats obtenus montrent que les polyaryléthers sulfones sulfonés ont des conductivités systématiquement plus élevées que leurs homologues polyaryléthers cétones sulfonés. Une hypothèse permettant d'expliquer ce résultat repose sur une structuration des membranes différentes, en fonction des polymères concernés. De nombreux travaux relatifs à l'analyse morphologique des membranes conductrices protoniques montrent que ces matériaux peuvent être structurés à différentes échelles [10, 19]. De plus, il est communément accepté que les propriétés macroscopiques de ces membranes (propriétés de transport, gonflement et performances en piles) sont gouvernées par leur structuration spécifique. Comme mentionné précédemment, étant donné la grande réactivité du difluorodiphénylesulfone il est probable que la structure des polyaryléthers sulfone sulfonés soit plus « séquencée » que celle des polyaryléthers cétones sulfonés. On peut supposer que la présence de séquences hydrophiles et hydrophobes mieux définies dans le premier cas induise des morphologies particulières lors de la mise en œuvre sous forme de membrane et que celles-ci soient plus favorables à la création de chemins de conduction. La conductivité élevée du polymère de forte CEI comportant le monomère tétrasulfoné (PS1,6B) semble conforter cette hypothèse. La structure de ce polymère apparaît particulièrement intéressante dans la mesure où les gonflements de ce polymère sont relativement faibles et la conductivité à 90°C est supérieure à celle du Nafion®.

3.1.2.3 *Caractérisation morphologique des membranes*

La morphologie des membranes a été étudiée dans le cadre d'une collaboration avec Sandrine Lyonnard du CEA Grenoble. La diffusion des rayons X aux petits angles (Small Angle X Ray Scattering – SAXS) et la diffusion des neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering – SANS) sont des techniques particulièrement adaptées à l'étude des membranes ionomères dans la mesure où elles permettent d'étudier des organisations structurales à des échelles pouvant varier de quelques distances amstrongs à des centaines de nanomètres. Ces analyses permettent en particulier de caractériser des nano séparations de phase entre domaines hydrophiles et hydrophobes.

Les mesures reposent sur le principe suivant :

- 1) L'échantillon est soumis à une onde incidente (rayons X, $\lambda=0,6-1,5 \text{ \AA}$; neutrons, $\lambda=5-20 \text{ \AA}$).
- 2) Le rayonnement interagit avec l'environnement électronique (pour les RX) et nucléaire (pour les neutrons) de la matière.
- 3) L'intensité de l'onde diffusée est enregistrée en fonction de l'angle de diffusion Θ .

Le vecteur transfert de moment q est défini par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

Le signal obtenu ne permet pas de déterminer directement des paramètres géométriques tels que les dimensions ou la forme des espèces diffusantes. L'analyse des données requiert un traitement mathématique particulier et permet d'établir des lois de puissance spécifiques, permettant de construire des modèles cohérents. En conséquence, l'analyse de la structure n'est pas triviale.

Les spectres $I(q)$ obtenues sont présentés sous forme de graphique log/log qui permettent d'identifier notamment la présence de loi de puissance et de pic de corrélation qui peuvent être associés à des distances caractéristiques selon la gamme de vecteur d'onde. Des modèles mathématiques peuvent également être employés afin de fitter ces spectres et extraire des paramètres descriptifs des systèmes étudiés.

La membrane ionomère dont la caractérisation morphologique a été le plus étudiée est le Nafion. A ce jour, différents modèles ont été proposés pour décrire sa structure complexe [11-18]. Les spectres généralement obtenus mettent en évidence deux pics de corrélation : un pic dit « ionomère » situé à $q \approx 0.1-0.2 \text{ \AA}^{-1}$ (qui correspond à des distances caractéristiques de l'ordre de 2-5 nms) et un pic de corrélation relatif à la matrice (avec des distances caractéristiques de l'ordre de 10-20 nms). Par ailleurs, une forte remontée aux petits angles caractérise une organisation à plus grande échelle (>20 nm).

Les morphologies de deux membranes de CEI identiques ($1,3 \text{ méqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$), mais l'une basée sur une structure de type polyaryléther cétone statistique et l'autre polyaryléther sulfone ont été étudiées par SANS. Les courbes de diffusion $I(q)$, obtenues par le regroupement radial des spectres 2D isotropiques mesurés sur le détecteur, sont reportées sur la Figure 23:

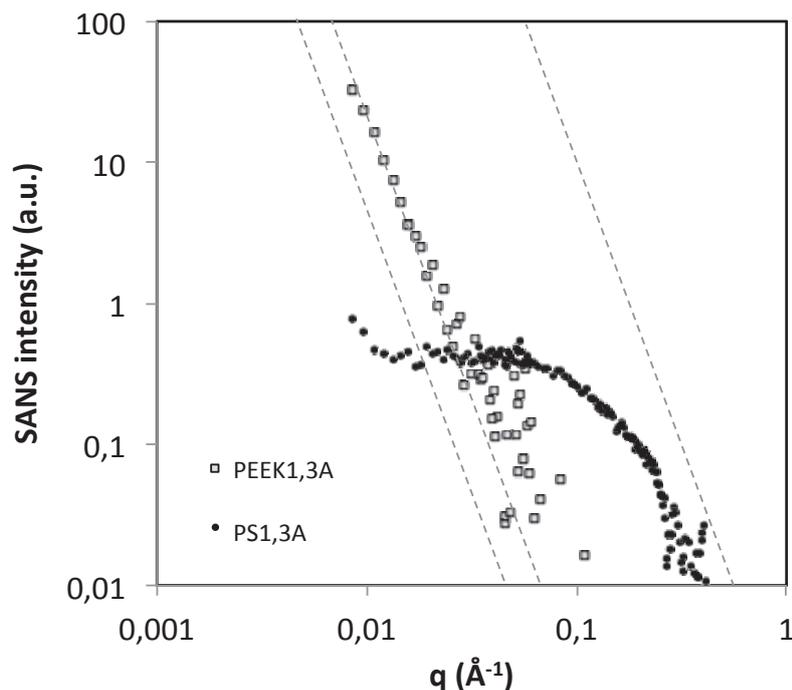


Figure 23. Analyse SANS de PEEK1,3A et PS1,3A après soustraction du bruit de fond incohérent (niveau plat mesuré à grands Q)

L'analyse du polyaryléther cétone (PEEK1,3A) permet d'identifier une loi de puissance en q^{-4} . Ce type de loi (loi de Porod) est généralement interprété comme provenant d'une interface bien définie entre des objets diffusants, et est cohérent avec des interfaces « gros grains ». Par ailleurs, aucun pic de structure n'est identifiable dans la gamme de q mesurée, ce qui confirme la structure « aléatoire ». Concernant le polyaryléther sulfone (PS1,3A), le spectre $I(q)$ est très différent, avec i) la présence d'une loi de Porod à plus grands q (correspondant à une interface nette entre objets plus petits) et ii) une région intermédiaire (q entre 0,01 et 0,1 \AA^{-1}). Ceci indique l'existence d'une nanostructuration peu organisée (absence de pic bien défini). On peut penser à une organisation de type fractale de petits domaines dans des domaines plus grands.

Ces observations sont cohérentes avec une légère structuration à bloc du polyaryléther sulfone, probablement induite d'une part par l'incorporation de monomère tétrasulfoné et

d'autre part lors de la polymérisation, par la grande différence de réactivité relative des monomères impliqués. L'analyse du PS1,6B devrait permettre de conforter ces résultats.

Les résultats obtenus pour nos polymères sont cohérents avec les travaux publiés par Jannasch et al. [17]. En effet, ils ont observé pour des poly(aryl éther)s sulfonés à blocs, une réduction du gonflement du polymère lorsque le monomère utilisé est tétrasulfoné par rapport à un monomère disulfoné. Dans notre cas les gonflements des polymères synthétisés à partir de la TSDK (PEEK1,6B, PS1,3B, PS1,6B) sont légèrement inférieurs aux valeurs de leurs analogues synthétisés à partir de la SDFBP (PEEK1,6A, PS1,3A, PS1,6A)(à exception du polymère PEEK1,3B).

Concernant la conductivité, les polymères obtenus par Jannasch et al. ont des conductivités du même ordre de grandeur que celle du Nafion[®] à 90 °C. Nos polymères, en revanche, ont des conductivités inférieures comparés au Nafion[®] à exception du polymère PS1,6B qui a une conductivité supérieure. Cet effet pourrait être expliqué par la différence entre les CEI des polymères décrits (4,1 et 4,6 meqH⁺g⁻¹) par rapport à nos polymères (1,3 et 1,6 meqH⁺g⁻¹).

3.2 Polyaryléthers sulfonés à blocs

3.2.1 Synthèse et caractérisation physico-chimique de polyaryléthers sulfonés à blocs

Afin d'induire une véritable structuration à blocs des polyaryléthers, leur synthèse peut être réalisée en deux étapes successives. Dans un premier temps, les monomères les moins réactifs sont polymérisés à haute température. Un léger écart à la stœchiométrie permet de former des oligomères téléchéliques qui sont alors susceptibles de réagir ensuite à plus basse température avec les monomères les plus réactifs. De fait, on minimise d'éventuelles réactions de transétherification lors de la polymérisation du second bloc. L'effet de

structuration à blocs des polymères électrolytes (PIS [20, 21], PSS [22], etc.) a été amplement étudiée et il a été démontré dans la littérature que dans de nombreux cas elle induit des conductivités plus élevées et des prises en masse d'eau plus faibles. Cette augmentation de conductivité pourrait être due à une organisation spécifique des blocs hydrophiles (canaux, sphères, etc.) favorable à la conduction protonique.

Selon cette stratégie, plusieurs essais impliquant le monomère tétrasulfoné (TSDK) n'ont pas permis de synthétiser des polymères à blocs de hautes masses molaires. La présence d'un taux élevé de fonctions sulfonates sur l'oligomère formé dans la première étape limite fortement la solubilité des blocs hydrophiles. Il est probable que la précipitation de ces oligomères dans le milieu réactionnel empêche alors la polycondensation de se poursuivre. L'ensemble du travail réalisé sur la synthèse de polyaryléther à blocs a donc été effectué à partir de la difluorobenzophénone sulfonée. Par ailleurs, basé sur les résultats de conductivité des polyaryléthers statistiques précédemment étudiés, le comonomère choisi est la difluorodiphényl sulfone (Figure 24).

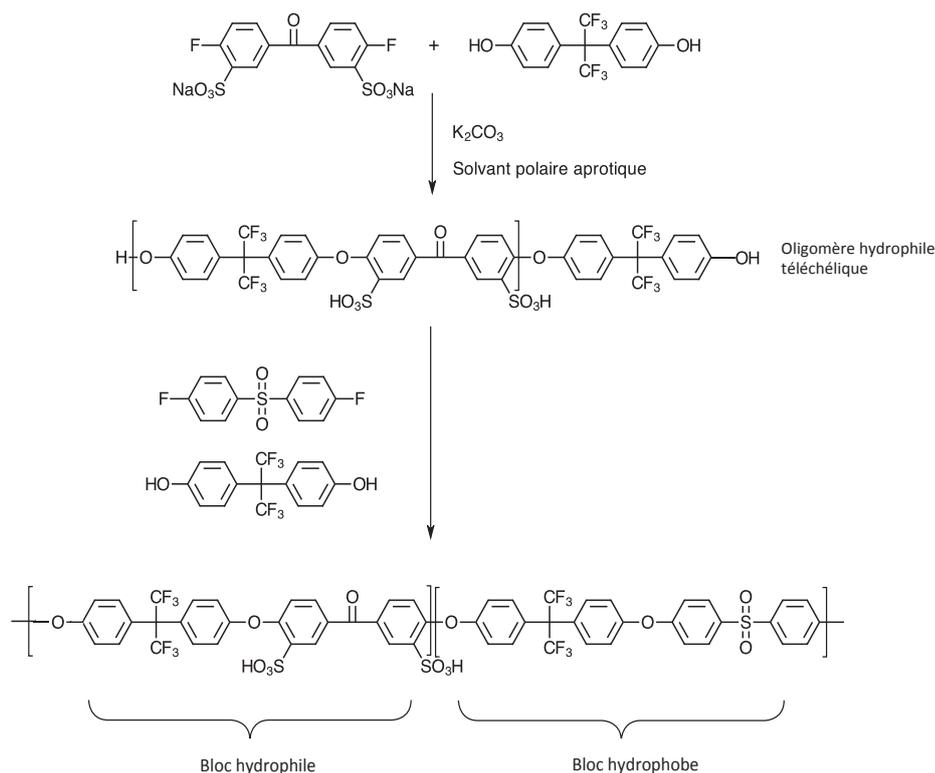


Figure 24. Schéma de synthèse en deux étapes d'un polyaryléther sulfoné à blocs

Ce type de synthèse permet de contrôler la longueur des différents blocs formés. Le principe du calcul est détaillé en Annexe 9.

La CEI du polymère final dépend toujours du rapport stœchiométrique des monomères sulfonés et non sulfonés impliqués, comme dans le cas des polymères statistiques.

Dans un premier temps, une série de polymères a été préparée en fixant la longueur du bloc hydrophile (6000 g/mol) et en faisant varier la longueur du bloc hydrophobe. De fait des copolymères de CEI variant de 0.9 à 1.6 meqH⁺/g ont été obtenus. Un polymère de CEI 1.9 meqH⁺/g a ensuite été synthétisé. Dans ce cas, c'est la masse molaire du bloc hydrophobe qui est fixée à 6000 g/mol. Dans un deuxième temps, trois copolymères ayant la même CEI (1.4 meqH⁺/g) et avec des blocs hydrophiles et hydrophobes ayant des masses molaires similaires ont été synthétisés (6000/6000, 9000/9000 et 12000/12000). Ces polymères sont désignés par des acronymes spécifiant la nature du polymère (PS), leurs structuration (bloc)

et les longueurs respectives des blocs hydrophiles et hydrophobes exprimés en kg/mol (Tableau 4).

Les polymères obtenus ont été caractérisés par RMN. Comme mentionné précédemment lors de l'étude des polyaryléthers statistiques ces analyses permettent de déterminer le taux d'incorporation des fonctions sulfoniques dans les polymères. En revanche, cette technique ne permet pas de mettre en évidence la structuration à bloc induite par le protocole expérimental en deux étapes; les spectres étant rigoureusement identiques pour deux polyaryléther sulfones ayant la même valeur de CEI (le copolymère à blocs PSBloc6/4.5 et le copolymère statistique PS1,6A). De plus, les polymères avec des valeurs de CEI équivalentes conduisent à des spectres RMN identiques indépendamment de la longueur des blocs (PSBloc6/6 et PSBloc12/12) (Figure 25).

Ref.	Structure		CEI * (Th)	x	y	$\int_{8.2 ppm}$	x	y	CEI * (RMN)	$T_{d5\%}$ (°C)
	BS	BH		Th (%)			Th (%)			
	<i>PS1,6AS</i>	674	1889	1,6	49	51	-	43	57	1,4
PSbloc-6/12S	6000	12000	0,9	27	73	3,1	23	77	0,8	481
PSbloc-6/9S	6000	9000	1,1	32	68	4,1	30	70	1	490
PSbloc-6/6S	6000	6000	1,4	42	58	4,3	32	68	1,1	481
PSbloc-6/4,5S	6000	4500	1,6	49	51	6,6	47	53	1,5	482
PSbloc-9/9S	9000	9000	1,4	43	57	4,9	36	64	1,2	479
PSbloc-12/12S	12000	12000	1,4	43	57	4,9	36	64	1,2	468
PSbloc-12/6S	12000	6000	1,9	59	41	8,2	56	44	1,8	453

* correspond à la CEI du polymère après ré-acidification

Tableau 4. Récapitulatif de la caractérisation des polyaryléther sulfones à blocs synthétisés sous forme salifiée

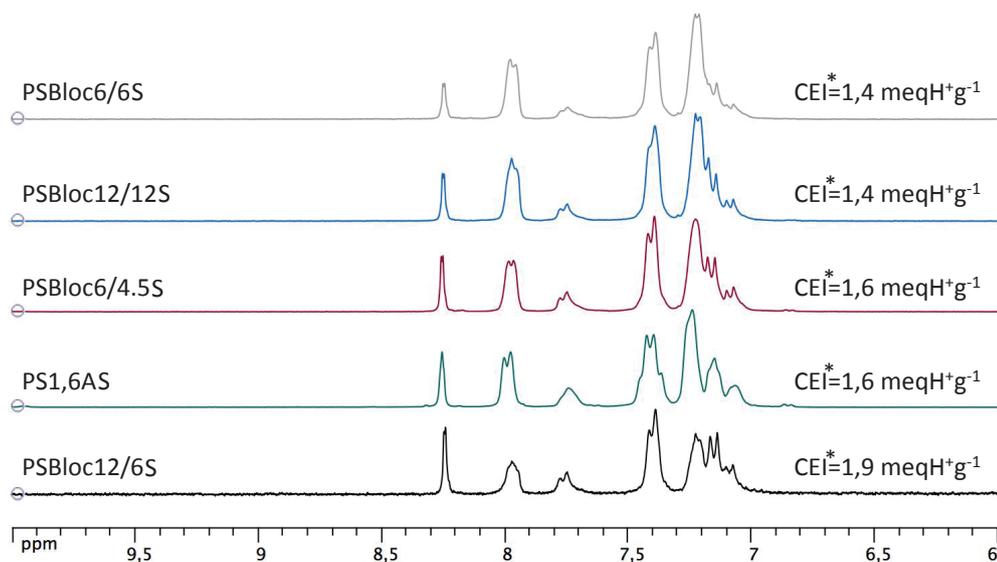


Figure 25. Spectres RMN (dmsO-d^6 , 300 MHz) de polymères à blocs à $\text{CEI}^* 1.4 \text{ meqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$ et $1.6 \text{ meqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$

Une étude thermique a été réalisée sur les polymères à blocs pour déterminer l'influence de la structuration des chaînes macromoléculaires sur leur stabilité thermique. Les analyses par ATG des polymères sous forme sel montrent qu'il n'y a pas de grande différence dans la stabilité thermique pour les différents polymères à blocs, tous ayant une $T_{d5\%}$ supérieure à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 26).

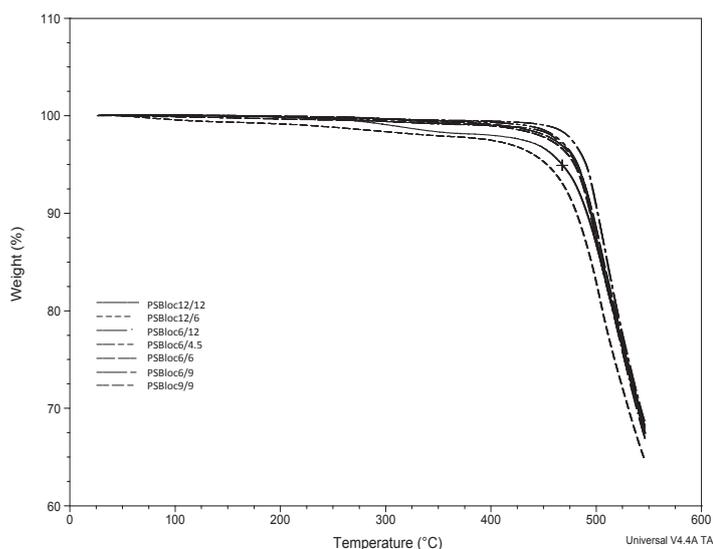


Figure 26. Analyse thermogravimétrique dynamique des polymères à blocs sous forme salifiée

3.2.2 Elaboration et caractérisation de membranes

Les polyaryléthers sulfonés à blocs ont été mis en œuvre sous forme de membranes par coulée-évaporation à partir de solutions à 20% dans la DMAC, comme décrit précédemment. La régénération des fonctions conductrices protoniques des copolymères à blocs a été effectuée par immersion des films préalablement mis en œuvre dans une solution 2M de H₂SO₄.

3.2.2.1 Caractérisation thermique

Comme décrit pour les polymères « statistiques », la température de dégradation des polymères sous forme acide est plus basse que sous leur forme salifiée (Figure 27).

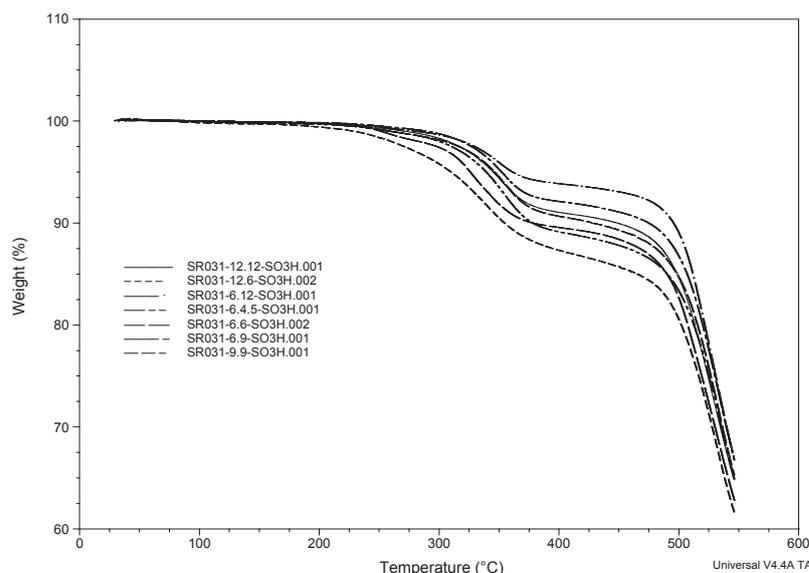


Figure 27. Analyse thermogravimétrique des polyaryléther sulfones à blocs sous forme acide sulfonique

La CEI peut être déterminée à partir de la perte en masse correspondant à la désulfonation du polymère mesurée par ATG.

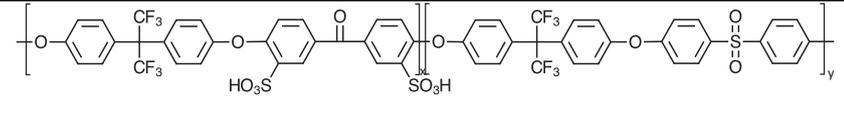
Polyaryléther sulfones sous forme acide				
<i>Ref.</i>	<i>CEI (Th)</i>	% Perte ATG @450 °C	<i>CEI (ATG) meqH⁺/g</i>	<i>T_g °C (TMA)</i>
<i>PS1,6AH</i>	1,6	12,48	1,5	219
PSbloc-6/12H	0,9	6,55	0,8	200
PSbloc-6/9H	1,1	8,33	1	201
PSbloc-6/6H	1,4	10,91	1,3	203
PSbloc-6/4,5H	1,6	11,47	1,4	210
PSbloc-9/9H	1,4	9,96	1,2	206
PSbloc-12/12H	1,4	9,42	1,1	205
PSbloc-12/6H	1,9	13,46	1,7	226

Tableau 5. Récapitulatif des caractérisations physico-chimiques des polymères à blocs sous forme acide par analyses thermiques

Les températures de transition vitreuse (T_g) des copolymères sous forme acide (SO_3H) ont été mesurées par TMA.

Les valeurs mesurées dans le Tableau 5 sont du même ordre de grandeur que celles de leurs analogues statistiques. Là encore, l'incorporation de fonctions sulfoniques se traduit par une augmentation de la T_g . Malgré la structuration à bloc des polymères, ces analyses mettent en évidence une transition unique. Des résultats analogues ont été obtenus par DSC (Figure 28). Ils sont cohérents avec les observations de McGrath et al. [23], bien que ces auteurs aient mis en évidence une deuxième valeur de T_g pour les copolymères similaires constitués de blocs longs (10k :10k et 15k :15k), par DMA.

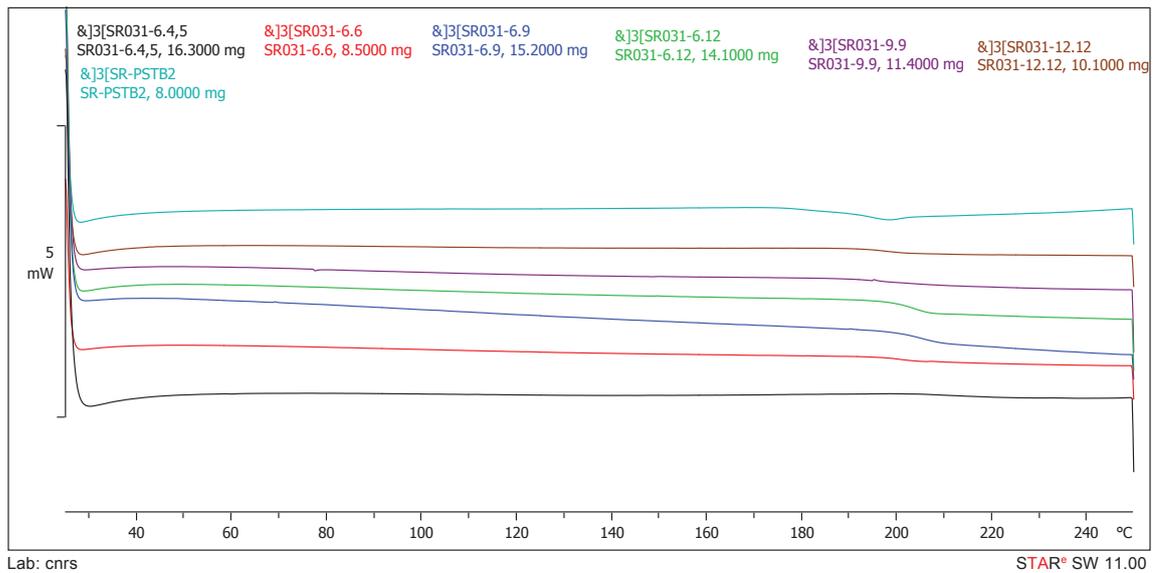


Figure 28. Mesures de température de transitions vitreuses par DSC

3.2.2.2 Gonflements et conductivités protoniques des membranes

Les gonflements et les conductivités protoniques des membranes élaborées à partir des polyaryléther sulfones sulfonés à blocs ont été mesurés comme précédemment décrit pour les polymères statistiques (Tableau 6).

Ref.	CEI (Th)	σ_1 (mS.cm ⁻¹)	σ_2 (mS.cm ⁻¹)	SW (%)				λ			
				35°C	50°C	70°C	90°C	35°C	50°C	70°C	90°C
<i>Nafion</i> [®]	0,9	165	183	19	26	26	26	12	16	16	16
PSBloc6/12H	0,9	35	39	8	8	11	15	5	5	7	9
PSBloc6/9H	1,1	68	83	18	19	23	29	9	10	12	15
PSBloc6/6H	1,4	118	95	22	26	43	61	9	10	17	24
PSBloc6/4.5H	1,6	198	231	34	39	47	60	12	14	16	21
<i>PS1,6AH</i>	1,6	105	205	32	27	40	41	11	9	14	14
PSBloc12/6H	1,9	-	136	40	215	200	198	12	63	58	58
PSBloc6/6H	1,4	118	95	22	26	43	61	9	10	17	24
PSBloc9/9H	1,4	106	239	25	37	43	43	10	15	17	17
PSBloc12/12H	1,4	212	160	31	41	59	92	12	16	23	37

Tableau 6. Récapitulatif des conductivités, gonflements et λ des films de la série des polyaryléther sulfones sulfonés à blocs faits dans la NMP

Les résultats obtenus montrent une variation relativement faible du gonflement des polymères dont la CEI varie entre 0.9 et 1.6 meqH⁺g⁻¹. En revanche, pour un polymère de CEI 1.9 meqH⁺g⁻¹ le gonflement est excessif (>200%) dès 50 °C (Figure 29 gauche). Le nombre de molécules d'eau par fonction sulfonique λ est de l'ordre de 10 pour les polymères de CEI inférieure ou égale à 1.6 meqH⁺g⁻¹ mais il devient excessif pour le polymère de CEI 1.9 meqH⁺g⁻¹ ($\lambda \approx 60$) (Figure 29 droite).

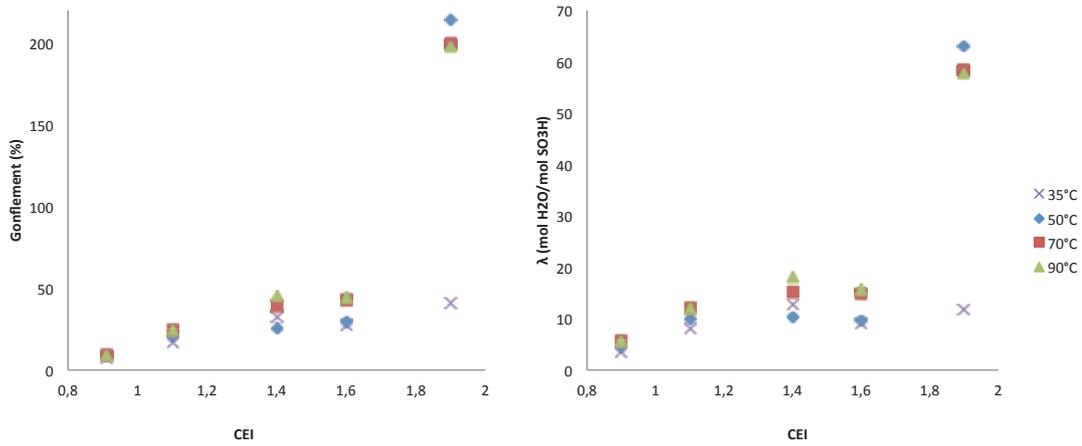


Figure 29. Comparaisons de gonflements et λ entre polymères à CEI différent

Le gonflement et le facteur λ de trois membranes réalisées à partir de polymères de CEI équivalentes et possèdent des longueurs de blocs différentes a été étudié. Les résultats obtenus montrent que pour une CEI donnée, la structuration à blocs de ces structures macromoléculaires a relativement peu d'influence sur les gonflements des membranes (Figure 30).

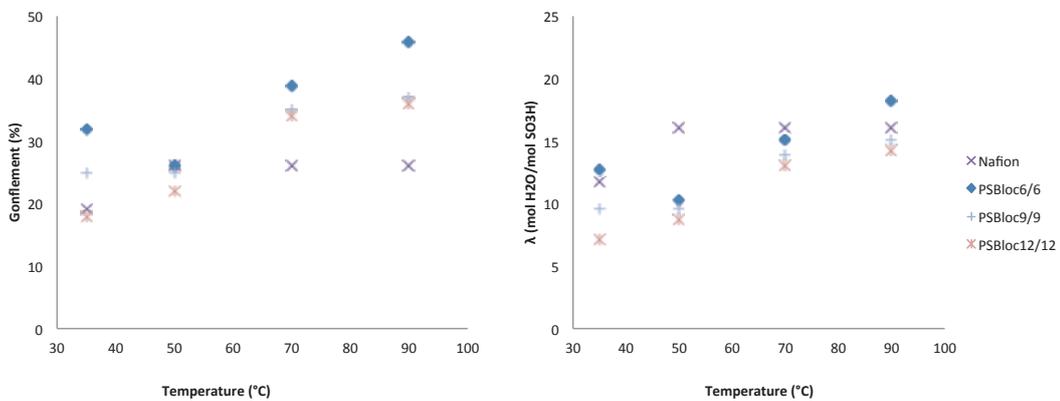


Figure 30. Comparaisons de gonflements et λ entre polymères à longueur des blocs différents

Quelle que soit la structure, les gonflements obtenus sont plus élevés que ceux du Nafion[®] pour les trois polymères à blocs. Ces polymères à blocs montrent des valeurs de gonflement dans le même ordre de grandeur que autres polysulfones décrits dans la littérature [24].

L'évolution de la conductivité des membranes obtenues à partir des copolymères à blocs a été étudiée en fonction de la température. Les conditions de mesure sont identiques à celles utilisées précédemment pour les membranes de polymères « statistiques », à 95% d'humidité relative et avec des paliers successifs à 50 , 60, 70, 80 et 90 °C (pour chaque température, 3 mesures sont enregistrées à 1 heure d'intervalle) (Figure 31).

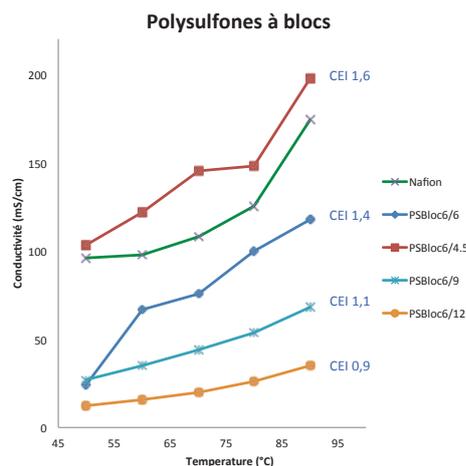


Figure 31. Graphique de la conductivité en fonction de la température de la série de polysulfones à blocs

Les valeurs mesurées (σ_1) montrent une augmentation logique de la conductivité protonique avec la température. Les membranes basées sur des polymères de CEI inférieures ou égales à 1,4 meqH⁺g⁻¹ ont des conductivités plus faibles que Nafion[®], alors que celle basée sur un polymère de CEI 1,6 meqH⁺g⁻¹ a une conductivité plus élevée.. Il est intéressant de noter une nette amélioration de la conductivité de la membrane basée sur le copolymère à bloc PSBloc6/4.5 (CEI 1,6 meqH⁺g⁻¹) par rapport à celle de la membrane faite à partir du polymère statistique analogue de même CEI (PS1,6A).

Les mesures de conductivités précédentes sont relativement longues (cycle total de 15 h). Pour certains échantillons, une variation significative des dimensions initiales a été observée en fin de mesure (gonflement excessif). De fait, un second protocole de mesure a été mis en place. Il consiste à réaliser une série d'analyses (8 mesures, chacune étant

réalisée après 15 minutes de mise à l'équilibre) directement à 90 °C et 95% RH. Les valeurs mesurées dans ce cas (σ_2) sont quasi-systématiquement supérieures à celles obtenues en fin de cycle. Il est probable que ces mesures soient plus fiables que les précédentes, étant donné la bonne stabilité dimensionnelle des films dans ces nouvelles conditions. On notera par ailleurs que les différences de comportement observées sont inhérentes à la nature du polymère analysé, les valeurs de conductivité du Nafion[®] étant comparables avec les deux protocoles de mesure.

3.2.3 Influence de la nature du solvant de mise en œuvre

L'influence de la longueur des blocs ainsi que du solvant de mise en œuvre des polymères ont été mis en évidence dans la littérature [25, 29]. Des études comparatives de membranes de polyaryléthers sulfonés élaborées à partir de différents solvants polaires aprotiques (DMF, DMAC, NMP, DMSO) ont montré que la nature du solvant de mise en œuvre peut jouer un rôle significatif sur les propriétés macroscopiques (gonflement, conductivité protoniques, performances en pile) des membranes obtenues. Robertson et al. [29] ont mis en évidence par RMN du proton l'existence de liaisons hydrogènes fortes entre les fonctions SO₃H portées par le polyélectrolyte et le DMF ou la DMAC. D'autres auteurs [26] ont confirmé ces observations et ont montré que de telles interactions existaient également (mais dans une moindre mesure) entre les fonctions sulfoniques et la NMP. Par ailleurs, la décomposition thermique du DMF et de la DMAC en diméthylammonium hydrogensulfate sont mentionnées comme pouvant également avoir un effet négatif sur la performance des membranes élaborées dans ces solvants. Ces interactions SO₃H/solvant sont susceptibles de réduire la mobilité moléculaire des protons et de fait conduire à une diminution des gonflements des membranes et une réduction de leur conductivité protonique. Ngan et al. [27] ont montré que pour des capacités d'échanges ioniques

inférieures à $2\text{meqH}^+/\text{g}$, la nature du solvant de mise en œuvre n'a que relativement peu d'influence sur les reprises en eau des membranes mesurées à température ambiante. En revanche, des variations significatives sont observées pour des PEEK sulfonés fortement chargés. Les gonflements les plus élevés sont mentionnés pour les membranes coulées à partir de solutions dans la NMP, puis DMF et enfin DMAC. Ces auteurs attribuent les différences observées à la présence de solvant résiduel dans les membranes à l'issue de leur mise en œuvre, malgré un séchage prolongé de 2 jours à 140°C .

De nombreux travaux concernent l'étude de polyaryléthers sulfonés obtenus par post-sulfonation. Dans ce cas, les membranes conductrices protoniques sont élaborées directement par coulée-évaporation des polymères sous leur forme SO_3H . Certains auteurs ont observé des différences de comportement pour des membranes coulées directement (« as-cast »), et des membranes ayant subi un traitement d'activation (« activated membranes ») consistant à les faire tremper dans une solution aqueuse acide. Les performances des membranes activées sont systématiquement supérieures à celles des membranes non traitées [29]. Il est probable que lors du traitement « d'activation », le gonflement dans l'eau acide des membranes permette d'éliminer toute trace de solvant de mise en œuvre résiduel. Deux paramètres sont à prendre en compte : d'une part la force des interactions $\text{SO}_3\text{H}/\text{solvant}$ (qui sont plus fortes pour le DMF et DMAC) et d'autre part le point d'ébullition du solvant (NMP, $\text{bp}=202^\circ\text{C}$; DMSO, $\text{bp}=189^\circ\text{C}$; DMAC, $\text{bp}=165^\circ\text{C}$; DMF, $\text{bp}=153^\circ\text{C}$). La NMP est plus facile à éliminer, mais pour un cycle thermique donné, la proportion de NMP résiduelle est plus importante que celle de DMF ou DMAC. Ces auteurs soulignent que les membranes élaborées à partir de solutions dans la NMP conduisent à de meilleures performances. Récemment, Liu et al. [29] ont étudié de façon systématique l'influence de la présence de proportions croissantes de solvant résiduel dans les membranes polyélectrolytes sur les propriétés finales des matériaux mis en œuvre. Ils

ont montré que même après élimination totale de ces solvants, la morphologie et les propriétés des membranes obtenues présentent des différences significatives. Les membranes qui comportaient les taux de solvants résiduels les plus élevés avant traitement possèdent -après traitement -les reprises en eau et les conductivités protoniques les plus fortes. Ces auteurs expliquent ces observations par des différences de morphologies des membranes. Pour se faire, ils s'appuient sur des analyses SAXS qui caractérisent la taille des domaines hydrophiles et leur interconnection. Par ailleurs, des analyses d'annihilation de positons montrent des fractions de volume libre plus importantes pour ces membranes. Des résultats similaires décrivant la taille des clusters ioniques mesurés par SAXS pour ces matériaux ont également été décrits par Luu et al. [30].

En ce qui concerne les membranes coulées sous leur forme acide à partir de solutions dans le DMSO, Di Viona et al. [32] ont mis en évidence des réactions de réticulation par formation de ponts sulfones lors de recuits à 160°C. Ce phénomène permet de justifier les faible taux de reprise en eau des membranes élaborées dans ce solvant.

Dans le cas de mélanges de polymères (SPEEK/polyéther sulfones) [33] ou de copolymères à blocs (polyarylènes perfluorosulfonés) [25], la nature du solvant prend une importance capitale car dans ces systèmes complexes, les affinités et interactions polymères/ solvant sont fondamentales pour déterminer la morphologie des membranes finales. Selon la nature des solvants impliqués, il est possible de « compatibiliser » ou de « ségréger » les différentes structures macromoléculaires et d'induire des organisations multi-échelles plus ou moins bien ordonnées (ce qui modifie les performances des membranes polyélectrolytes).

Dans le cadre de ce travail, l'influence du solvant utilisé lors de l'élaboration des films sur les mesures de gonflement et conductivité a été étudiée. Des films ont été élaborés à cet effet à partir de solutions de polymères dans la NMP, et les gonflements ont été comparés avec ceux préalablement obtenus à partir de films analogues réalisés dans la DMAc (Figure 32). On note relativement peu de différence entre les deux séries de mesure, hormis concernant le PSbloc12/12 dont le gonflement est nettement plus important lorsque le film est coulé à partir d'une solution dans la NMP. Cet effet pourrait s'expliquer par une morphologie différente induite par la NMP pour le PSbloc12/12.

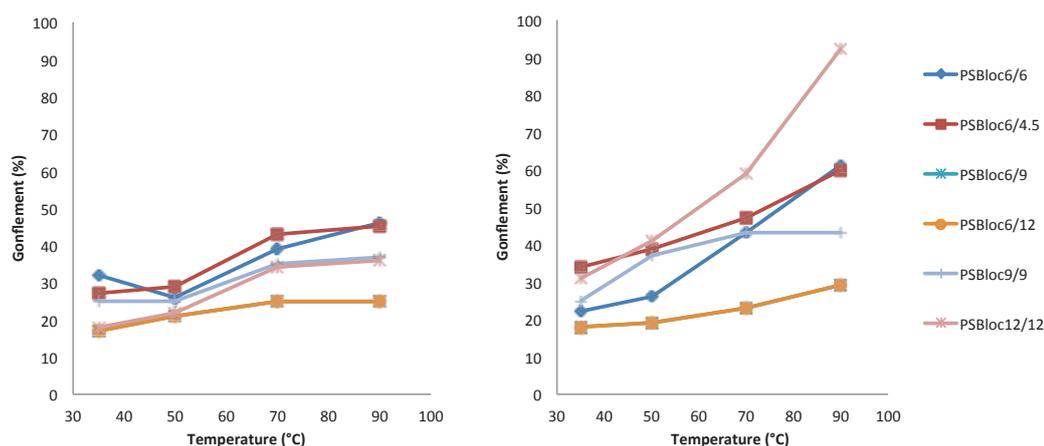


Figure 32. Evolution du gonflement en fonction de la température. Membranes mises en oeuvre dans la DMAc (gauche) et NMP (droite)

Nous avons choisi de faire une ré-acidification dans H_2SO_4 1M pour régénérer les fonctions conductrices protoniques (acide sulfonique). Ce traitement a été réalisé à température ambiante, pour éviter de décomposer d'éventuelles traces de solvant résiduelles (le DMF et la DMAc sont connus pour se dégrader, en présence d'acide, en diméthylammonium hydrogène sulfate). Ce traitement a également pour effet d'éliminer toutes traces de solvant de mise en œuvre.

Les conductivités des films (σ_2) à 90 °C mis en œuvre à partir d’une solution de polymère dans la NMP sont similaires à celles obtenues pour les films faits à partir d’une solution dans la DMAc (Figure 33). Les valeurs de conductivités obtenues pour le copolymère 12/6 sont à considérer avec circonspection étant donné les valeurs excessives des gonflements obtenus pour ces membranes.

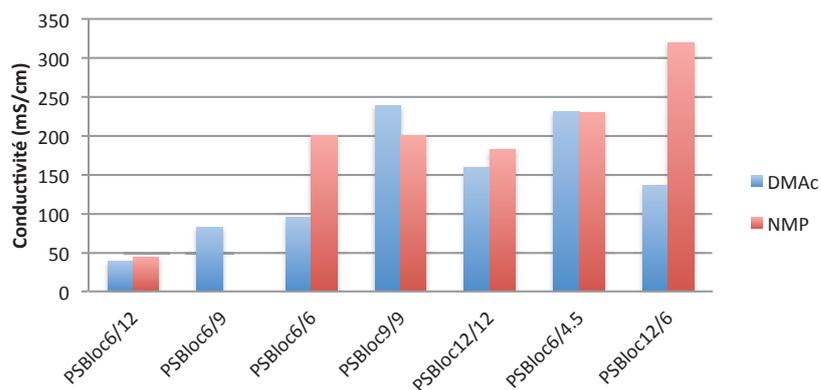


Figure 33. Influence de la nature du solvant de mise en œuvre sur la conductivité des membranes mesurée à 90°C et 95%RH. DMAc (gauche) et NMP (droite)

3.2.3.1 Caractérisation morphologique des membranes

La morphologie des membranes élaborées à partir de ces copolymères à blocs a été étudiée par SANS (Figure 34). Les analyses ont été réalisées sur des échantillons immergés dans l’eau.

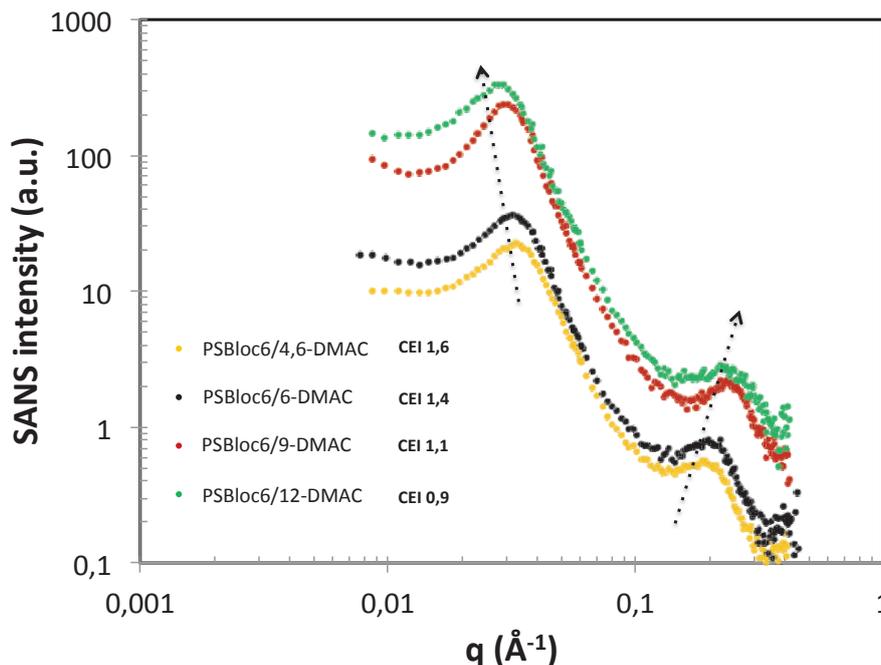


Figure 34. Spectres SANS de trois polyaryléthers à bloc mis en œuvre dans la DMAc, représentés en log-log en fonction du vecteur de diffusion q . Le bruit de fond incohérent a été soustrait. Les lignes pointillées indiquent les lois de Porod en q^{-4} .

L'aspect des spectres de diffusion obtenus est fondamentalement différent de celui observé précédemment pour les membranes réalisées à partir des polymères « statistiques ». La présence de deux maxima de diffusion bien définis indique une organisation multiphasique complexe du polymère à deux échelles.

Un premier pic apparaît pour des vecteurs de diffusion de l'ordre de $0,2 \text{ \AA}^{-1}$. Des analyses conjointes de SAXS ont permis de montrer que la position et l'intensité de ce pic varient avec le taux d'hydratation. Par ailleurs, ce pic disparaît totalement après un échange avec un sel de sodium. Ces analyses suggèrent que ce pic est lié à l'existence d'une séparation de phase hydrophobe /hydrophile et correspond à un pic ionomère. La position de ce pic est cohérente avec les pics ionomères de membranes réalisées à partir de polyaryléthers cétones sulfonées obtenues par post-sulfonation [34].

Par ailleurs, un second pic est présent pour des vecteurs de diffusion de l'ordre de $0,003\text{\AA}^{-1}$. La position de ce pic reste identique malgré des taux d'hydratation différents et ne disparaît pas après un échange avec des sels de césium. Par ailleurs, les analyses DSC ont confirmé la structure parfaitement amorphe de ces matériaux (contrairement aux PEEK sulfonés obtenus par post-modification qui peuvent comporter des restes de structures semi-cristallines). En conséquence, la présence de ce pic peut être attribuée à une corrélation entre les blocs non ioniques du polymère..

Sur la Figure 34 sont représentés les analyses des membranes élaborées à partir de polymères pour lesquels la longueur du bloc hydrophile a été fixée à 6 000g/mol et pour lesquels la longueur des blocs hydrophobes varie de 4 500g/mol à 12 000g/mol. L'augmentation de la longueur du bloc hydrophobe se traduit par un shift du pic ionique vers les grands angles et un petit shift du pic correspondant à une organisation à blocs vers les petits angles. Ce résultat est cohérent avec l'augmentation de la taille des blocs et une meilleure structuration du matériau (domaines ioniques mieux définis – blocs mieux organisés). De façon non surprenante, une augmentation de la longueur des blocs se traduit par une meilleure structuration des membranes, caractérisé par la présence de pics plus fins (pour le copolymère PSBloc12/12).

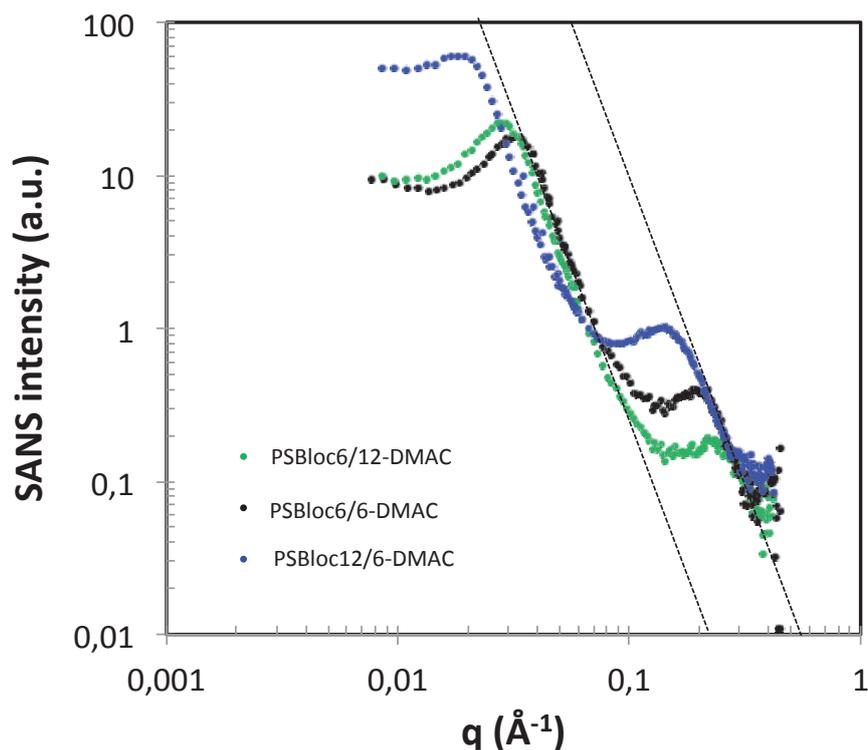


Figure 35. Spectres SANS de trois polyaryléthers mises en œuvre dans la DMAc, représentés en log-log en fonction du vecteur de diffusion q . Le bruit de fond incohérent a été soustrait. Les lignes pointillées indiquent les lois de Porod en q^{-4} .

Si l'on considère la membrane élaborée à partir du polymère de CEI 1,9 meqH⁺/g ayant un bloc hydrophile de 12 000 g/mol et un bloc hydrophobe de 6 000g/mol, le spectre SANS (Figure 35) présente deux interfaces bien définies caractérisées par deux lois de Porod. Par rapport aux spectres précédents, on observe un shift des deux maxima vers les petits angles. Cette observation peut s'expliquer d'une part par une meilleure organisation de la structuration à blocs et d'autre part par une augmentation de la taille des domaines ioniques (la distance de corrélation moyenne entre les objets diffusants à l'échelle considérée (la distance de Bragg) est reliée à la position Q_{\max} du pic par la relation $d=2\pi/Q_{\max}$).

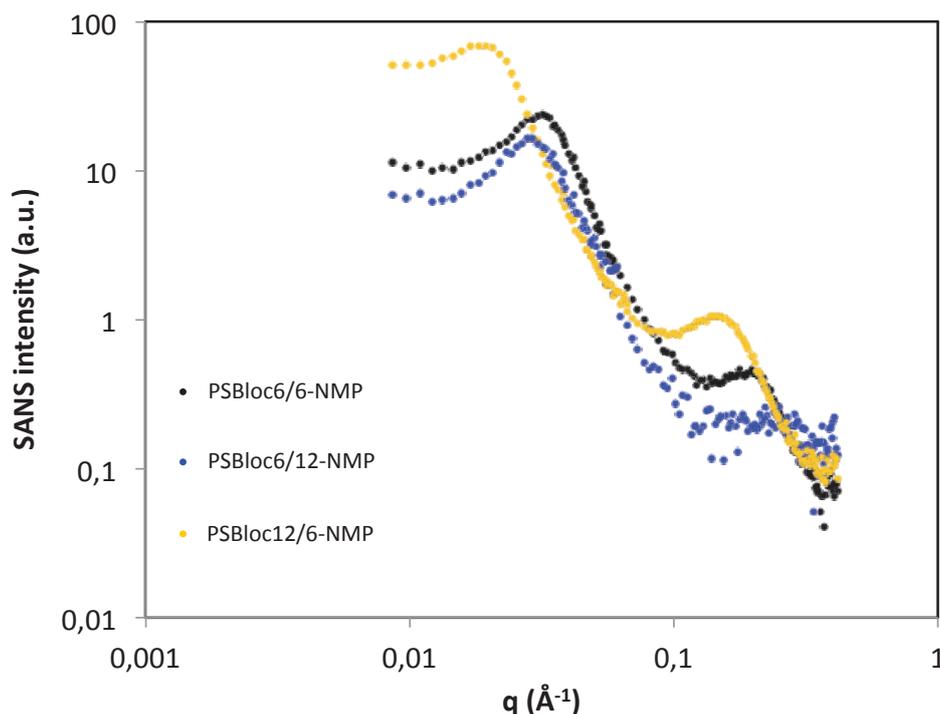


Figure 36. Spectre SANS de trois polyaryléthers mis en œuvre dans la NMP

Comme il a été décrit précédemment, il est reconnu que la morphologie finale des membranes ionomères dépend non seulement de la structure du polymère considéré, mais également de la nature du solvant de mise en œuvre [25, 29].

Les analyses SANS de films mis en œuvre à partir de solutions dans la NMP sont reportées Figure 36. Il apparaît clairement que les spectres sont identiques (forme et position des pics caractéristiques) à ceux obtenus précédemment pour des membranes mises en œuvre dans la DMAc (Figure 35). Ces résultats suggèrent une structuration morphologique similaire dans ces deux cas et semblent cohérents avec les propriétés macroscopiques analogues observées (gonflement, conductivité) des différents films réalisés à partir de ces polymères. Il est probable que les deux solvants sélectionnés (NMP et DMAc) soient de bons solvants pour les deux types de séquences (hydrophiles et hydrophobes) présents dans les structures polyaryléthers à blocs étudiées [25].

3.3 Polyaryléthers phosphonés

3.3.1 Synthèse et caractérisation physico-chimique des polymères

Dans le cadre de ce travail, la synthèse de polymères conducteurs protoniques portant des fonctions acides phosphoniques a été envisagée par polycondensation directe de précurseurs comportant des fonctions ester phosphonates (BPCP et BisAP) puis régénération des fonctions acides phosphoniques après hydrolyse acide (Figure 37).

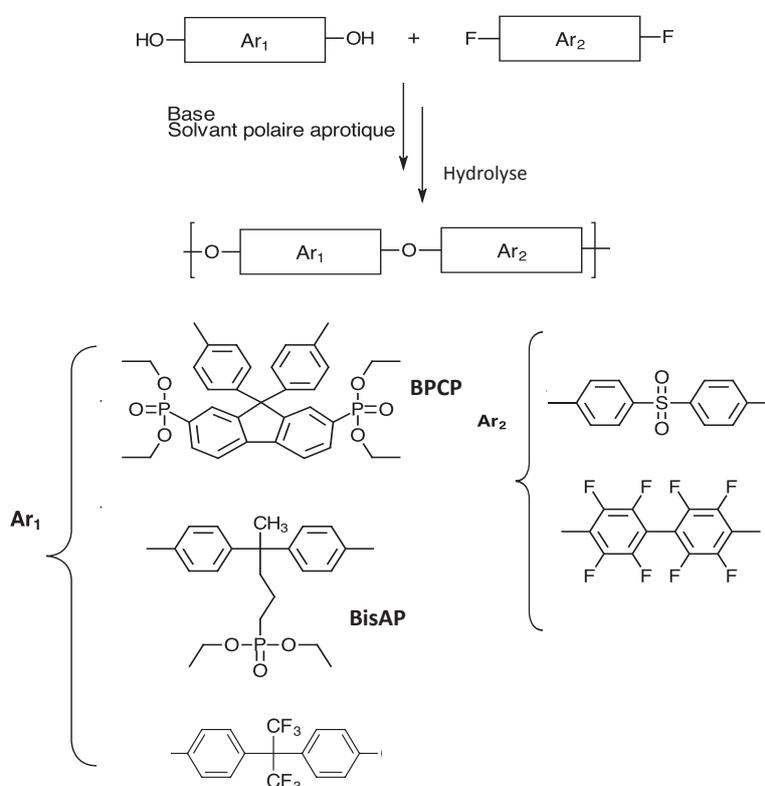


Figure 37. Schéma de synthèse des polymères phosphonés "statistiques"

Dans chaque cas, les conditions expérimentales permettant d'obtenir des polymères de haute masse molaire ont tout d'abord été mises au point. La réactivité du bisphénol BPCP s'est avérée relativement faible vis à vis de la réaction de substitution nucléophile aromatique impliquée dans cette polycondensation. En présence de difluorodiphénylsulfone, seuls des oligomères de faibles masses molaires ont pu être isolés,

quelle que soit la nature de la base (K_2CO_3 , Cs_2CO_3) ou la température de polymérisation (de $80^\circ C$ à $160^\circ C$). En revanche, sa copolymérisation avec le décafluorobiphényl, monomère plus réactif, a permis la synthèse de polymères de masses molaires plus élevées. Une série de structures comportant des proportions de monomère ester phosphonate variant de 0 à 100% ont ainsi été synthétisées (Figure 38). Ces polymérisations ont été réalisées à température modérée dans la DMAc.

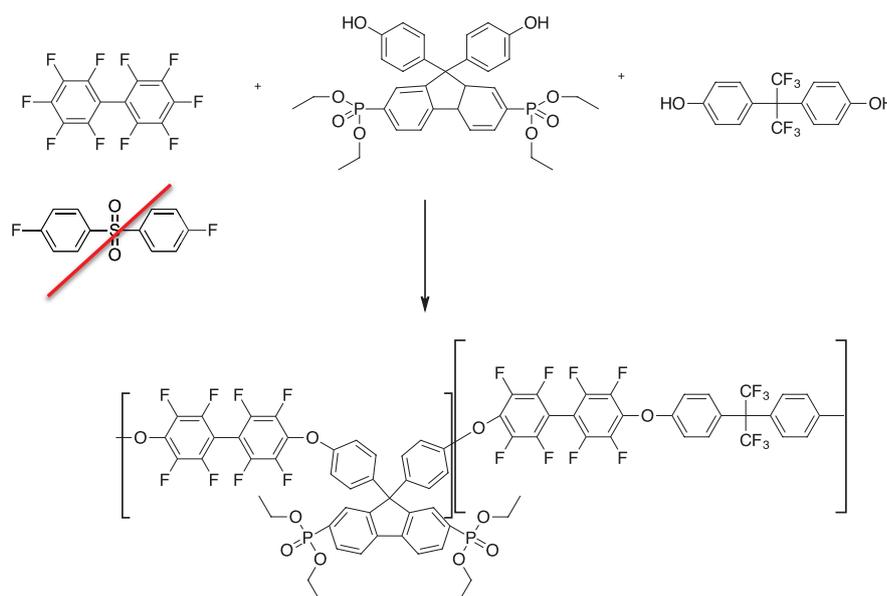


Figure 38. Synthèse d'un polymère phosphoné à partir de la BPCP et du décafluorobiphényl

Les polymères obtenus sous leur forme esters phosphonates sont notés CARDOX (x représentant la proportion de monomère fonctionnel). La structure de ces polymères a été caractérisée par RMN du fluor (Figure 39).

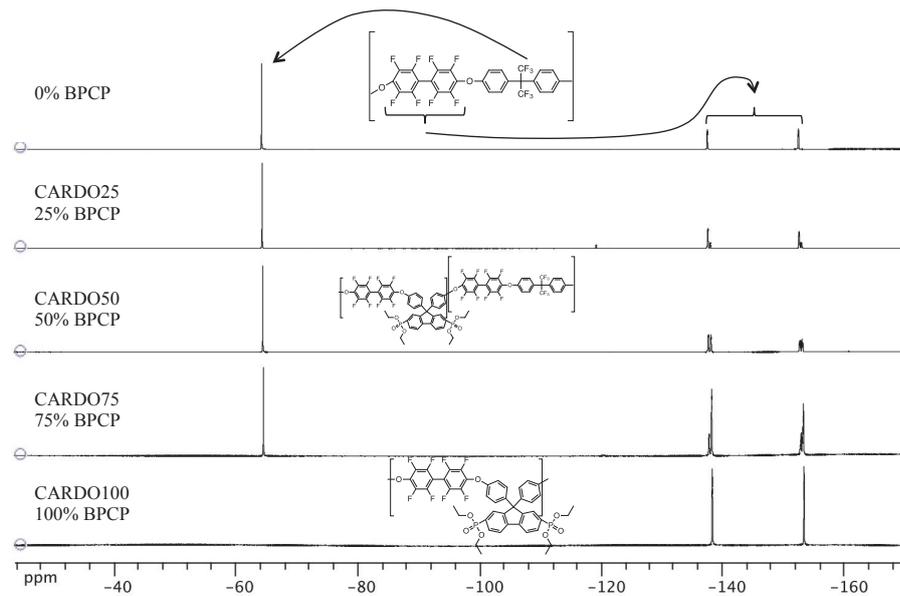


Figure 39. Spectre RMN ^{19}F ($\text{dms}\text{-d}_6$, 300 MHz) des polymères synthétisés à partir de la BPCP et Bis6F

L'extrême sensibilité de cette technique permet de différencier les signaux des atomes de fluor présents dans les enchaînements de type décafluorobiphényl/bisphénol 6F ou décafluorobiphényl/BPCP (voir zoom (Figure 40)).

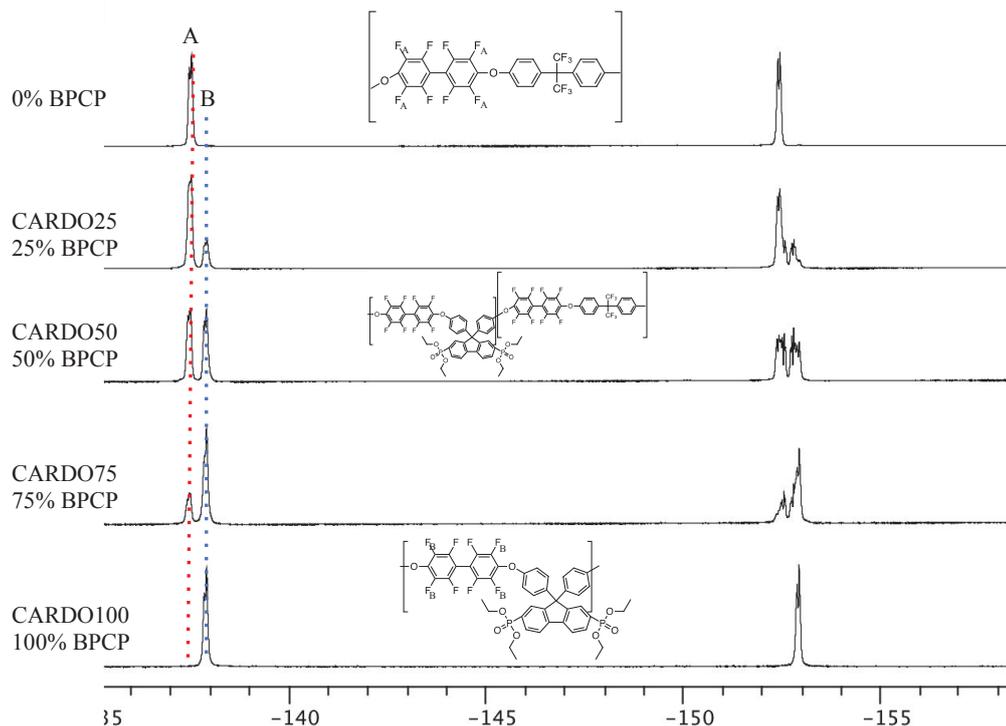


Figure 40. Spectre RMN ^{19}F ($\text{dms}\text{-d}^6$, 300 MHz) des polymères synthésés à partir de la BPCP et Bis6F

La proportion de monomère fonctionnel effectivement incorporé dans le polymère final

peut être simplement déterminé par : $x_{exp}(\%) = \frac{\int B}{\int A + \int B} \times 100$

Avec $\int A$ correspondant à l'intégrale d'un pic caractéristique d'un enchaînement décafluorobiphényl/ bisphénol6F

$\int B$ correspondant à l'intégrale d'un pic caractéristique d'un enchaînement décafluorobiphényl/ cardophosphonée.

Les proportions de BPCP effectivement incorporées dans le polymère (23%, 48% et 73% respectivement pour CARDO25, CARDO50 et CARDO75) sont en bon accord avec les taux théoriques.

Par ailleurs, la structure des polymères a été également confirmée par RMN du proton (Figure 41).

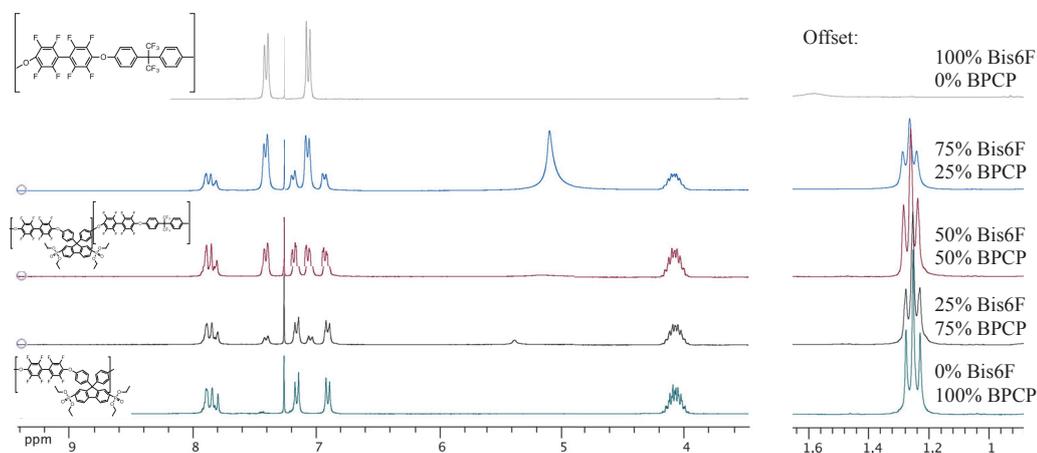


Figure 41. Spectre RMN ^1H ($\text{dms}\text{-d}^6$, 300 MHz) des polymères synthétisés à partir de la BPCP et Bis6F

La stabilité thermique des polymères synthétisés a été étudiée par ATG. Sur la Figure 42 sont représentés les thermogrammes des polymères contenant des fonctions esters phosphonates et de leurs homologues non fonctionnels (polymères dont les synthèses ont été réalisées dans une étude préliminaire).

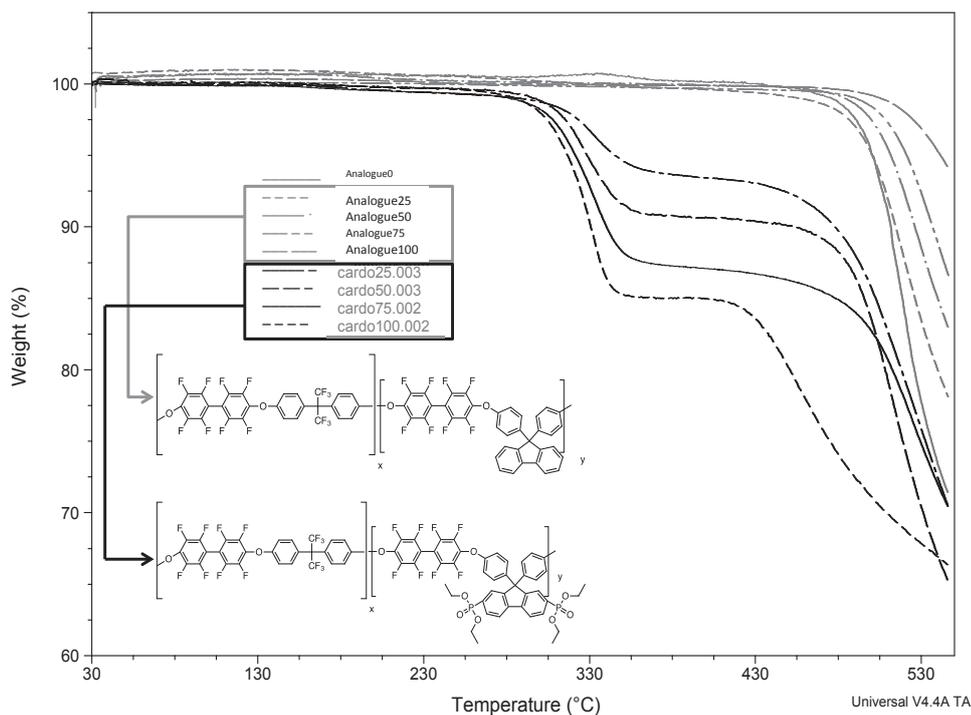


Figure 42. Thermogramme de la série de polymères CARDOX et de ses analogues non phosphonés

Les thermogrammes réalisés sous azote mettent en évidence la stabilité thermique élevée de ces polymères. Une première perte de masse apparaît à partir de 250°C. Ce type de comportement a déjà été décrit par différents auteurs [36, 37] et peut être attribué à la décomposition thermique des groupements éthyl des ester phosphonates en acide phosphonique et éthylène, ainsi qu'à la formation consécutive d'anhydrides phosphoniques à partir de deux acides phosphoniques. Une seconde dégradation (attribuée à la coupure de la liaison carbone-phosphore) est observée à plus haute température (>380°C). Les thermogrammes des polymères non fonctionnels permettent de montrer que le squelette macromoléculaire, lui, ne se dégrade qu'à très hautes températures (> 500°C).

Les températures de transition vitreuse de ces matériaux ont été déterminées par DSC (Figure 43).

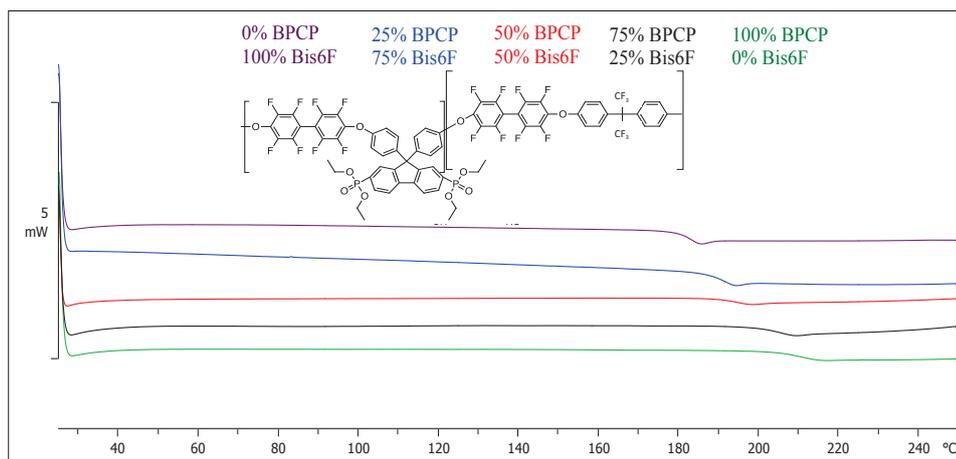


Figure 43. Analyse DSC de polymères contenant différents taux de monomère cardo ester phosphonate

L'incorporation de monomère ester phosphonate (25-100%) dans la structure macromoléculaire se traduit par une légère augmentation de la température de transition vitreuse (de 190°C à 210°C). Il est probable que cette évolution résulte de deux effets antagonistes: d'une part un effet plastifiant (donc baisse de T_g) dû à l'incorporation de chaînes courtes esters phosphonates latérales, et d'autre part une augmentation de la T_g imputable à une rigidification de la structure macromoléculaire de part l'introduction de motifs de type "cardo". Les valeurs de T_g des copolymères "cardo 25-100" tendent à confirmer cette hypothèse ($T_g=203,220, 240,248$ respectivement pour "cardo25, 50, 75 et 100").

La régénération des fonctions acides phosphoniques est effectuée par un traitement en milieu acide (reflux dans HCl 37%) (Figure 44).

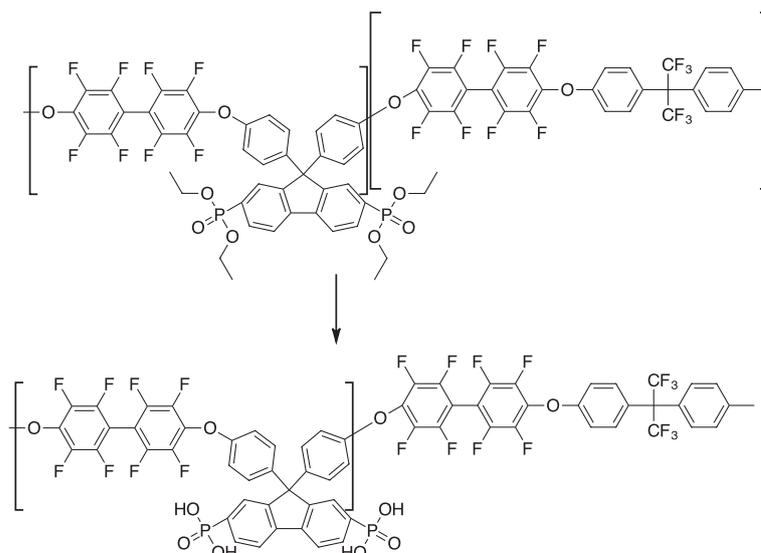


Figure 44. Régénération des fonctions acides phosphoniques des polyaryléthers par traitement avec HCl

Il est possible de suivre cette hydrolyse par RMN du phosphore (Figure 45).

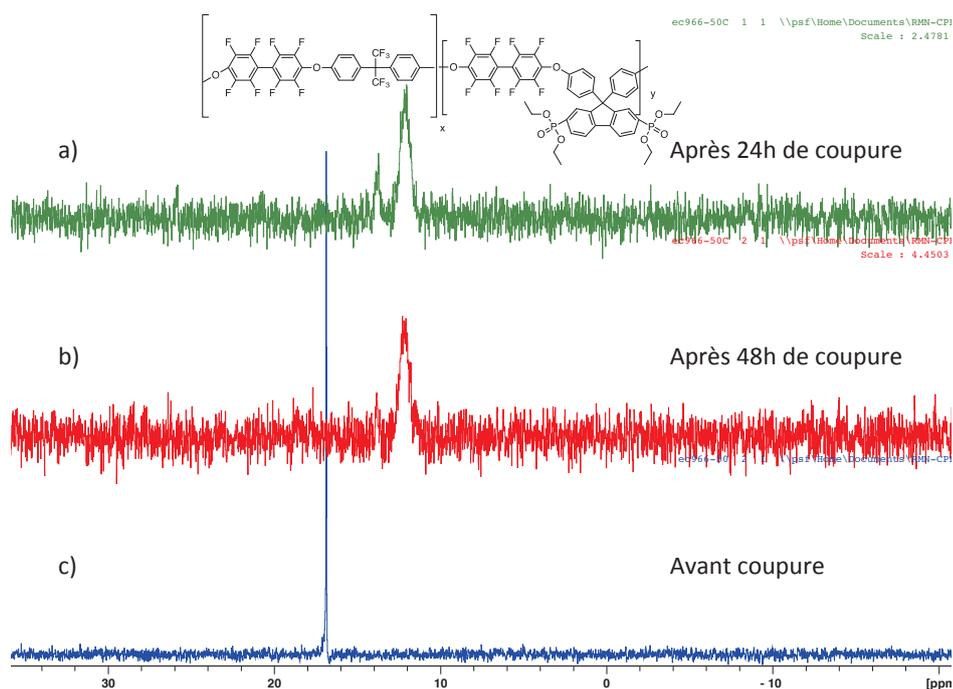


Figure 45. Spectre RMN (DMSO-d^6) du polymère phosphoné après 24 h de coupure (a), après 48 h (b) et le polymère de départ (c)

Toutefois, la modification de la structure macromoléculaire entraîne une modification importante de la solubilité des polymères (ce qui explique le rapport signal sur bruit

important des spectres enregistré après 24h et 48h de coupure). On notera par ailleurs que ces polymères ne peuvent être mis en forme par coulée-évaporation sous forme acide du fait de leur faible solubilité dans les solvants classiques. En conséquence, les polymères sont mis en œuvre sous forme de membranes par coulée-évaporation des polymères sous forme ester phosphonate et la réaction d'hydrolyse est réalisée en traitant directement les films en milieu acide.

La réactivité du monomère BisAP est totalement différente. De façon surprenante, sa copolymérisation avec le décafluorobiphényl conduit systématiquement à des gels, même pour des températures de polymérisation modérées (80°C). En revanche, des polymères de masses molaires élevées ont pu être synthétisés par polycondensation avec le difluorodiphénylsulfone (Figure 46).

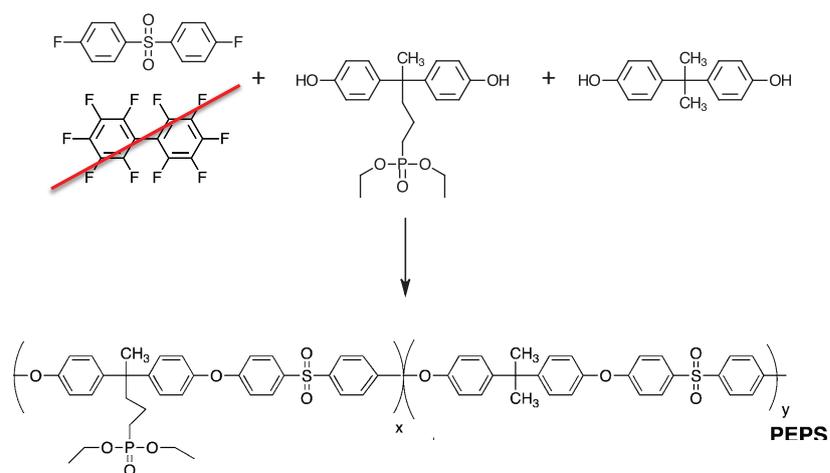


Figure 46. Synthèse d'un polymère phosphoné à partir de BisAP et la difluoro diphénylsulfone

Les polymères obtenus (PEPS) nécessitent également une hydrolyse acide pour régénérer ses fonctions acides phosphoniques (PAPS) (Figure 47).

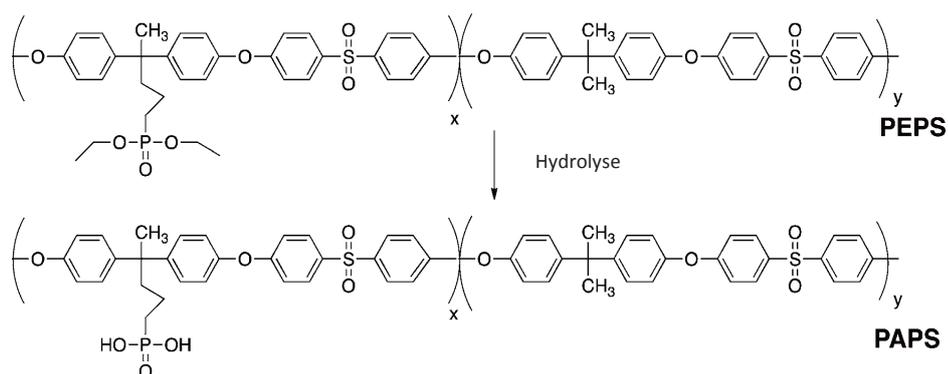


Figure 47. Hydrolyse acide du PEPS

Ces polymères, précédemment développés dans notre laboratoire sont solubles dans les solvants organiques classiques sous leur forme ester phosphonate et acide phosphonique.

Leur structure est caractérisée par RMN du proton (Figure 48).

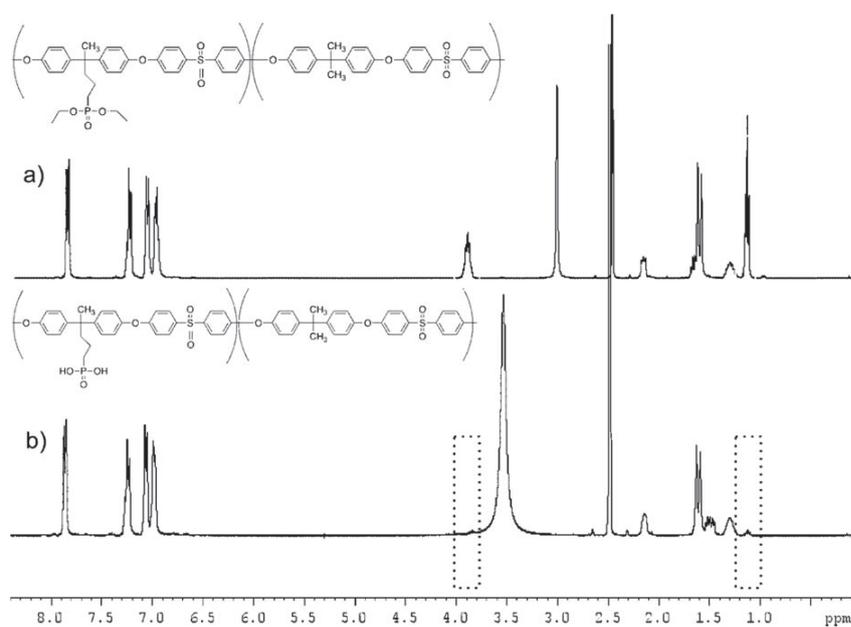


Figure 48. Spectre RMN (DMSO-d⁶) du proton du PEPS (a) et PAPS (b)

3.3.2 Elaboration et caractérisation de membranes conductrices protoniques

3.3.2.1 Gonflement et conductivité

Dans ce travail, les différents polymères ont été mis en œuvre sous forme de film par coulée-évaporation sous leur forme ester phosphonate. Après régénération des fonctions acides phosphoniques, le gonflement à l'eau de ces films a été évalué. Les résultats sont reportés dans le Tableau 7.

La présence d'une chaîne alkyle qui éloigne les fonctions acides phosphoniques de la chaîne macromoléculaire principale semble favoriser un gonflement plus important des films (notamment pour PAPS2-CEI=1,8 meqH⁺/g).

Polyaryléther sulfones						
CARDOX						
Ref.	CEI* (Th)	Fonction conductrice protonique	SW (%)		λ	
			70°C	90°C	70°C	90°C
CARDO50H	1,4	PO(OH) ₂	8,3	8,1	3	3
CARDO75H	2	PO(OH) ₂	10,4	13,5	3	4
CARDO100H	2,5	PO(OH) ₂	17,8	16,9	4	4
PAPS						
Ref.	CEI* (Th)	Fonction conductrice protonique	SW (%)		λ	
			70°C	90°C	70°C	90°C
PAPS1H	1,6	PO(OH) ₂	ND	7	ND	2
PAPS2H	1,8	PO(OH) ₂	ND	44	ND	14
Polyaryléther sulfones sulfonées						
Ref.	CEI* (Th)	Fonction conductrice protonique	SW (%)		λ	
			70°C	90°C	70°C	90°C
PSBloc9/9H	1,4	SO ₃ H	43	43	17	17
PS1,6AH	1,6	SO ₃ H	40	41	14	14

* pour ces polymères, la CEI est calculée en considérant que seule une fonction OH du groupe acide phosphonique participe à la conduction protonique

Tableau 7. Etude du gonflement de membranes CARDOX et PAPS en fonction de leur CEI

Il apparaît clairement que les gonflements des polymères phosphonés et leurs λ sont nettement inférieurs aux valeurs mesurées dans les mêmes conditions pour leurs analogues sulfonés.

Par ailleurs, les conductivités protoniques à T (90°C) et 95%RH des membranes de CardoX et PAPS1 restent très faibles (<10 mS/cm). Il est probable que ces résultats soient liés au faible taux d'hydratation de ces matériaux et à leurs très faibles gonflements [35]. La conductivité de PAPS2 n'a malheureusement pas pu être mesurée car le processus de régénération des fonctions acides phosphoniques sur les films a conduit dans ce cas à une déformation importante des films (ils se recroquevillent et perdent leur planéarité).

3.3.2.2 Caractérisation morphologique des membranes

Les caractérisations morphologiques du PAPS1 par SANS et de son précurseur sous forme ester phosphonate sont représentées Figure 49.

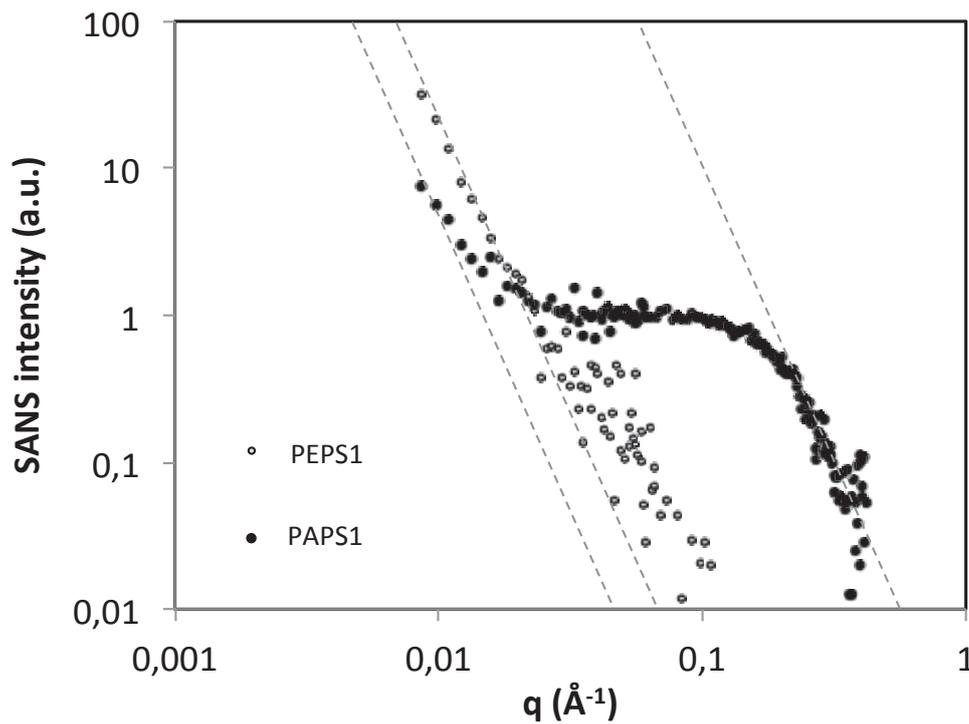


Figure 49. Spectre SANS des polymères PEPS1 et PAPS1 représentés en log-log en fonction du vecteur de diffusion q . Le bruit de fond incohérent a été soustrait. Les lignes pointillées indiquent les lois de Porod en q^{-4} .

Comme on pouvait s'y attendre, pour le polymère sous forme ester phosphonate, il n'y a pas de structuration à blocs, ni de domaine ionique (loi de porod). En revanche, pour le

polymère comportant des fonctions acides phosphoniques, on distingue une bosse très large. Une interprétation plausible consiste à considérer que ce matériau présente une structure peu organisée à l'échelle du nanomètre, avec l'existence d'une région interfaciale nette entre domaines. Ces observations sont en bon accord avec les propriétés macroscopiques (gonflement et conductivité très faibles) de ces matériaux.

3.4 Synthèse de copolymères polyaryléthers sulfonés / phosphonés

3.4.1 Synthèse et caractérisation physico-chimique des copolymères

Sur la base des résultats décrits précédemment la synthèse de copolymères comportant à la fois des fonctions acides sulfoniques et acides phosphoniques a été envisagée. La stratégie retenue consiste à réaliser une synthèse en deux étapes (one pot/two steps) (Figure 50).

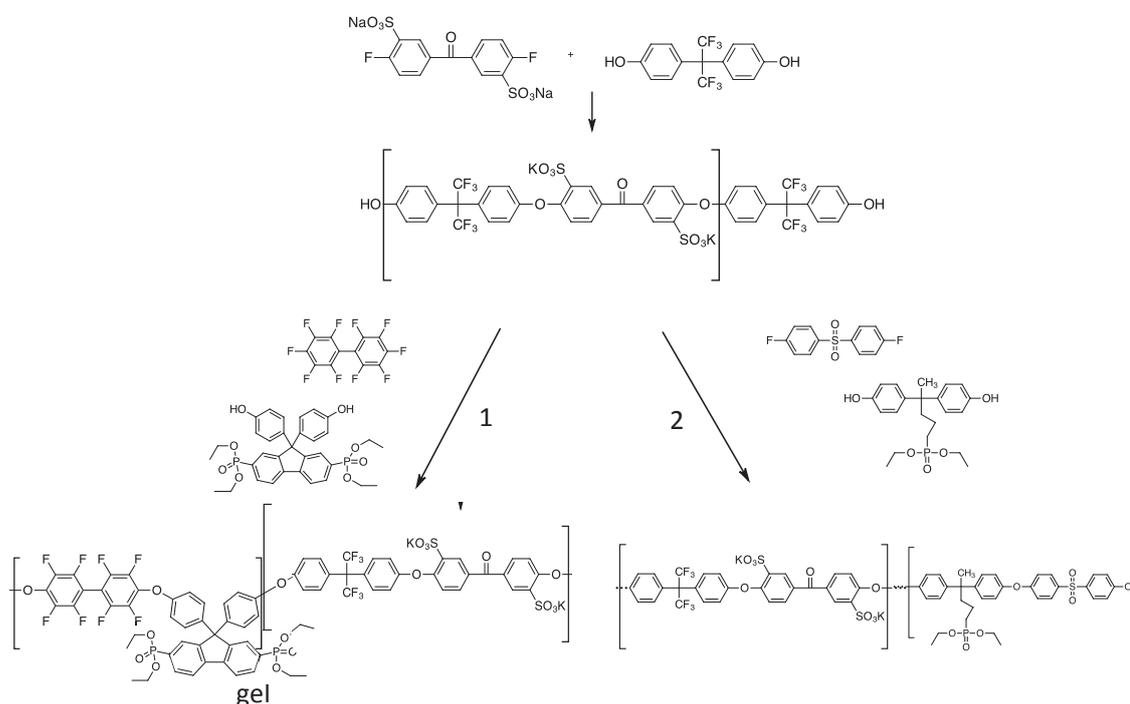


Figure 50. Schéma de la stratégie de synthèse d'un polymère sulfoné / phosphoné

Comme pour la synthèse de polyaryléthers sulfonés à blocs, la première étape permet de former des oligomères sulfonés téléchéliques. Cette première partie de la polymérisation est

réalisée à haute température. La polycondensation est alors poursuivie par la synthèse du second bloc, à plus basse température (80-100°C), avec dans ce cas l'introduction du monomère portant les fonctions esters phosphonates. Selon la nature des monomères esters phosphonates impliqués, deux types de copolymères ont été étudiés (voies 1 et 2).

Quelles que soient les conditions expérimentales, l'incorporation du précurseur cardo phosphoné conduit à la gélification du milieu réactionnel et la caractérisation des matériaux obtenus n'est pas possible par les techniques classiques (RMN en solution). Bien que des analyses RMN du solide (^{31}P) aient permis de prouver que le monomère phosphoné avait bien été incorporé lors de la polymérisation (présence d'un pic à 17,9 ppm - voir spectre en Annexe 10), il n'a pas été possible de comprendre l'origine du phénomène de gélification car les spectres RMN solide du proton et fluor sont difficilement interprétables.

En revanche, des copolymères comportant le précurseur bisphénol A phosphoné ont pu être synthétisés avec succès. Comme décrit précédemment pour la synthèse de polyaryléthers à blocs, en faisant varier la longueur des blocs sulfonés et phosphonés, 3 copolymères différents ont été synthétisés. Ils sont nommés respectivement Sulpho-6/6, Sulpho-12/12 et Sulpho12/6. Dans la mesure où les conductivités des polymères comportant exclusivement des fonctions acides phosphoniques étaient très faibles, nous avons décidé arbitrairement de tenir compte exclusivement du nombre de fonctions sulfoniques pour le calcul de la CEI des copolymères synthétisés. De fait, les trois copolymères ont respectivement des CEI visées de 1,4 ; 1,4 et 1,9.

Les polymères obtenus sont solubles dans les solvants polaires et leur structure a été caractérisée par RMN du proton (Figure 51).

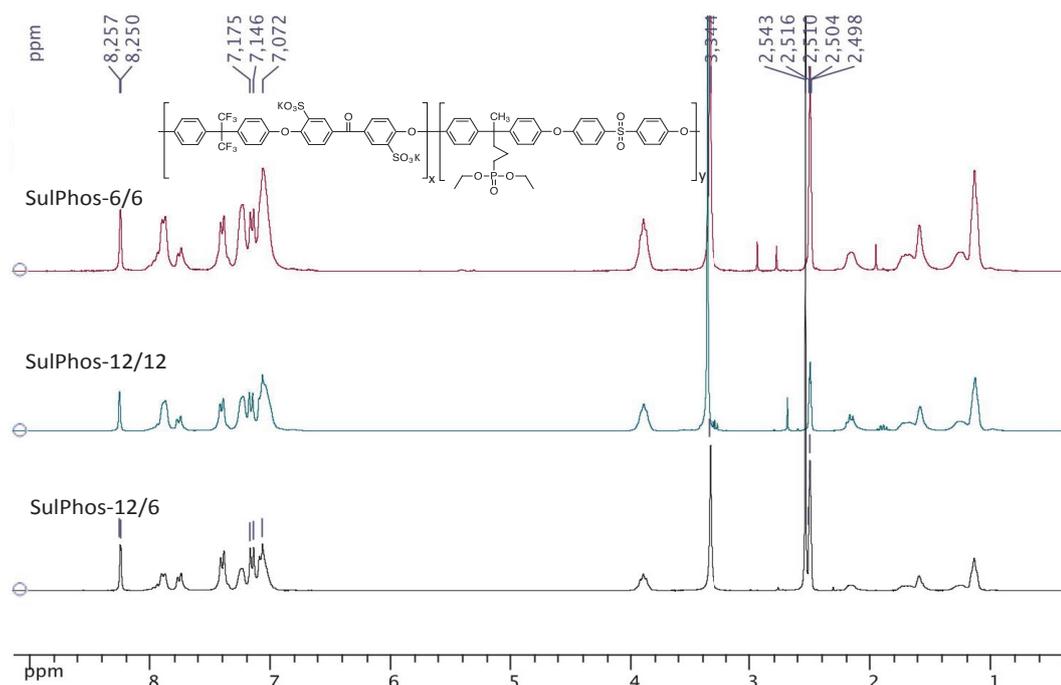


Figure 51. Spectre RMN (DMSO- d_6) du proton des polymères sulfones et phosphonés à blocs synthétisés

En fixant arbitrairement la valeur de l'intégrale du pic à 3,9 ppm à 200, la valeur de l'intégrale du pic à 8,2 ppm permet de calculer la proportion de précurseur sulfoné incorporé.

$$x (\%) = \frac{2 \int_{8,2 \text{ ppm}}}{\int_{3,9 \text{ ppm}} + 2 \int_{8,2 \text{ ppm}}} \times 100$$

Ref.	Structure		CEI* (Th)	x	y	$\int_{8.2 ppm}$	x	y	CEI (RMN)
	BS	BH							
SulPhos6/6	6000	6000	1,4	43	57	74	42	58	1,4
SulPhos12/12	12000	12000	1,4	43	57	74	42	58	1,4
SulPhos12/6	12000	6000	1,9	60	40	145	59	41	1,9

* calcul tenant compte exclusivement des fonctions sulfoniques

Tableau 8. Récapitulatif de la caractérisation des polyaryléthers sulfonés phosphonés à blocs synthétisés

Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les CEI théoriques escomptées. La stabilité thermique de ces copolymères a été étudiée. Les analyses ATG sont cohérentes avec les précédents résultats concernant d'une part les polyaryléthers phosphonés et d'autre part les polyaryléthers sulfonés (Figure 52).

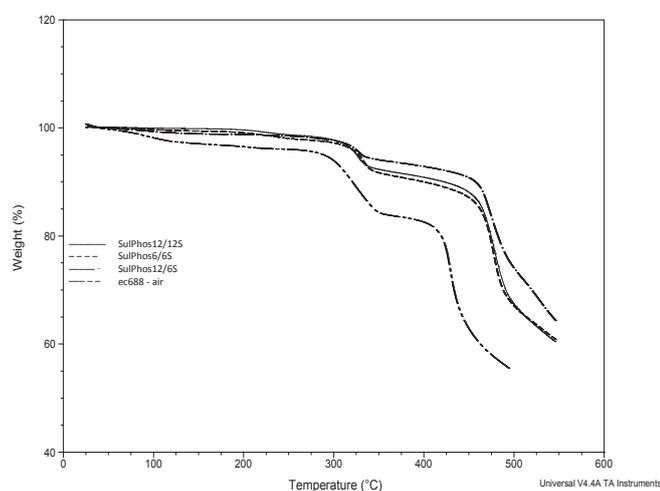


Figure 52. Analyse thermogravimétrique des polyaryléther sulfonés phosphonés synthétisés

Une première dégradation apparaît aux alentours de 300°C et est susceptible de correspondre à la déalkylation des fonctions esters phosphonates. La dégradation du

squelette macromoléculaire apparaît à plus hautes températures (vers 460 °C) et correspond aux températures de dégradation observées pour les polyaryléthers à blocs.

Les spectres DSC ne permettent pas de mettre en évidence une température de transition vitreuse de ces copolymères (Figure 53). Ceci est surprenant car la température de transition vitreuse du polymère formé par polycondensation exclusive de la difluorodiphénylsulfone et du bisphénol A phosphoné est de l'ordre de 98°C (donc visible dans la gamme de températures considérées) [38]. On peut supposer que la longueur des blocs phosphonés est trop faible (12000g/mol) ou que la technique n'est pas adaptée à l'étude de ces structures.

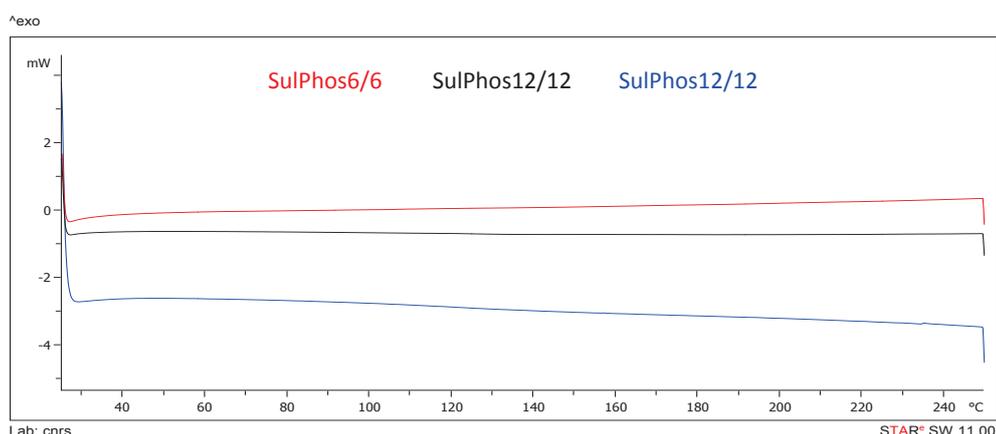


Figure 53. DSC des copolymères sulfonés phosphonés synthétisés, sous forme sel

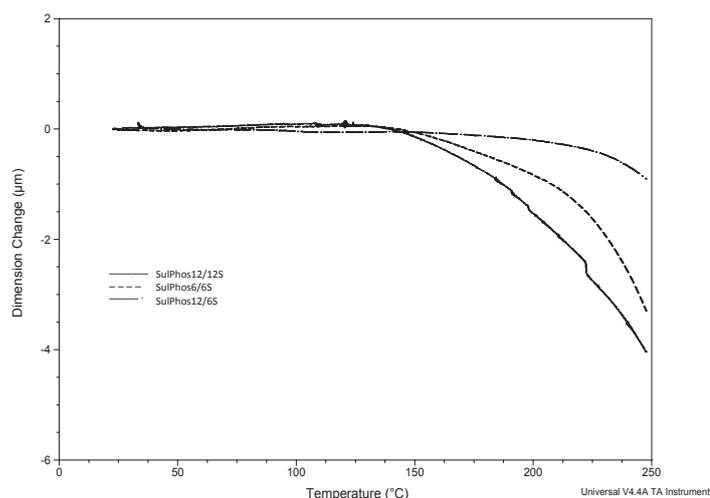


Figure 54. Analyse thermomécanique des polymères sulfonés phosphonés synthétisés sous forme sel

Des analyses TMA (Figure 53) montrent en revanche des transitions différentes pour les 3 copolymères. Le copolymère qui possède le bloc contenant des fonctions « ester phosphonate » le plus long (Sulphos 12/12) a la T_g la plus faible, probablement dû à l'effet plastifiant de ce bloc. Pour les deux autres copolymères, la longueur de ce bloc est fixée à 6000g/mol. Dans ce cas, plus le bloc sulfoné est long (Sulphos12/6), plus la température de transition vitreuse est élevée) (Figure 54).

3.4.2 Elaboration et caractérisation de membranes conductrices protoniques

Les trois copolymères sulfonés/phosphonés ont été mis en œuvre par coulée-évaporation à partir de solutions à 20% en poids dans la NMP, la régénération des fonctions conductrices protoniques se faisant directement par un traitement acide des membranes obtenues.

Selon les conditions d'acidification, les copolymères peuvent être isolés sous leur forme $\text{SO}_3\text{H} - \text{PO}(\text{OEt})_2$ ou $\text{SO}_3\text{H} - \text{PO}(\text{OH})_2$ (Figure 55). La régénération des fonctions acides sulfoniques est mise en évidence par RMN du phosphore (avec la disparition du pic caractéristique des groupes diesters phosphonates initialement présent à 31 ppm au profit de l'apparition d'un pic caractéristique des fonctions acides phosphoniques à 26,9 ppm)

ainsi que par RMN du proton, avec la disparition des pics à 3,9 ppm, correspondant aux protons des méthylènes portés par les groupes esters phosphonates (Figure 56).

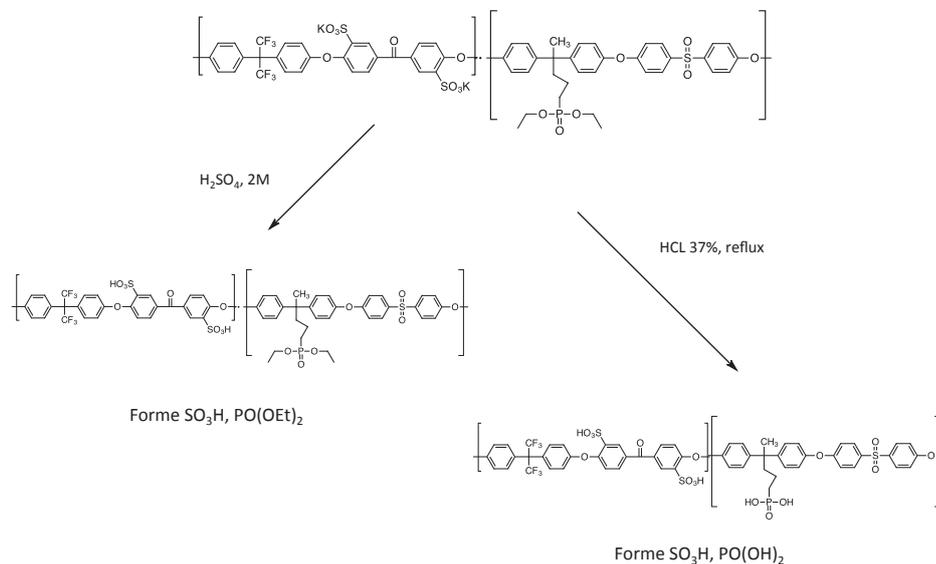


Figure 55. Schéma des différentes voies de régénération des fonctions acides dans le polymère sulfoné phosphoné

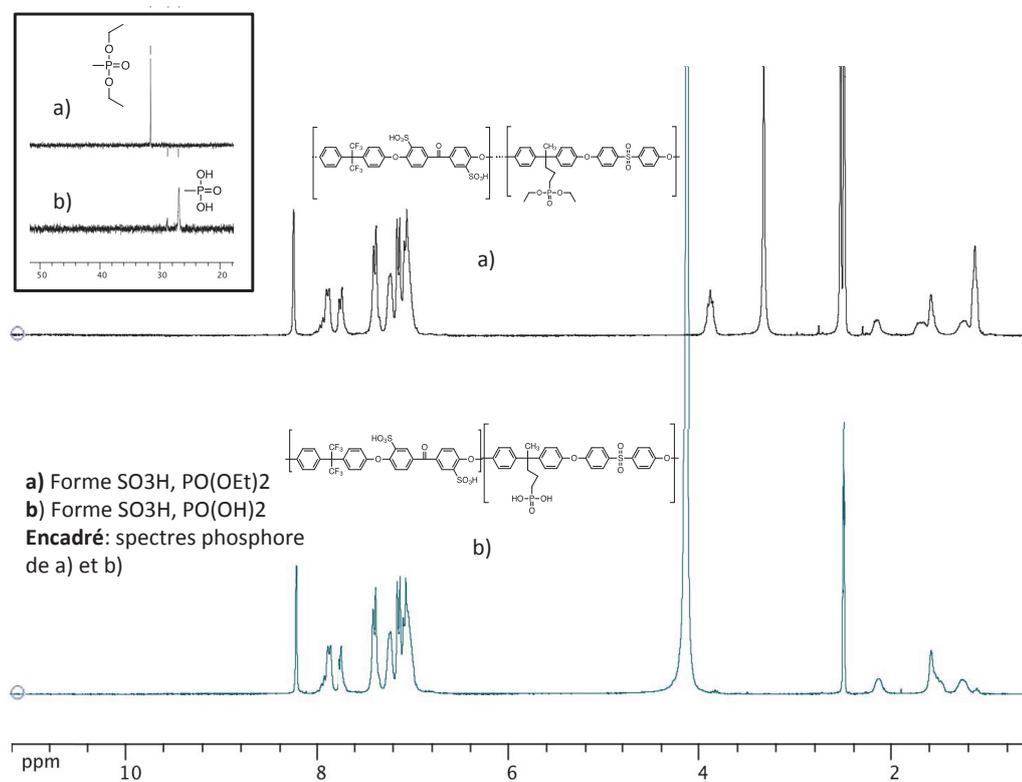
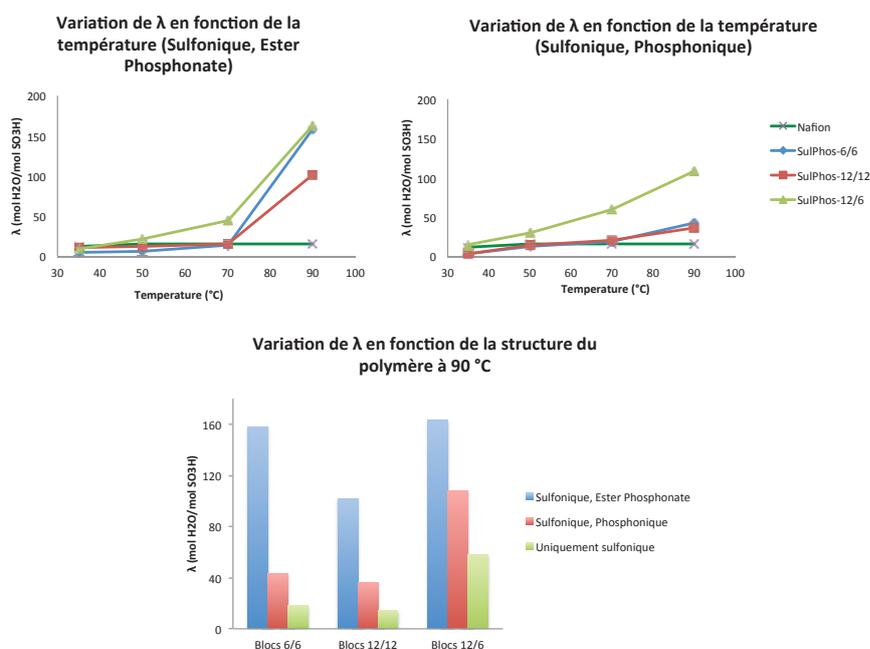


Figure 56. Spectre RMN ^1H (dms0-d $_6$, 300 MHz) des polymères sulfonés phosphonés sous forme SO_3H - $\text{PO}(\text{OEt})_2$ et SO_3H - $\text{PO}(\text{OH})_2$

Ref.	CEI (Th)	Etat des fonctions	σ ($mS.cm^{-1}$)	SW (%)				λ			
				35°C	50°C	70°C	90°C	35°C	50°C	70°C	90°C
Nafion	0,9	-	183	19	26	26	26	12	16	16	16
SulPhos6/6	1,4	SO ₃ H- PO(OEt) ₂	90	13	19	35	400	5	8	14	159
		SO ₃ H- PO(OH) ₂	180	7	33	48	108	3	13	19	43
SulPhos12/12	1,4	SO ₃ H- PO(OEt) ₂	48	29	31	41	258	12	12	16	102
		SO ₃ H- PO(OH) ₂	78	8	34	50	91	3	13	20	36
SulPhos12/6	1,9	SO ₃ H- PO(OEt) ₂	189	25	60	128	469	7	18	37	137
		SO ₃ H- PO(OH) ₂	315	42	87	170	309	12	25	50	90

Tableau 9. Conductivités et gonflements des polymères à blocs sulfonés et phosphonés

Les deux copolymères de CEI 1,4 (Sulphos6/6 et Sulphos12/12) ont des gonflements modérés (<50%) pour des températures inférieures à 70°C mais ceux-ci deviennent excessifs (>100%) à plus haute température. Le copolymère de CEI 1,9 gonfle très fortement dès 50°C (Tableau 9).


Figure 57. Etude de la variation de λ en fonction de la température (haut) et la structure (bas)

Les copolymères sulfonés/phosphonés (quel que soit leur état d'acidification) ont des gonflements bien plus élevés que les structures macromoléculaires à blocs exclusivement sulfonées. Il est probable que cet effet soit imputable à la présence des chaînes alkyles latérales présentes sur le monomère phosphoné. Par ailleurs, les membranes de polymère sous forme acide sulfonique/ester phosphonate gonflent davantage que celles mises en œuvre à partir du polymère analogue sous forme acide sulfonique/acide phosphonique. On peut supposer que cette réduction du gonflement est causée par des interactions fortes entre les fonctions acides phosphoniques.

Les mesures de conductivités σ_1 réalisées avec un protocole de mesures comportant 3 mesures toutes les heures et en augmentant progressivement la température (50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C) conduisent à des valeurs peu cohérentes. Il est probable que ces valeurs soient peu représentatives de la conductivité de ces matériaux étant donné qu'en fin d'analyses, les échantillons présentent des variations dimensionnelles démesurées. Les valeurs de conductivité reportées dans le tableau correspondent à une moyenne de 7 mesures successives (toutes les 15 minutes) stables enregistrées à 90°C et 95%RH. Les conductivités des membranes ont été mesurées pour les deux états d'acidification des polymères (acide sulfonique/ester phosphonate et acide sulfonique/acide phosphonique). Les résultats obtenus sont reportés dans la Figure 58 et comparés aux conductivités des polyaryléthers sulfonés à blocs analogues).

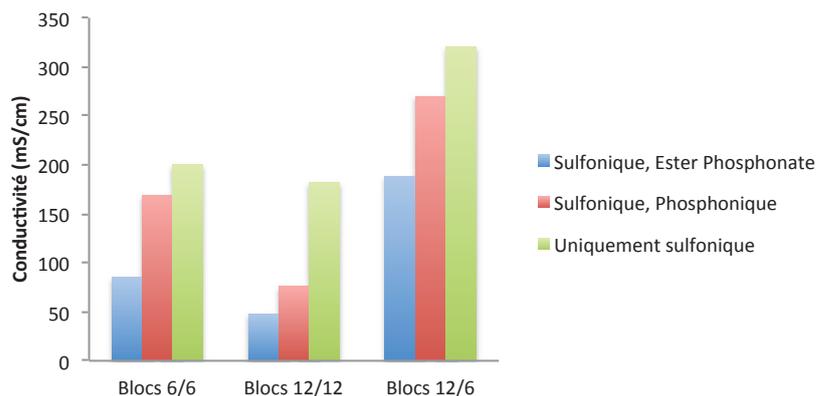


Figure 58. Influence de l'état d'acidification des polymères sulfones phosphonés sur leur conductivité à 90°C

Les résultats obtenus montrent une tendance similaire pour les trois copolymères (6/6, 12/12 et 12/6) étudiés : les polyaryléthers à blocs sulfonés ont les conductivités les plus élevées comparativement à celles des copolymères sulfonés/phosphonés. Il est fort probable que ce résultat soit lié aux gonflements excessifs décrits précédemment (on peut penser que les fonctions conductrices protoniques sont alors « diluées » dans la matière).

3.4.2.1 Caractérisation morphologique des membranes

La morphologie des membranes préparées à partir des copolymères sulfonés/phosphonés a été caractérisée par SANS. Pour chaque type de structure, des analyses des formes acide sulfonique/ester phosphonate ($\text{SO}_3\text{H}/\text{PO}(\text{OEt})_2$) et acide sulfonique/ acide phosphonique ($\text{SO}_3\text{H}/\text{PO}(\text{OH})_2$) ont été systématiquement faites, dans leur état hydraté (après immersion dans l'eau) (Figure 59).

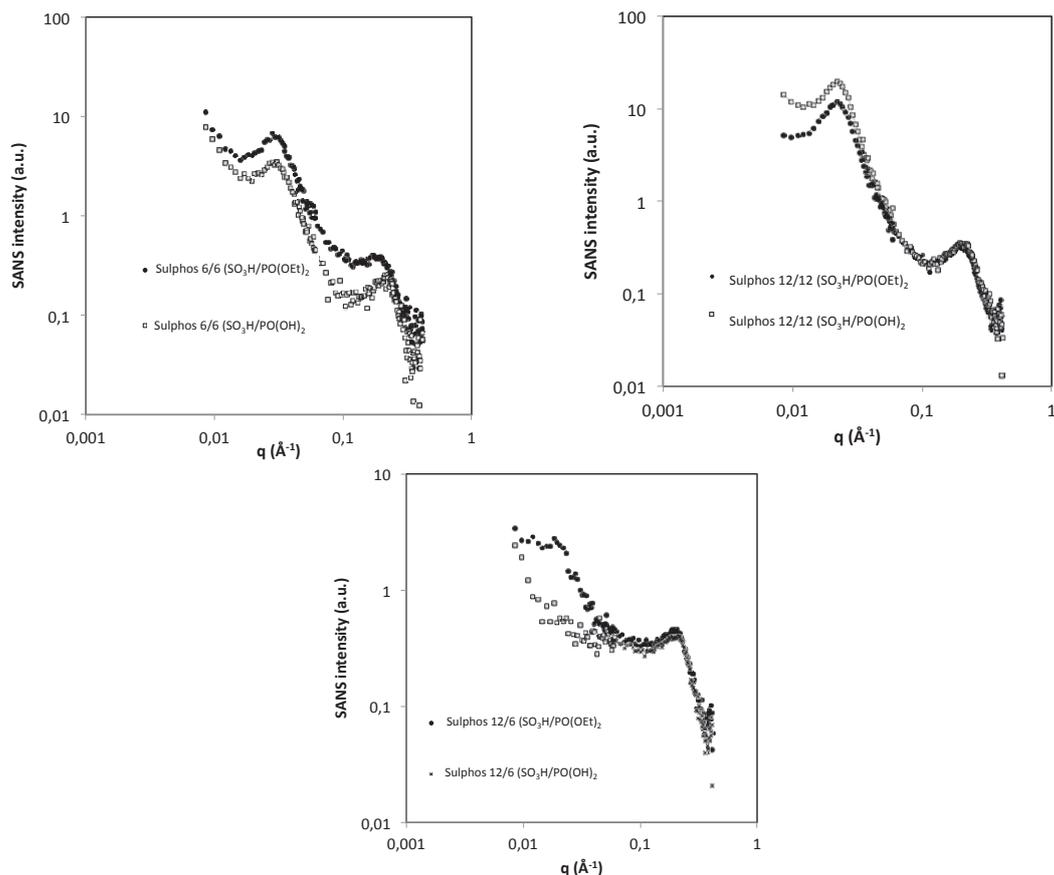


Figure 59. Spectres SANS de copolymères sulfoniques/phosphoniques (data soustraites de l'incohérent).

- a) Sulphos6/6 ($\text{SO}_3\text{H}/\text{PO}(\text{OEt})_2$), Sulphos6/6($\text{SO}_3\text{H}/\text{PO}(\text{OH})_2$) b) Sulphos12/12 ($\text{SO}_3\text{H}/\text{PO}(\text{OEt})_2$), Sulphos12/12($\text{SO}_3\text{H}/\text{PO}(\text{OH})_2$) c) Sulphos12/6($\text{SO}_3\text{H}/\text{PO}(\text{OEt})_2$), Sulphos12/6($\text{SO}_3\text{H}/\text{PO}(\text{OH})_2$)

Les spectres des copolymères 6000/6000 et 12000/12000 sont similaires à ceux des polyaryléthers sulfonés, avec la présence de 2 pics de corrélation (précédemment identifiés comme étant le pic ionomère et un pic relatif à la structuration à bloc de la matrice). On notera que les pics sont plus fins et mieux définis dans le cas du copolymère 12000/12000, ce qui est logique puisque les blocs étant plus longs, ils sont susceptibles d'induire une meilleure structuration du matériau. Pour ces deux structures, la régénération des fonctions acides phosphoniques ne semble pas avoir un impact significatif sur la morphologie des membranes (les spectres conservent une allure quasi-identique).

En revanche, le spectre du copolymère 12000/6000 est légèrement différent. Tout d'abord, sous forme acide sulfonique/ester phosphonate la structuration à blocs est moins nette que précédemment (bosse plus large aux petits vecteurs de diffusion). Par ailleurs, cette structuration disparaît quasi-totalement après régénération des fonctions acides phosphoniques. Ce résultat peut s'expliquer par la forte proportion de fonctions conductrices protoniques présentes dans ce polymère : l'ensemble de la chaîne macromoléculaire devient hydrophile.

4. Conclusion

Différents monomères fonctionnels ont préalablement été synthétisés par des synthèses multi-étapes : deux monomères sulfonés (SDFBP et TSDK) et 3 monomères comportant des groupes ester phosphonates (DFDPSP, cardoX, BisAP).

La polycondensation directe de ces précurseurs avec différents comonomères par substitution nucléophile aromatique a permis de synthétiser des polyaryléthers sulfonés « statistiques », des polyaryléthers sulfonés à blocs, des polyaryléthers phosphonés, et des copolymères séquencés sulfonés /phosphonés. Les propriétés physico-chimiques de ces polymères (structure par RMN, propriétés thermiques) ont été étudiées, puis des membranes conductrices protoniques ont été élaborées à partir de ces différentes structures macromoléculaires. Les propriétés de gonflement, conductivité protonique et la caractérisation morphologique de ces matériaux ont été étudiées.

Une série de polyaryléthers sulfonés « statistiques » (PEEK et PS) ayant une CEI de 1.3 ou 1.6 meqH⁺g⁻¹ a été préparée. Les membranes élaborées à partir de ces polymères (excepté celles du PS1.6B) ont des conductivités protoniques et des gonflements inférieurs à ceux du Nafion[®]. La membrane du polymère PS1.6B semble particulièrement intéressante,

puisqu'elle possède à la fois une conductivité nettement supérieure au Nafion[®] et un gonflement plus faible.

D'autre part, une série de polymères sulfonés « à blocs » a été préparée, afin d'établir des relations structure-propriétés. Les valeurs de conductivité des polymères à blocs sont, en général, supérieures à celles de leurs analogues « statistiques ».

Des polyaryléthers phosphonés ont par ailleurs été synthétisés. Des valeurs de conductivité très faibles (<10 mS/cm à 90°C et 95%RH) ont été mesurées pour les matériaux faits à partir de ces polymères. Ces résultats ont été attribués aux gonflements à l'eau particulièrement faibles de ces membranes.

Enfin, la synthèse de polymères à blocs sulfonés/phosphonés a été envisagée. Dans les conditions expérimentales utilisées, l'incorporation du monomère cardo phosphoné (BPCP) n'a pas permis d'isoler des polymères qui puissent être mis en œuvre ou caractérisés (gélification systématique du milieu réactionnel). En revanche, le monomère BisAP a un comportement différent et son incorporation en copolymérisation avec de la difluorodiphénylsulfone a permis de synthétiser des polymères solubles dans les solvants organiques classiques. La structure chimique des copolymères obtenus a été caractérisée par RMN. Après mise en œuvre sous forme de membranes fines, une hydrolyse acide des fonctions esters phosphonates a permis d'obtenir des structures macromoléculaires comportant des blocs sulfonés et des blocs contenant des fonctions acides phosphoniques. Là encore, la structure chimique des copolymères a été confirmée par RMN. Ce résultat est intéressant étant donné qu'à notre connaissance, il constitue le premier exemple de synthèse de poly(aryléther)s à blocs sulfoné / phosphoné, par copolymérisation directe de deux types de monomères fonctionnels. Les premières mesures de conductivité protoniques de membranes élaborées à partir de ces polymères restent difficilement interprétables. Une

étude de la morphologie de ces membranes a été engagée pour essayer de comprendre les résultats observés. Des observations préliminaires ont permis de mettre en évidence la structuration à blocs des copolymères sulfonés / phosphonés. Toutefois, une étude plus approfondie serait nécessaire (évolution de la structure en fonction du taux d'hydratation..) pour comprendre véritablement les paramètres clefs qui régissent les mécanismes de conduction protoniques dans ces matériaux bifonctionnels.

5. Références

1. Wang F., Chen T., Xu J., Sodium sulfonate-functionalized poly(ether ether ketone)s. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**. 199, 1421-1426.
2. Li N., Shin D. W., Hwang D. S., Lee Y. M., Guiver M. D., Polymer Electrolyte Membranes Derived from New Sulfone Monomers with Pendent Sulfonic Acid Groups. *Macromolecules*. **2010**. 43, 9810-9820.
3. Kalek M., Jezowska M., Stawinski J., Preparation of Arylphosphonates by Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling in the Presence of Acetate Additives: Synthetic and Mechanistic Studies. *Adv. Synth. Catal.* **2009**. 351, 3207-3216.
4. Kalek M., Stawinski J., Pd(0) Catalyzed Phosphorus-Carbon Bond Formation. Mechanistic and Synthetic Studies on the Role of the Palladium Sources and Anionic Additives. *Organometallics*. **2007**. 23, 5840-5847.
5. Gooben L. J., Defuli M. K., Practical Protocol for the Palladium-Catalyzed Synthesis of Arylphosphonates from Bromoarenes and Diethyl Phosphite. *Synlett*. **2005**. 3, 445-448.
6. Diaz A. M., Zolotukhin M. G., Fomine S., Salcedo R., Manero O., Cedillo G., Velasco V. M., Guzman M. T., Fritsch D., Khalizov A. F., A Novel, One-Pot Synthesis of Novel 3F, 5F and 8F Aromatic Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**. 28, 183-187.
7. McKenna C. E., Higa M. T., Chaung N. H., McKenna MC. *The facile dealkylation of dialkyl esters by bromotrimethylsilane. Tetrahedron Letters*. **1977**. 2, 155-158.
8. Salomon C. J., Breuer E. Efficient and selective dealkylation of phosphonate diisopropyl esters using Me₃SiBr. *Tetrahedron Letters*. **1995**. 36, 6759-6760.
9. Hendrick J. in "Step-Growth polymers for high performance materials". **1996**. 17, 276-291.
10. Gebel G., Diat O. Neutron and X-ray Scattering: Suitable Tools for Studying Ionomer Membranes. *Fuel Cells*. 2005. 5, 261-276.
11. Litt M. "A reevaluation of Nafion (R) morphology" in Abstracts of Papers of the American Chemical Society. *Amer. Chem.* **1997**. 213, 33.
12. Haubold H.-G., Vad T., Jungbluth H., Hiller P. Nano structure of NAFION: a SAXS study. *Electrochim. Acta*. **2001**. 46, 1559-1563.
13. Kreuer K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol

- fuel cells. *J. Memb. Sci.* **2001**. 185, 29–39.
14. Eisenberg A. Clustering of Ions in Organic Polymers. *Macromolecules*. **1970**. 3, 147–154.
 15. Gierke T.D., Hsu W.Y. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes. *J. Memb. Sci.* **1983**. 13, 307–326.
 16. Mologin D.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. Structural Organization of Water- Containing Nafion: A Cellular-Automaton-Based Simulation. *Macromol. Theory Simulations*. **2002**. 11, 587-606.
 17. Takamuku S., Jannasch P. Multiblock Copolymers with Higly Sulfonated Blocks Containing Di- and Tetrasulfonated Arylene Sulfone Segments for Proton Exchange Mebrane Fuell Cells Applications. *Adv. Energy Mater.* **2012**. 12, 129-140.
 18. Blachot J.F., Diat O., Putaux J., Rollet A., Rubatat L., Vallois C., Müller M., and Gebel G. Anisotropy of structure and transport properties in sulfonated polyimide membranes. *J. Memb. Sci.* **2003**. 214, 31–42.
 19. Gebel G. Structure of Membranes for Fuel Cells: SANS and SAXS Analyses of Sulfonated PEEKS Membranes and Solutions. *Macromolecules*. **2013**. 46, 6057-6066.
 20. Yin Y., Du Q., Qing Y., Zhou, Y., Okamoto K.-I. Sulfonated polyimides with flexible aliphatic side chains for polymer electrolyte fuel cells. *J. Memb. Sci.* **2011**. 367, 211-219.
 21. Saito J., Miyatake K., Watanabe M. Synthesis and properties of polyimide ionomers containing 1H-1,2,4-Triazole groups. *Macromolecules*, **2008**. 41, 2415-2420.
 22. Lee H.-S., Roy A., Lane O., Dunn S., Mc Grath J.E. Hydrophilic-hydrophobic multiblock copolymers based on poly(arylene ether sulfone) via low-temperature coupling reactions for proton exchange membranes fuel cells. *Polymer*. **2008**. 49, 715-723.
 23. Fan Y., Cornelius C., Lee H.S., McGrath J.E., Zhang M., Moore R., Staiger C.L. The effect of block length upon structure, physical properties, and transport within a series of sulfonated poly(arylene ether sulfone)s. *Journal of membrane science*. **2013**. 430, 106-112
 24. Schuster M., Kreuer K.-D., Andersen H., Maier J. Sulfonated poly(phenylene sulfone) polymers as hydrolytically and thermooxidatively stable proton conducting ionomers. *Macromolecules*, **2007**. 4, 598-607.
 25. Assuma L., Nguyen HD., Iojoiu C., Lyonnard S., Mercier R., Espuche E. Effects of Block Length and Membrane Processing Conditions on the Morphology and Properties of Perfluorosulfonated Poly(arylene ether sulfone) Multiblock Copolymer Membranes for PEMFC. *Appl. Mater. Interfaces*. **2015**. 7, 13808-13820.

26. Robertson G.P., Mikhailenko S.D., Wang K., Xing P., Guiver M.D., Kaliaguine S. Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication. *Journal of membrane science*. **2003**. 219, 113-121
27. Guan R., Dai H., Li C., Liu J., Xu J. Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes. *Journal of membrane science*. **2006**. 277, 148-156
28. Do K.N.T., Kim D. Synthesis and Characterization of Homogeneously Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membranes: Effect of Casting Solvent. *Journal of applied polymer science*. **2008**. 110, 1763-1770
29. Jun M.S., Choi Y.W., Kim J.D. Solvent Casting effects of sulfonated poly(ether ether ketone) for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of Membrane Science*. **2012**. 396, 32-37.
30. Liu X., He S., Shi Z., Zhang L., Lin J. Effect of residual casting solvent content on the structure and properties of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes. *Journal of membrane science*. **2015**. 492, 48-57
31. Luu D.X., Cho E., Han O.H., Kim D. SAXS and NMR Analysis for the Cast Solvent Effect on SPEEK Membrane Properties. *Journal of physical chemistry B letters*. **2009**. 113 10072-10076
32. Di Vona M.L., Sgreccia E., Licoccia S., Alberti G., Tortet L., Knauth P. Analysis of Temperature-Promoted and Solvent-Assisted Cross-Linking in Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) Proton-Conducting Membranes. *Journal of physical chemistry B letters*. **2009**. 113. 7505-7512
33. Swier S., Ramani V., Fenton J.M., Kunz H.R., Shaw M.T., Waiss R.A. Polymer blends based on sulfonated poly(ether ketone ketone) and poly(ether sulfone) as proton exchange membranes for fuel cells. *Journal of membrane science*. **2005**. 256. 122-133
34. Gerard G., Structure of membranes for fuel cells: SANS and SAXS analyses of sulfonated PEEKS-Membranes and Solutions. *Macromolecules*. **2013**. 46, 6057-6066.
35. Abouzary-Loft E., Ghassemi H., Shockravi A., Zawodzinski T., Schiraldi D. Phosphonated poly(arylene ether)s as potential high temperature proton conducting materials. *Polymer*. **2011**. 52, 4709-4717.
36. Kotov S. V., Pedersen S. D., Qiu, W., Qiu Z. M., Burton D.J. Preparation of perfluorocarbon polymers containing phosphonic acid groups. *J. Fluorine Chem.* 1997, 82, 13-19.
37. Liu B., Robertson G. P., Guiver M. D., Shi Z., Navessin T., Holdcroft S. Fluorinated Poly(aryl ether) Containing a 4-Bromophenyl Pendant Group and its Phosphonated Derivative. *Macromol. Rapid*

Commun. 2006, 27, 1411-1417.

38. Chauveau E., Marestin C., Mercier R., Brunaux A., Martin V., Nogueira R. P., Percheron A., Roche V., Waton H. J. *App. Poly. Sci.* **2015**. 41890-41899.

Partie Expérimentale

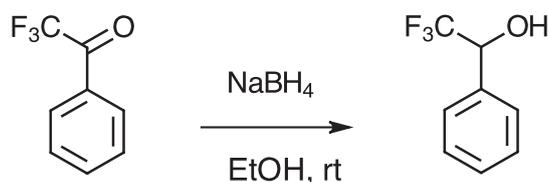
1. SYNTHÈSE DES MONOMÈRES	204
1.1 SYNTHÈSE DE MONOMÈRES FONCTIONNELS	204
1.1.1 SYNTHÈSE DES ALCOOLS PROTECTEURS DE FONCTIONS SULFONIQUES	204
1.1.1.1 <i>Synthèse de l'alcool « R_E-OH »</i>	204
1.1.1.2 <i>Synthèse de « R_F-OH »</i>	204
1.1.2 SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS TFVE	206
1.1.2.1 <i>Synthèse de 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)biphenyl</i>	206
1.1.2.2 <i>Synthèse de 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)biphenyl sulfoné</i>	207
1.1.2.3 <i>Synthèse des précurseurs fluoroalkylés sulfonyl hydrazine et hydrazone</i>	207
1.1.2.4 <i>Synthèse des composés fluoroalkylés esters sulfonates (FA)ESR_{A-F}</i>	209
1.1.3 SYNTHÈSE DES MONOMÈRES TFVE	213
1.1.3.1 <i>Synthèse du monomère 4-4' TFVE</i>	213
1.1.3.2 <i>Synthèse du monomère (TFVE)ASH</i>	214
1.1.3.3 <i>Synthèse du monomère (TFVE)ASNa</i>	214
1.1.3.4 <i>Synthèse du monomère (TFVE)ASNH₄</i>	215
1.1.3.5 <i>Synthèse des monomères TFVE esters sulfonates</i>	216
1.2 SYNTHÈSE D'AUTRES MONOMÈRES SULFONES	217
1.2.1 SYNTHÈSE DE LA BENZOPHENONE DISULFONÉE (SDFBP)	217
1.2.2 SYNTHÈSE DE LA DICÉTONÉTÉTRASULFONÉE (DCTS)	218
1.3 SYNTHÈSE DE MONOMÈRES PHOSPHONES	218
1.3.1 SYNTHÈSE DE BISPHENOL CARDO ESTER PHOSPHONATE	218
1.3.2 SYNTHÈSE DE LA DIFLUORO DIPHENYLSULFONE ESTER PHOSPHONATE	220
2 SYNTHÈSE DES POLYMERES	221
2.1 SYNTHÈSE DES POLYMERES PFCB	221
2.2 SYNTHÈSE DE POLYARYLETHERS	222
2.3 SYNTHÈSE DES POLYMERES SULFO/PHOSPHO	225
2.4 MISE EN ŒUVRE DES MEMBRANES POLYMERES	226
3 APPAREILLAGE UTILISÉ	227
3.1 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)	227
3.2 CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC)	227
3.3 ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG)	228
3.4 ANALYSE THERMOMÉCANIQUE (ATM)	228
3.5 CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE (DSC)	228
3.6 MESURE DE CONDUCTIVITÉ	229
3.7 CHROMATOGRAPHIE PHASE GAZEUSE (GC/MS)	229
3.8 MICRO-ONDES	230

1. Synthèse des monomères

1.1 Synthèse de monomères fonctionnels

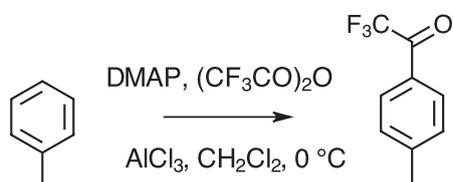
1.1.1 Synthèse des alcools protecteurs de fonctions sulfoniques

1.1.1.1 Synthèse de l'alcool « R_E-OH »



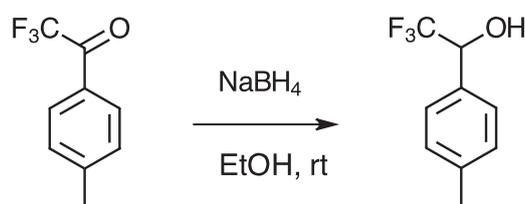
« R_E-OH » a été synthétisé par réduction directe de la trifluoroacétophénone commerciale, selon une procédure identique à celle décrite en dessous pour « R_F-OH ». A partir de 10 g (57.4 mmol) de trifluoroacétophénone, 90 mL d'éthanol anhydre et 2.15 g (57.4 mmol) de borohydrure de sodium 7.18 g (rdt. 71%) de produit pure sont isolés. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 5.93 (q, 1H), 6.55 (d, 1H), 7.29 (AA'BB', 4H). ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = -78.52 (s, 3F).

1.1.1.2 Synthèse de « R_F-OH »



Etape 1 : 5 mL (53 mmol) de toluène et une solution de 8.61 g (70.2 mmol) de diméthyl aminopyridine dans 175 mL (10% w/v) de CH₂Cl₂ sont introduits dans un tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'une arrivée

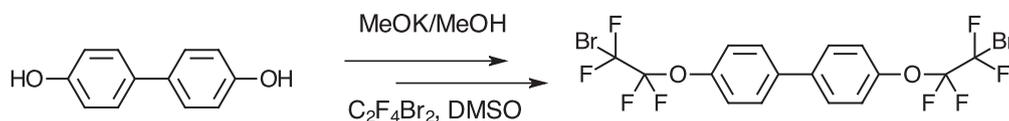
d'azote. Le milieu réactionnel est refroidi dans un bain de glace puis 9.81 mL (70.2 mmol) d'anhydride trifluoroacétique sont ajoutés goutte à goutte avec une ampoule de coulée. Une fois l'ajout terminé, 19.53 g (146 mmol) de chlorure d'aluminium sont ajoutés par petites fractions en veillant à maintenir la température du milieu toujours inférieure à 10 °C. Le mélange est agité pendant 2 h à température ambiante. Il est ensuite précipité dans l'eau glacée puis extrait au dichlorométhane. La phase organique est percolée sur une couche de silice puis concentrée. L'huile jaune obtenue (8.67 g, rdt. 85%) est utilisée directement dans l'étape suivante.



Etape 2 : Dans un tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'une arrivée d'azote 20 g (106.4 mmol) de 4-méthyl trifluoroacétophénone sont solubilisés dans 150 mL d'éthanol anhydre. 4.8 g (126.8 mmol) de borohydrure de sodium sont alors ajoutés par petites fractions. Le milieu réactionnel est mis sous agitation pendant 2 heures puis il est précipité dans l'eau et extrait au dichlorométhane. La phase organique est concentrée puis purifiée par chromatographie flash dans le dichlorométhane pour obtenir 16 g (rdt. 80%) d'un huile jaune. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = 2.31 (s, 3H), 5.93 (q, 1H), 6.55 (d, 1H), 7,29 (AA'BB', 4H). ^{19}F NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = -76.92 (s, 3F).

1.1.2 Synthèse des précurseurs TFVE

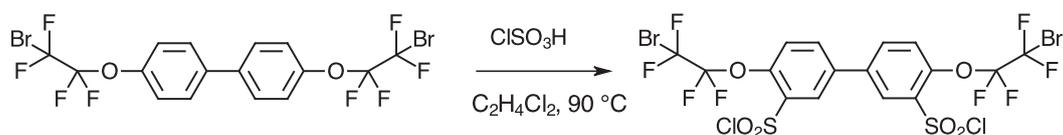
1.1.2.1 Synthèse de 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)biphenyl



Dans un monocol de 250 mL équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique 12 g (64 mmol) de bisphénol 4-4' sont solubilisés dans 94.81 mL d'une solution à 1.48 mol.l⁻¹ de méthanolate de potassium (préalablement dosé). La solution est chauffée à reflux pendant 2 heures puis le solvant est évaporé. Le bisphénate obtenu est séché à 120 °C sous vide pendant une nuit.

Dans un tricol de 250 mL équipé d'une agitation magnétique et d'une arrivée d'azote la totalité de la poudre synthétisée dans l'étape précédente est mise en suspension dans 30 mL de DMSO sec. Une solution de 19 mL (140.8 mmol) de dibromo tétrafluoroéthane dans 20 mL de DMSO sec est ensuite ajoutée goutte à goutte pendant 3 heures. Le milieu est refroidi pendant tout l'ajout dans un bain d'eau froide. Une fois l'ajout terminé le milieu est chauffé à 50 °C pendant une nuit. Le milieu est ensuite précipité dans l'eau et extrait au dichlorométhane. La phase organique est concentrée et le produit lavé avec 100 mL d'hexane. L'hexane est concentré et le produit brut est purifié par chromatographie sur silice dans l'éther de pétrole. 27 g (rdt. 79%) de produit pur sont obtenus. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 7.12 (AA'BB', 4H), 7.22 (AA'BB', 4H). ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = -70.04 (t, 4F), -85.23 (t, 4F).

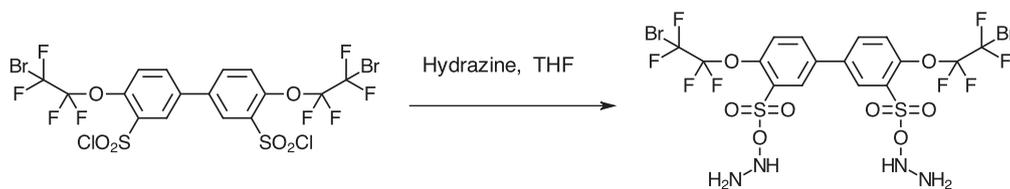
1.1.2.2 Synthèse de 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)biphenyl sulfoné



10 g (13.5 mmol) de 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)biphenyl sont solubilisés dans 30 mL de 1,2-dichloroéthane et sont introduits dans un monocol de 250 mL équipé d'un réfrigérant. 40 mL d'acide chlorosulfonique sont ensuite ajoutés et le milieu réactionnel est chauffé à 90 °C pendant 20 minutes. La réaction est suivie par RMN ^{19}F . Le milieu est précipité dans l'eau glacée puis extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau distillée, puis concentrée. 8.75 g (rdt. 60%) de produit pur sont obtenus après une recristallisation dans un mélange chloroforme/éthanol (50:50 vol.). ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = 7.43 (AA'BB', 2H), 7.70(AA'BB', 2H), 8.07 (s, 2H). ^{19}F NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = -68.08 (t, 4F), -82.54 (t, 4F).

1.1.2.3 Synthèse des précurseurs fluoroalkylés sulfonyl hydrazine et sulfonyl hydrazone

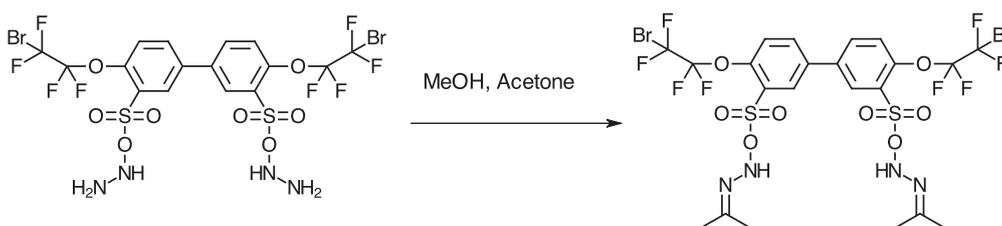
1.1.2.3.1 Synthèse du précurseur *fluoroalkylés sulfonyl hydrazine*



Dans un monocol de 100 mL 3.2 g (4.3 mmol) de 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)biphenyl sulfoné sont solubilisés dans 10 mL de THF. 1.05

mL (21.9 mmol) d'hydrazine (sol. 64% en poids dans l'eau) sont ensuite ajoutés goutte à goutte. La solution est laissée sous agitation pendant 15 min. La solution est transvasée dans une ampoule de coulée et la phase inférieure est jetée. La phase supérieure est filtrée sur célite puis le produit est obtenu par précipitation dans l'eau. Le produit est ensuite filtré et séché sous vide à 40 °C pendant 4 heures. 2.45 g (rdt. 77.5%) de produit pur sont récupérés. ^1H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 7.78 (AA'BB', 2H), 8.12 (AA'BB', 2H), 8.25 (s, 2H), 8.64 (s, 2H). ^{19}F NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = -68.9 (t, 4F), -83.4 (t, 4F).

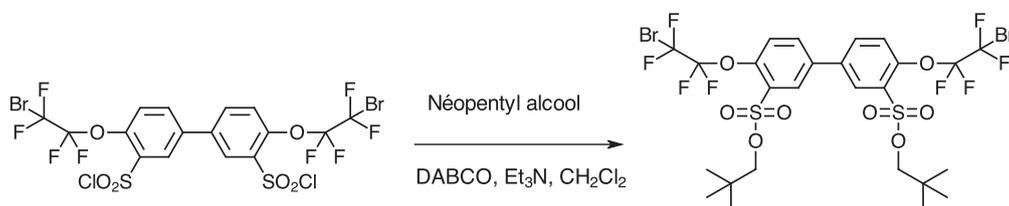
1.1.2.3.2 Synthèse du précurseur *fluoroalkylés sulfonyl hydrazone*



Dans un monocol de 50 mL 1.0 g (1.3 mmol) du précurseur hydrazine sont solubilisés dans 10 mL de méthanol anhydre. Ensuite 0.3 mL d'acétone anhydre sont ajoutés à la solution. Le produit est filtré et séché sous vide à 50 °C pendant une nuit. ^1H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 1.85 (d, 6H), 7.79 (AA'BB', 2H), 8.18 (AA'BB', 2H), 8.23 (s, 2H), 10.27 (s, 2H). ^{19}F NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = -69.0 (t, 4F), -83.7 (t, 4F).

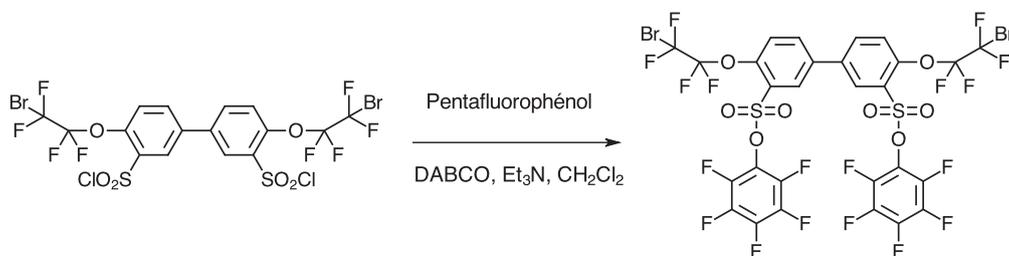
1.1.2.4 Synthèse des composés fluoroalkylés esters sulfonates (FA)ESR_{A-F}

1.1.2.4.1 Synthèse du (FA)ESR_A



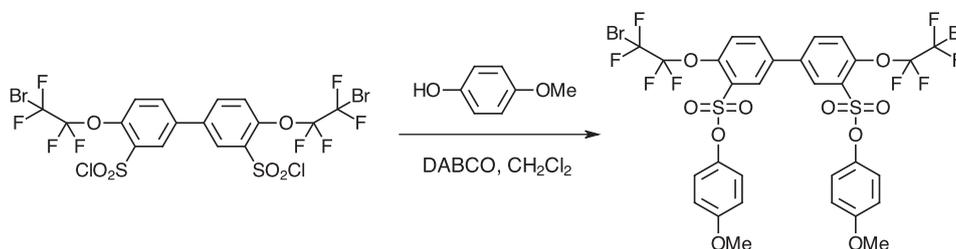
Dans un monocol de 100 mL 0.27 g (2.3 mmol) de DABCO, 3.2 mL (24 mmol) de triéthylamine et 2.3 g (25.8 mmol) de néopentyl alcool sont solubilisés dans 25 mL de dichlorométhane. La solution est mise sous agitation pendant 10 min puis 2 g (11.7 mmol) de 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)biphényl sulfoné sont ajoutés par petites portions. Le milieu réactionnel est mis sous agitation pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est versé dans l'eau glacée et la poudre obtenue est filtrée. Le produit brut est recristallisé dans le chloroforme pour obtenir 0,62 g (rdt. 23%) de produit. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 0.93 (s, 18H), 3.91 (s, 4H), 7.84 (AA'BB', 2H), 8.25 (s, 2H), 8.28 (AA'BB', 2H). ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = -69.7 (t, 4F), -84.2 (t, 4F).

1.1.2.4.2 Synthèse du (FA)ESR_B



4.38 mL (32.3 mmol) de triéthylamine et 3.3 g (17.4 mmol) de Pentafluorophénol sont solubilisés dans 55 mL de dichlorométhane sont introduits dans un monocol de 100 mL. La solution est mise sous agitation pendant 10 min puis 6.5 g (8.0 mmol) de 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)biphenyl sulfoné sont ajoutés en petites portions. Le milieu réactionnel est mis sous agitation pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est versé dans l'eau glacée et la poudre est filtrée. Le produit brut est purifié par chromatographie flash dans le dichlorométhane. 6.5 g (rdt. 77.3%) de produit pur sont obtenus. ^1H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 7.92 (AA'BB', 2H), 8.13 (s, 2H), 8.35 (AA'BB', 2H). ^{19}F NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = -70.3 (t, 4F), -84.9 (t, 4F), -152.45 (d, 4F), -155.43 (t, 2F), -161.60(d, 4F).

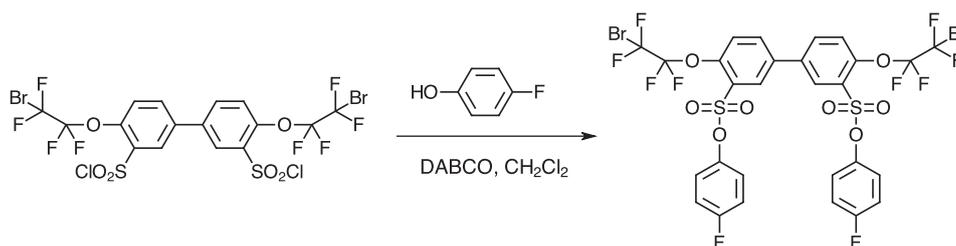
1.1.2.4.3 Synthèse du (FA)ESR_C



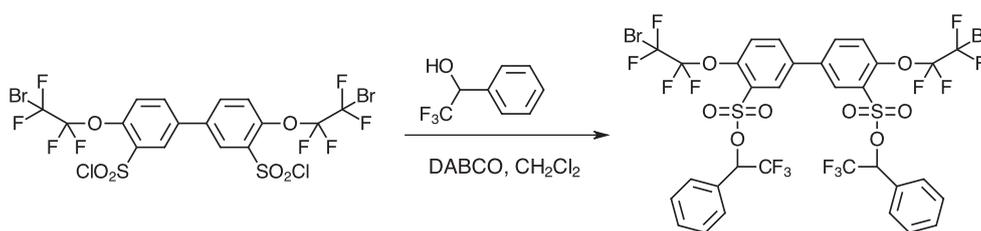
0.62 g (5.4 mmol) de DABCO, 5.46 mL (54 mmol) de triéthylamine et 3.7 g (29.7 mmol) de 4-Méthoxyphénol sont solubilisés dans 90 mL de dichlorométhane et introduits dans un monocol de 250 mL. La solution est mise sous agitation pendant 10 min puis 20 g (26.8 mmol) de 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)biphenyl sulfoné sont ajoutés par petites portions. Le milieu réactionnel est mis sous agitation pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est versé dans l'eau glacée et le produit est extrait au dichlorométhane. La phase organique est concentrée puis le produit brut purifié par chromatographie flash dans le dichlorométhane (10.36 g, rdt. 78.7%). ^1H NMR

(DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 3.69 (s, 6H), 6.97 (AA'BB', 8H), 7.87 (d, 2H), 8.06 (d, 2H), 8.23 (d, 2H). ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = -69.92 (t, 4F), -84.84 (t, 4F).

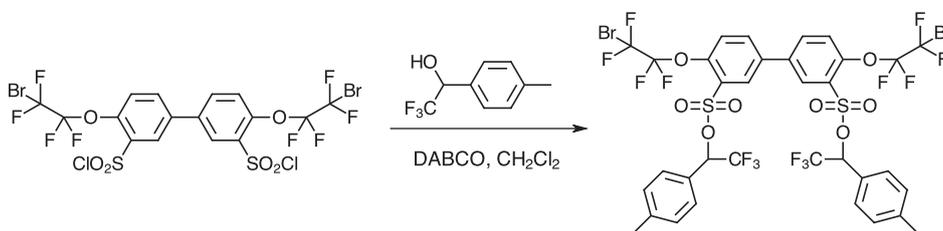
1.1.2.4.4 Synthèse du (FA)ESR_D



0.31 g (27 mmol) de DABCO, 2.73 mL (27 mmol) de triéthylamine et 3.36 g (29.7 mmol) de 4-Fluorophénol sont solubilisés dans 25 mL de dichlorométhane et introduits dans un monocol de 100 mL. La solution est mise sous agitation pendant 10 min puis 10 g (13.4 mmol) de 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)biphenyl sulfoné sont ajoutés par petites fractions. Le milieu réactionnel est mis sous agitation pendant 2 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est versé dans l'eau glacée et la poudre est filtrée. Le produit brut est lavé à chaud à l'éther de pétrole. 11.46 g (rdt. 92%) de produit pur sont obtenus. ¹H NMR (DMSO-d₆, 200 MHz): δ (ppm) = 7.12 (m, 8H), 7.95 (AA'BB', 2H), 8.19 (s, 2H), 8.23 (AA'BB', 2H). ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = -69.75 (t, 2F), -84.49 (t, 2F), -114.08 (m, 1F).

1.1.2.4.5 Synthèse du (FA)ESR_E

La procédure expérimentale suivie est identique à la précédente avec les proportions suivantes : 4.5 g (24.7 mmol) de « R_B-OH » et 5.04 g (45 mmol) de DABCO sont solubilisés dans 25 mL de dichlorométhane. Purifié par chromatographie flash (CH₂Cl₂ / Ether du Pétrole 50:50) 8.32 g (11.2 mmol) du 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)biphenyl sulfoné sont ajoutés. 1.45 g (rdt. 11.2%) de produit pur sont isolés. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 6.92 (AA'BB', 2H), 7.03 (AA'BB', 2H), 7.86 (AA'BB', 2H), 8.07 (s, 2H), 8.17 (AA'BB', 2H). ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = -70.3 (t, 2F), -84.9 (t, 2F), -152.45 (d, 2F), -155.43 (t, 1F), -161.60(d, 2F). ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = -69.96 (d, 4F), -75.41 (m, 6F), -85.39 (dd, 4F).

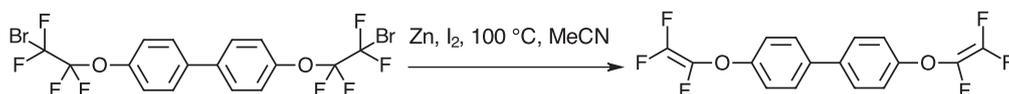
1.1.2.4.6 Synthèse du (FA)ESR_F

3.95 g (20.8 mmol) de « R_A-OH » et 4.24 g (37.8 mmol) de diazabicyclooctane (DABCO) sont solubilisés dans 25 mL de dichlorométhane et introduits dans un

monocol de 100 mL. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 10 minutes puis 7 g (9.44 mmol) de 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)biphenyl sulfoné sont ajoutés par petites fractions. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 1 heure à température ambiante. Le produit est ensuite précipité dans l'eau glacée puis extrait au dichlorométhane. La phase organique est concentrée puis une chromatographie flash au dichlorométhane est réalisée pour obtenir 6.02g (rdt. 60.6%) de produit pur. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = 2.18 (s, 6H), 7.10 (AA'BB', 2H), 7.28 (AA'BB', 2H), 7.68 (s, 2H), 7.99 (AA'BB', 4H), 8.09 (AA'BB', 4H). ^{19}F NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = -69.99 (m, 4F), -75.14 (s, 6F), -85.09 (dd, 4F).

1.1.3 Synthèse des monomères TFVE

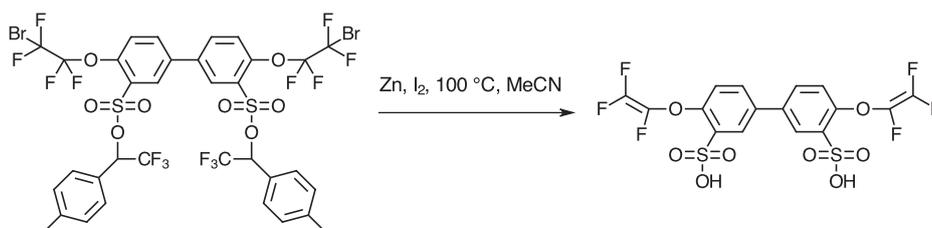
1.1.3.1 Synthèse du monomère 4-4' TFVE



Dans un réacteur en verre hermétique de 100 mL résistant à la pression, 2.88 g (43.9 mmol) de Zinc et 0.14 g (0.55 mmol, 5% en poids du Zinc) de I₂ sont mis en suspension dans 16 mL d'acétonitrile fraîchement distillé. La suspension est mise sous ultrasons pendant une heure. 8 g (14.7 mmol) de 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)biphenyl sont ensuite ajoutés à la solution. Le mélange est chauffé à 100 °C pendant 12 heures. La solution est centrifugée et le résidu de Zinc jeté. La phase organique est concentrée. Une colonne chromatographique dans l'éther de pétrole pur permet d'isoler 4.5 g (rdt. 88.8%) de monomère pur. ^1H NMR (DMSO-

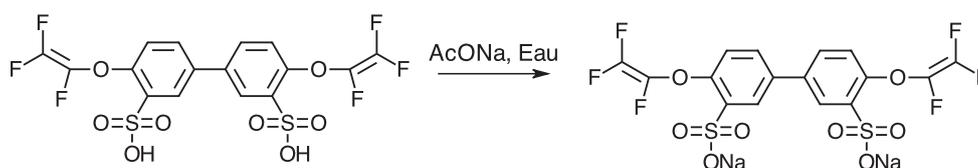
d6, 300 MHz): δ (ppm) = 7.12 (AA'BB', 4H), 7.25 (AA'BB', 4H). ^{19}F NMR (DMSO-d6, 300 MHz): δ (ppm) = -118.8 (dd, 1F), -126.6 (dd, 1F), -134.0 (dd, 1F).

1.1.3.2 Synthèse du monomère (TFVE)ASH



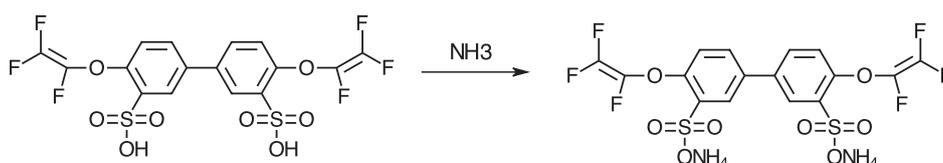
Dans un réacteur de 50 mL en téflon, 0.46 g (7 mmol) de Zinc et 0.023 g de I_2 (0.09 mmol, 5% poids de Zn) sont mis en suspension dans 20 mL de acétonitrile. La suspension est mise sous ultrasons pendant une heure. A cette suspension 2.05 g (2.4 mmol) de (FA)ESR_A sont ajoutés et le mélange est irradié sous micro-ondes à 100 °C pendant trois heures (Miniflow, 150W). La solution est diluée dans le méthanol puis centrifugée. Le solvant est évaporé. Une chromatographie flash sur colonne C18 dans un mélange eau/acétonitrile (92:8) permet d'isoler le produit désiré. Après lyophilisation 1.01 g (rdt. 82.6%) de produit pur sont obtenus. ^1H NMR (DMSO-d6, 300 MHz): δ (ppm) = 7.37 (AA'BB', 2H), 7.64 (AA'BB', 2H), 8.00 (s, 2H), 10.21 (s, 2H). ^{19}F NMR (DMSO-d6, 300 MHz): δ (ppm) = -119.26 (dd, 2F), -126.94 (dd, 2F), -134.67 (dd, 2F).

1.1.3.3 Synthèse du monomère (TFVE)ASNa



Dans un monocol de 50 mL 1.01 g (2mmol) de TFVE ASH sont solubilisés dans 10 mL d'eau distillée puis 0.32 g (4mmol) d'acétate de sodium sont ajoutés à la solution. La solution est mise sous agitation pendant 2 heures à température ambiante. La solution est lyophilisée et séchée sous vide à 80 °C pendant une nuit. Le composé sous forme de sodium est obtenu de façon quantitative. ^1H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 7.36 (AA'BB', 2H), 7.63 (AA'BB', 2H), 7.99 (s, 2H). ^{19}F NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = -118.97 (dd, 2F), -126.58 (dd, 2F), -134.22 (dd, 2F).

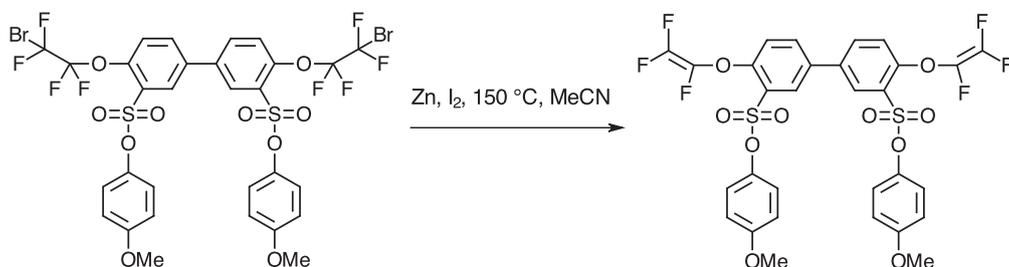
1.1.3.4 Synthèse du monomère (TFVE)ASNH₄



Dans un monocol de 50 mL 1.01 g (2mmol) de TFVE ASNH₄ sont mis en suspension dans 10 mL d'eau distillée puis de l'ammoniaque est ajouté goutte à goutte jusqu'à solubilisation totale du réactif. La solution est mise sous agitation pendant 2 heures à température ambiante puis lyophilisée (rdt 100%). ^1H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 4.2 – 5.2 (-NH₄, 8H), 7.38 (AA'BB', 2H), 7.65 (AA'BB', 2H), 8.00 (s, 2H). ^{19}F NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = -121.06 (dd, 2F), -128.09 (dd, 2F), -134.97 (dd, 2F).

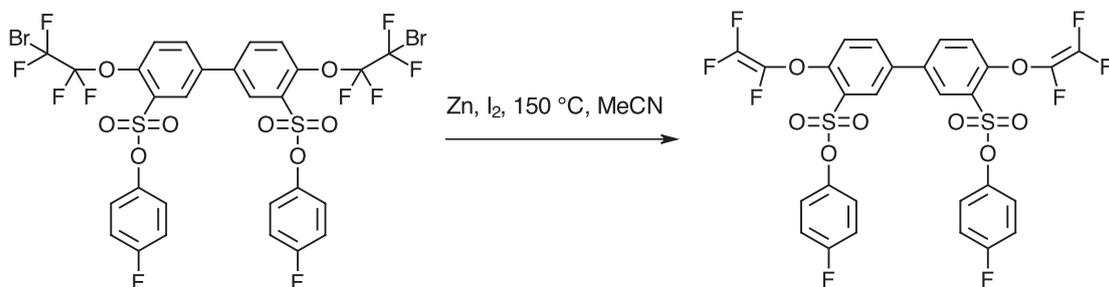
1.1.3.5 Synthèse des monomères TFVE esters sulfonates

1.1.3.5.1 Synthèse du monomère (TFVE)ESR_C



La procédure expérimentale suivie est identique à celle décrite en dessous avec les proportions suivants : dans un réacteur de 50 mL en téflon, 0.053 g (0.2 mmol) d'Iode sont solubilisés dans 16 mL de acétonitrile sec, ensuite 1.07 g (16.2 mmol) de Zinc sont mis en suspension. 5 g (5.4 mmol) de (FA)ESR_C sont ajoutés au mélange. Le produit pur est obtenu après plusieurs recristallisations dans l'hexane/EtOAc du produit brut. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 2.5 (m, 6H), 6.90 (AA'BB', 4H), 7.04 (AA'BB', 4H), 7.89 (AA'BB', 2H), 7.97 (s, 2H), 8.15 (AA'BB', 2H). ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = -115.3 (dd, 2F), -123.6 (dd, 2F), -136.4 (dd, 2F).

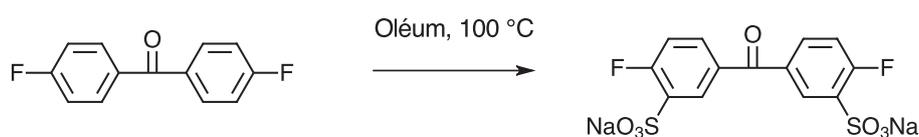
1.1.3.5.2 Synthèse du monomère (TFVE)ESR_D



Dans un réacteur de 50 mL en téflon, 0.044 g (0.1 mmol) d'Iode sont solubilisés dans 16 mL d'acétonitrile sec, ensuite 0.88 g (13.4 mmol) de Zinc sont mis en suspension dans le mélange précédent. Le réacteur est mis sous ultrasons pendant une heure. 4 g (4.5 mmol) de (FA)ESR_D sont ajoutés au mélange et la solution est chauffée à 150 °C pendant deux heures dans un micro-ondes (Miniflow, 150W). La solution est centrifugée et la phase acétonitrile séparée. Le réacteur et le Zinc sont lavés au diéthyl éther. La phase éther et l'acétonitrile sont rassemblées et les solvants sont évaporés. Le produit pur (1.75 g, 56% rdt.) est obtenu après plusieurs recristallisations successives dans l'hexane/EtOAc du produit brut. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 7.10 (AA'BB', 4H), 7.20 (AA'BB', 4H), 7.86 (AA'BB', 2H), 8.02 (AA'BB', 2H), 8.16 (s, 2H). ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = -114.3 (s, 2F), -115.3 (dd, 2F), -123.6 (dd, 2F), -136.4 (dd, 2F).

1.2 Synthèse d'autres monomères sulfones

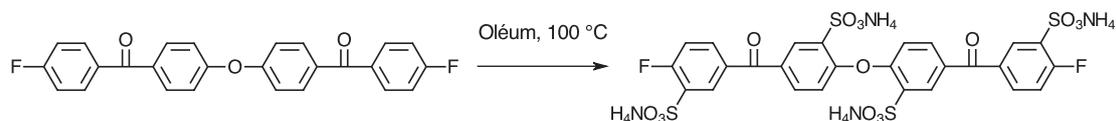
1.2.1 Synthèse de la benzophénone disulfonée (SDFBP)



Dans un réacteur de 250 mL équipé d'une agitation magnétique sont introduits 50 g de difluorobenzophénone. 100 mL d'oléum à 65% sont alors ajoutés. La solution est chauffée à 100 °C pendant 12h puis refroidie à température ambiante. La solution est précipitée dans 500 mL d'eau distillée et une solution aqueuse de soude est ajoutée. La solution est filtrée et le précipité (sels inorganiques) est jeté. Plusieurs précipitations sont nécessaires. Le produit brut est évaporé et séché sous vide (rdt. brut 66%). Le

produit est recristallisé trois fois (eau/éthanol 50:50) afin d'obtenir un produit utilisable en polycondensation. Le produit pur est séché sous vide à 120 °C pendant un jour et une nuit. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = 7.35 (dd, 2H), 7.74 (m, 2H), 8.06 (dd, 2H). ^{19}F NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = -104.8 (s, 2F).

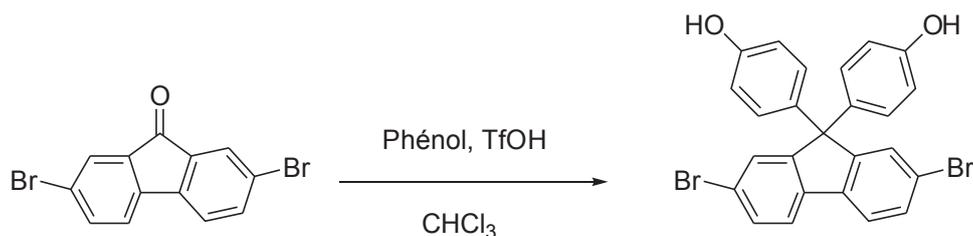
1.2.2 Synthèse de la dicétonetétrasulfonée (DCTS)



La procédure pour l'obtention de la DCTS est similaire à la procédure décrite pour la SDFBP avec la modification d'utiliser l'ammoniaque pour la neutralisation du milieu réactionnel et l'obtention du produit sous forme sel d'ammonium.

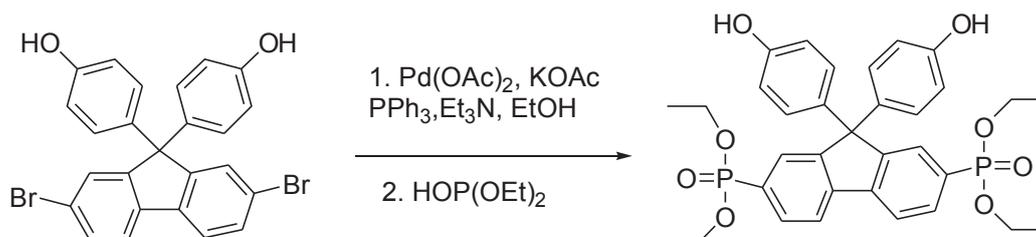
1.3 Synthèse de monomères phosphonés

1.3.1 Synthèse de bisphénol Cardo ester phosphonate



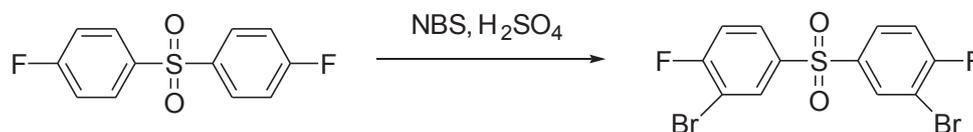
Etape 1 : Dans un tricol de 500 mL équipé d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'une arrivée d'azote, 7.5 g (22.7 mmol) de 2,7-dibromofluorénone et 8.88 g (93.4 mmol) de phénol sont solubilisés dans 300 mL de chloroforme. Le milieu est refroidi dans un bain de glace puis 8.26 mL (93.4 mmol) d'acide trifluorométhane sulfonique sont ajoutés goutte à goutte avec une ampoule de coulée. Une fois l'ajout

terminé, le milieu réactionnel est mis sous agitation pendant 12h, à température ambiante. Le précipité est ensuite filtré et rincé abondamment à l'eau puis à l'éther de pétrole (35-60). Le produit obtenu est séché sous vide à 80 °C pendant une nuit. 8.2 g (rdt. 73.2%) de produit sont obtenus et utilisés directement dans l'étape suivante.

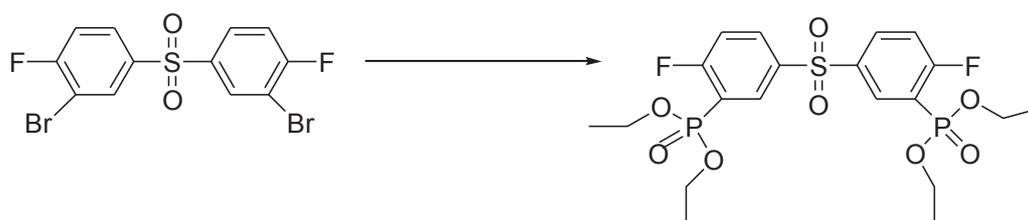


Etape 2 : Dans un tricol de 100 mL équipé d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'une arrivée d'argon 0.65 g (2.8 mmol) d'acétate de palladium sont mis en suspension dans 21 mL d'éthanol anhydre. 2.27 g (8.6 mmol) de triphényl phosphine, 1.41 g (14.4 mmol) d'acétate de potassium et 4.21 mL (34.7 mmol) de triéthylamine sont alors ajoutés. Le milieu est chauffé à reflux jusqu'à ce qu'il devienne rouge. Cette couleur témoigne de l'activation effective du complexe catalytique formé in-situ. Une solution de 6 g (11.5 mmol) de bisphenol Cardo-Br et 4.2 g (28.9 mmol) de diéthyl phosphite dans 17 mL d'éthanol est ensuite ajoutée Le milieu est laissé à reflux pendant 12h puis il est filtré sur célite. Le filtrat est concentré et le produit brut est lavé à l'acétone. La poudre obtenue est filtrée et séchée une nuit sous vide à 150 °C. 4.6 g, (rdt. 63.9%) de produit pur sont obtenus. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 1.11 (t, 12H), 3.99 (m, 8H), 6.65 (AA'BB', 4H), 6.85 (AA'BB', 4H), 7.63 (s, 2H), 7.77 (AA'BB', 2H), 8.17 (AA'BB', 2H), 9.46 (s, 2H). ³¹P NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 17.76 (s)

1.3.2 Synthèse de la difluoro diphenylsulfone ester phosphonate



Etape 1 : Dans un monocol de 50 mL équipé d'une agitation magnétique 10 g (39.3 mmol) de difluoro diphenylsulfone sont solubilisés dans 20 mL d'acide sulfurique (97%). 15.4 g (86.5 mmol) de N-Bromosuccinimide sont ensuite ajoutés en trois portions. Le milieu est laissé sous agitation pendant 4 heures puis il est précipité dans l'eau et extrait au dichlorométhane. Plusieurs recristallisations dans un mélange MeOH/EtOH (50:50 v/v) sont nécessaires pour obtenir 7.5 g (rdt. 46.2%) de produit pur.



Etape 2 : Dans un tricol de 50 mL équipé d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'une arrivée d'argon 0.27 g (1.1 mmol) d'acétate de palladium sont mis en suspension dans 15 mL d'éthanol anhydre. 0.93 g (3.5 mmol) de triphényl phosphine, 0.58 g (5.9 mmol) d'acétate de potassium et 3.98 mL (28.5 mmol) de triéthylamine sont alors ajoutés. Le milieu est chauffé à reflux jusqu'à ce qu'il devienne rouge. Une suspension de 4 g (9.5 mmol) de précurseur et 3.45 g (23.7 mmol) de diéthyl phosphite dans 15 mL d'éthanol est ensuite ajoutée. Le milieu est laissé à reflux pendant 24h puis il est filtré sur célite. Le filtrat est concentré et le produit brut est lavé à l'acétone. La phase organique est ensuite concentrée et le produit brut est

purifié sur chromatographie flash dans un mélange EtOAc / Ether de pétrole (70:30 v/v). ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = 1.23 (t, 12H), 4.10 (m, 8H), 7.65 (s, 2H), 8.25 (AA'BB', 2H), 8.37 (AA'BB', 2H). ^{19}F NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = -95.50 (s). ^{31}P NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = 25.47 (s)

2 Synthèse des polymères

2.1 Synthèse des polymères PFCB

Procédure typique pour la synthèse des PFCB:

Dans un réacteur de 15 mL équipé d'une agitation mécanique les deux co-monomères sont mis en solution dans le diphényléther (50% w/v). Le milieu réactionnel est chauffé à 250 °C pendant 10 heures dans un four tubulaire. Après refroidissement, le milieu est précipité dans l'éther de pétrole. Le polymère obtenu est lavé plusieurs fois à l'éther de pétrole.

PFCB avec fluorophénol: 1.0000 g de TFVE fluorophénol et 1.0691 g de TFVE dans 2 g de diphényl éther. CEI du polymère sous forme acide sulfonique (après hydrolyse): $1.6 \text{ meqH}^+ \text{ g}^{-1}$

PFCB-SO₃H: 0.0800 g de TFVE-SO₃H, 0.1641 g de TFVE dans 1 mL de diphényl éther. Polymérisation arrêtée au bout de 4 heures. CEI du polymère sous forme acide sulfonique (après hydrolyse): $1.3 \text{ meqH}^+ \text{ g}^{-1}$

PFCB-SO₃Na: 0.1200 g de TFVE-SO₃Na, 0.2857 g de TFVE dans 0.7 mL de sulfolane. Réaction réalisée dans un tube à hémolyse dans un bloc chauffant pendant

24 heures à 200 °C. CEI du polymère sous forme acide sulfonique (après hydrolyse):
1.1 meqH⁺g⁻¹.

Hydrolyse des fonctions esters sulfonates et régénération des acides sulfoniques (sous forme sel de potassium) :

Le polymère est mis en solution dans la diméthyl-acétamide (20% w/v). Une solution de méthanolate de potassium dans méthanol (1.57 M) est alors ajoutée. ce mélange est mis sous agitation pendant 10 minutes pour ensuite être précipité dans l'eau distillée. La poudre obtenue est filtrée et séchée sous vide à 120 °C pendant une nuit.

2.2 Synthèse de polyaryléthers

Procédure typique pour la synthèse des polymères polyaryléthers statistiques :

Dans un tricol équipé d'une agitation mécanique, d'une arrivée d'azote et d'un Dean-Stark les co-monomères et le carbonate de potassium sont mis en suspension dans le solvant de polymérisation (diméthylsulfoxyde ou diméthylacétamide (20% w/v en monomères)). Le milieu réactionnel est déshydraté par distillation azéotropique (en présence de toluène) à 140 °C pendant 15 heures. Après distillation du toluène, la réaction de polymérisation est poursuivie à 160 °C pendant 24 heures. Après refroidissement du milieu réactionnel le polymère est précipité dans l'eau distillée puis relavé plusieurs fois à l'eau distillée. Le polymère est séché à 120 °C sous vide pendant une nuit.

PEEK1.3A: 1.0000 g de SDFBP, 2.1333 g de bisphénol-6F, 0.8677 g de difluorobenzophénone et 2.20 g de K₂CO₃ dans 16 mL de DMSO. CEI: 1.3 meqH⁺g⁻¹

PS1.6A: 1.0000 g de SDFBP, 1.6285 g de bisphénol-6F, 0.6294 g de difluoro diphénylsulfone et 1.68 g de K_2CO_3 dans 10 mL de DMSO. CEI: $1.6 \text{ meqH}^+ \text{g}^{-1}$

PEEK1.3B: 4.0000 g de DCTS, 4.3216 g de difluoro benzophénone, 8.3347 g de bisphénol-6F et 7.54 g de K_2CO_3 dans 60 mL de DMSO. CEI: $1.3 \text{ meqH}^+ \text{g}^{-1}$

PS1.6B: 3.0000 g de DCTS, 4.6097 g de bisphénol-6F, 2.5357 g de difluoro diphénylsulfone et 4.74 g de K_2CO_3 dans 30 mL de DMSO. CEI: $1.6 \text{ meqH}^+ \text{g}^{-1}$

CARDO25 : 0.1816 g de BPCP, 0.5230 g de bisphénol-6F, 0.7000 g de décafluorobiphényl et 0.7 g de K_2CO_3 dans 5.6 mL de DMAc. Température de polymérisation: 80 °C

CARDO50 : 0.5191 g de BPCP, 0.4981 g de bisphénol-6F, 1.0000 g de décafluorobiphényl et 1.0 g de K_2CO_3 dans 8 mL de DMAc. Température de polymérisation: 80 °C

CARDO75 : 0.5505 g de BPCP, 0.1761 g de bisphénol-6F, 0.7000 g de décafluorobiphényl et 0.7 g de K_2CO_3 dans 5.6 mL de DMAc. Température de polymérisation: 80 °C

CARDO100 : 0.7267 g de BPCP, 0.7000 g de décafluorobiphényl et 0.7 g de K_2CO_3 dans 5.6 mL de DMAc. Température de polymérisation: 80 °C

Procédure typique pour la synthèse des polymères polyarylséthers à blocs :

La synthèse des polyarylséthers à blocs est réalisée selon une procédure identique à celle utilisée pour les polyarylséthers statistiques avec les modifications suivantes: au départ, seuls le monomère sulfone et le bisphénol sont introduits dans le milieu

réactionnel. Après distillation du toluène, la réaction de polymérisation est poursuivie à 160 °C pendant 24 heures puis le milieu est refroidi à 100 °C (80°C si le comonomère à ajouter est le décafluorobiphényle). Les comonomères composant le bloc non-sulfoné sont alors ajoutés et le milieu est chauffé à 100 °C pendant 24 heures.

PSBloc6/6 : Premier bloc: 1.0000 g de SDFBP, 0.8970 g de bisphénol-6F et 0.8108 g de K₂CO₃ dans 5.7 mL de DMSO. Deuxième bloc: 0.8340 g de difluorodiphénylsulfone, 1.0020 g de bisphénol-6F et 0.9057 g de K₂CO₃ dans 5.5 mL de DMSO. CEI: 1.4 meqH⁺g⁻¹

PSBloc9/9 : Premier bloc: 1.0000 g de SDFBP, 0.8607 g de bisphénol-6F et 0.7779 g de K₂CO₃ dans 5.6 mL de DMSO. Deuxième bloc: 0.7993 g de difluorodiphénylsulfone, 0.9925 g de bisphénol-6F et 0.8971 g de K₂CO₃ dans 5.4 mL de DMSO. CEI: 1.4 meqH⁺g⁻¹

PSBloc6/4.5 : Premier bloc: 1.0000 g de SDFBP, 0.8970 g de bisphénol-6F et 0.8108 g de K₂CO₃ dans 5.7 mL de DMSO. Deuxième bloc: 0.6262 g de difluorodiphénylsulfone, 0.7273 g de bisphénol-6F et 0.6574 g de K₂CO₃ dans 4.1 mL de DMSO. CEI: 1.6 meqH⁺g⁻¹

PSBloc6/9 : Premier bloc: 1.0000 g de SDFBP, 0.8970 g de bisphénol-6F et 0.8108 g de K₂CO₃ dans 5.7 mL de DMSO. Deuxième bloc: 1.2495 g de difluorodiphénylsulfone, 1.5516 g de bisphénol-6F et 1.4024 g de K₂CO₃ dans 8.4 mL de DMSO. CEI: 1.6 meqH⁺g⁻¹

PSBloc6/12 : Premier bloc: 1.0000 g de SDFBP, 0.8970 g de bisphénol-6F et 0.8108 g de K_2CO_3 dans 5.7 mL de DMSO. Deuxième bloc: 1.66512 g de difluorodiphényl sulfone, 2.1011 g de bisphénol-6F et 1.8991 g de K_2CO_3 dans 11.3 mL de DMSO. CEI: $0.9 \text{ meqH}^+ \text{ g}^{-1}$

PSBloc12/12 : Premier bloc: 1.0000 g SDFBP, 0.8436 g de bisphénol-6F et 0.7625 g de K_2CO_3 dans 5.5 mL de DMSO. Deuxième bloc: 0.7830 g de difluorodiphényl sulfone, 0.9881 g de bisphénol-6F et 0.8931 g de K_2CO_3 dans 5.3 mL de DMSO. CEI: $1.4 \text{ meqH}^+ \text{ g}^{-1}$

2.3 Synthèse des polymères sulfo/phospho

Dans un tricol de 50 mL équipé d'une agitation magnétique, d'un bain d'huile avec agitation mécanique et plaque chauffante, et d'une arrivée d'azote sont mis en suspension le co-monomère sulfoné avec une quantité stœchiométrique de bisphénol-6F et de carbonate de potassium dans la diméthylacetamide (20% w/v). La solution est chauffée à 140 °C pendant 24 heures puis la solution est refroidie à 80 °C. Les co-monomères comportant le bloc phosphoné sont ajoutés avec la quantité stœchiométrique de carbonate de potassium. La solution est rediluée (20% w/v) et mise sous agitation pendant 15 heures. Le polymère est précipité dans l'eau distillée puis relavé plusieurs fois à l'eau distillée. Le polymère est séché à 120 °C sous vide pendant une nuit.

SulPhos-6/6 : Premier bloc: 1.0000 g de SDFBP, 0.8970 g de bisphénol-6F et 0.82 g de K_2CO_3 dans 5.7 mL de DMAc. Deuxième bloc: 0.6694 g de decafluorobiphényl,

1.0058 g purs de BPCP et 0.52 g de K_2CO_3 dans 5.2 mL de DMAc. CEI : $1.4 \text{ meqH}^+ \text{g}^{-1}$

SulPhos-9/9 : Premier bloc: 1.0000 g de SDFBP, 0.8607 g de bisphénol-6F et 0.78 g de K_2CO_3 dans 5.6 mL de DMAc. Deuxième bloc: 0.6380 g de decafluorobiphényl, 1.0156 g de BPCP et 0.52 g de K_2CO_3 dans 5.1 mL de DMAc. CEI : $1.4 \text{ meqH}^+ \text{g}^{-1}$

SulPhos-12/12 : Premier bloc: 1.0000 g de SDFBP, 0.8436 g de bisphénol-6F et 0.77 g de K_2CO_3 dans 5.5 mL de DMAc. Deuxième bloc: 0.6232 g de decafluorobiphényl, 1.0215 g 1.0204 g de BPCP et 0.52 g de K_2CO_3 dans 5.1 mL de DMAc. CEI : $1.4 \text{ meqH}^+ \text{g}^{-1}$

SulPhos-12/6 : Premier bloc: 1.0000 g de SDFBP, 0.8436 g de bisphénol-6F et 0.76 g de K_2CO_3 dans 5.7 mL de DMAc. Deuxième bloc: 0.3148 g de decafluorobiphényl, 0.4988 g de BPCP et 0.25 g de K_2CO_3 dans 4.6 mL de DMAc. CEI : $1.9 \text{ meqH}^+ \text{g}^{-1}$

2.4 Mise en œuvre des membranes polymères

Tous les polymères sont mis en œuvre sous forme de films par coulée évaporation à partir d'une solution à 20 wt% dans la DMAc ou NMP. Les membranes sont obtenus par évaporation progressive du solvant de coulée selon le cycle thermique suivant : 15 heures à 50 °C, 1 heure à 80 °C, 1 heure à 120 °C, 1 heure à 150 °C et une heure à 180 °C. Les membranes sont ensuite décollées et acidifiées dans une solution d'acide sulfurique (2 M) pendant 24 heures. Une fois acidifiées, les membranes sont rincées plusieurs fois à l'eau distillée puis stockées.

3 Appareillage utilisé

3.1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^1H , ^{19}F et ^{31}P ont été réalisés à température ambiante. Les analyses en milieu liquide ont été réalisées sur des spectromètres Bruker Avance 300 et 500 MHz. Les fréquences d'analyse sont respectivement de 300 et 500 MHz pour le proton, 376 et 470 MHz pour le fluor et de 100 et 125 MHz pour le carbone. Les RMN du solide ont été effectués sur un spectromètre Bruker Avance 500 Solide dont la fréquence d'analyse est de 500 MHz pour le proton, 470 MHz pour le fluor et 200 MHz pour le phosphore. Les solvants employés sont le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO- d_6) ou le chloroforme deutéré (CDCl_3) et la référence interne utilisée est le tétraméthylsilane (TMS).

3.2 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées sur un appareil Shimadzu équipé d'un dégazeur DGU-20A3, une pompe LC-20AD avec un débit de $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, un four CTO-20A à une température de $35 \text{ }^\circ\text{C}$, un injecteur manuel rheodyne 7725i avec une boucle fixe de $100 \mu\text{l}$, un refractomètre RID-10A à $35 \text{ }^\circ\text{C}$, un spectromètre UV SPD-20A à 285 nm et un détecteur viscosimétrique et diffusion de la lumière Viscotek 270 dual detector à 2 angles (7° et 90°). L'appareil est équipé des colonnes Water, Styragel HR2 + HR1 + HR0.5 montées en série. Tous les analyses SEC ont été réalisés dans le THF

3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées avec un appareil TGA Q50 de TA instruments.

Les analyses ont été effectuées sous azote avec un débit de gaz de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et des vitesses de chauffe de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.4 Analyse thermomécanique (ATM)

L'appareil utilisé pour les analyses thermomécaniques (Thermo Mechanical Analysis, TMA) est un TMA Q400 de TA instruments. Cette technique s'applique généralement aux films polymères pour mesurer les phénomènes thermiques qui les caractérisent (transition vitreuse, fusion, dilatation thermique...). L'appareil est utilisé en mode pénétration en appliquant une force de 0,1 N sur la surface d'un échantillon de film et mesure la différence d'épaisseur du matériau. La montée en température appliquée est de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous azote ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) sur une gamme allant de l'ambiante à $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.5 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'appareil utilisé pour les analyses de DSC est une DSC 822e Mettler Toledo. Cette technique a été utilisée pour déterminer les T_g des différents polymères synthétisés. Les analyses ont été réalisées sous azote ($80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) avec une vitesse de chauffe de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les températures de transition vitreuse ont été caractérisées lors d'une deuxième montée en température, la première en étant destinée à effacer l'histoire thermique des échantillons.

3.6 Mesure de conductivité

Les mesures de conductivité ont été réalisées par spectrométrie d'impédance avec une cellule de mesure Fumatech[®] MK 3 équipée d'un potentiostat Potentiostat/Galvanostat/ZRA Reference 600TM de Gamry Instruments. Les conductivités ont été mesurées sur des échantillons d'une taille de 1 par 4,5 cm à 50, 60, 70, 80 et 90 °C et avec une humidité relative de 50, 70 et 95 %. Deux protocoles de mesure ont été utilisés pour les mesures de conductivité. Le premier consiste à une montée de température (50, 60, 70, 80 et 90 °C) avec une humidité relative de 95% fixe. Trois mesures de conductivité sont réalisées pour chaque température, une par heure. Pour le deuxième protocole huit les mesures sont réalisées directement à 90 °C et 95% RH chaque 15 minutes.

3.7 Chromatographie phase gazeuse (GC/MS)

Une chromatographie en phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse (GC / MS) a permis de vérifier l'avancement des réactions et l'identification des produits et sous produits forés. L'appareil de chromatographie en phase gazeuse utilisé est un modèle Agilent Technologies 6890N équipé d'un injecteur Hewlett Packard 7683 Series et d'une colonne chromatographique Agilent 19091S-433 couplé avec un spectromètre de masse Agilent 5973N. Les analyses ont été réalisées avec un débit d'hélium de 8 mL.min⁻¹ et la vitesse est de 20 °C.min⁻¹ sur une gamme allant de 70 °C à 280 °C.

3.8 Micro-ondes

Les appareils micro-ondes ont été utilisés pour réaliser certaines réactions d'élimination oxydative. Deux types d'appareils micro-ondes ont été utilisés: Le micro-ondes Sairem MiniFlow 200SS et le micro-ondes Milestone ETHOS.

Conclusion Générale

1. Conclusion générale

L'objectif de ce travail consistait à développer de nouveaux polymères aromatiques conducteurs protoniques. Deux types de structures macromoléculaires ont été considérées: les poly(perfluorocyclobutane)s et les poly(aryléther)s. Afin de contrôler au mieux la structure finale des polymères synthétisés, nous avons choisi d'incorporer les fonctions conductrices protoniques dans ces polymères par polymérisation directe de monomères fonctionnels.

Concernant les poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés, un travail considérable de chimie organique a été réalisé pour mettre au point les conditions expérimentales de synthèse de précurseurs comportant à la fois des fonctions acides sulfoniques (libres ou sous forme protégées) et trifluorovinyléthers. Différents composés ont été synthétisés et caractérisés. La présence de fonctions acides sulfoniques (SO_3H) s'est toutefois malheureusement avérée incompatible avec la réaction de cyclodimérisation des fonctions trifluorovinyléthers. De fait, l'unique stratégie permettant la synthèse de PFCB sulfonés a consisté à polymériser les monomères précurseurs sous une forme protégée (esters sulfonates), et à régénérer les fonctions acides sulfoniques par une ultime étape d'hydrolyse du polymère. Cette approche a néanmoins permis de synthétiser une série de poly(perfluorocyclobutane)s sulfonés de $\text{CEI}=0,86\text{meqH}^+/\text{g}$ à $4,1\text{meqH}^+/\text{g}$. Les propriétés physico-chimiques de ces polymères ont été caractérisées. La conductivité protonique (@ 90°C , 95%RH) d'une membrane élaborée à partir d'un PFCBS de $\text{CEI } 1,4 \text{ meqH}^+/\text{g}$ semble très prometteuse (138mS/cm). Ce résultat ouvre de nouvelles perspectives pour la synthèse de PFCB sulfonés, notamment en envisageant la structuration de ces polymères

par des synthèses « one-pot / two-steps » permettant d'obtenir des polymères à architecture séquencée.

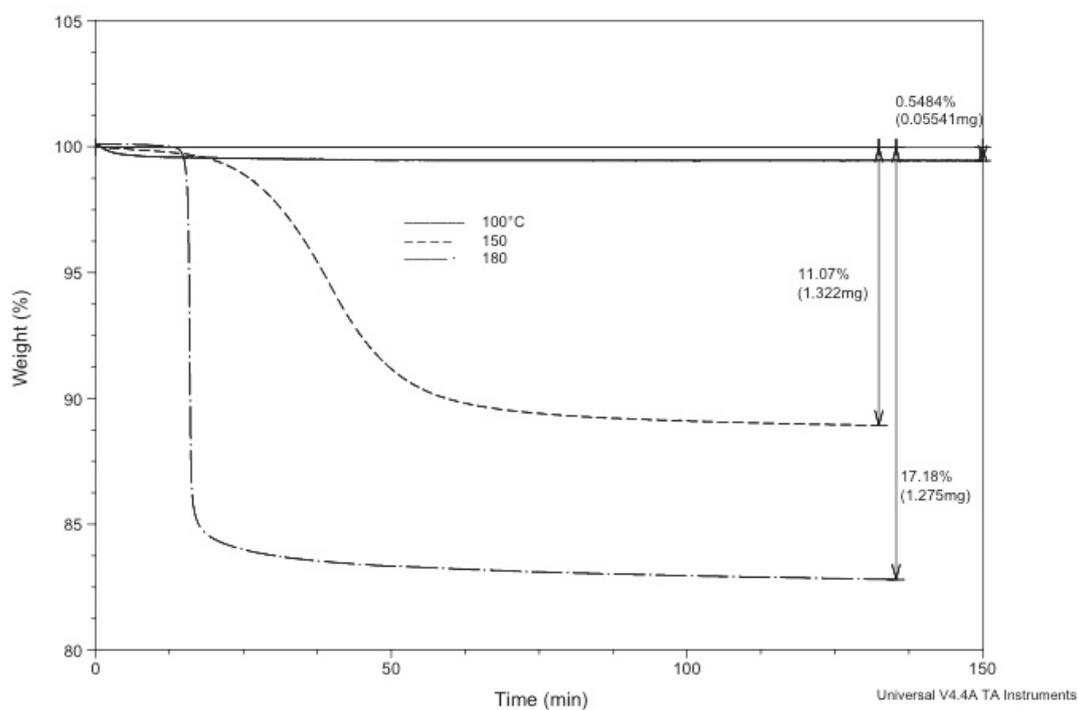
Concernant les polyaryléthers, plusieurs séries de polymères à architecture variée (statistiques, à blocs) ont été synthétisées. Deux types de fonctions conductrices protoniques (acides sulfoniques et acides phosphoniques) ont été incorporées dans ces matériaux. La synthèse de copolymères séquencés et bifonctionnels ($\text{SO}_3\text{H}/\text{PO}_3\text{H}$) a plus particulièrement constitué un véritable défi. De tels matériaux ont néanmoins pu être obtenus et minutieusement caractérisés (structure, propriétés thermiques). Après mise en œuvre sous forme de membranes, ces polymères ont permis d'obtenir des membranes conductrices protoniques originales. Leurs propriétés macroscopiques (gonflement et conductivité) ont été évaluées et leur morphologie a fait l'objet de caractérisations préliminaires par diffusion de neutrons aux petits angles. Une étude morphologique plus approfondie de ces matériaux semble toutefois nécessaire pour tenter de mieux comprendre les mécanismes de conduction protoniques dans ces matériaux et permettre une optimisation de la structure de ces polymères.

Annexes

1. ANNEXES	238
1.1 THERMOGRAMME DU COMPOSE SULFONYL HYDRAZONE	238
1.2 ESTIMATION DE LA PROPORTION DE FONCTIONS CF ₂ H ET TFVE PAR RMN ¹⁹ F	239
1.3 SPECTRES RMN POUR L'ELUCIDATION TOTALE DU MONOMERE (TFVE)ESRD	240
1.4 SPECTRES RMN POUR L'ELUCIDATION TOTALE DU MONOMERE (TFVE)ESRC	253
1.5 SPECTRES RMN POUR L'ELUCIDATION TOTALE DU MONOMERE (TFVE)ASH	266
1.6 CALCUL DES PSEUDO-BLOCS DANS LA SYNTHESE D'UNE POLYSULFONE « STATISTIQUE »	279
1.7 TMA DES POLYMERES STATISTIQUES	280
1.8 CALCUL DE LA LONGUEUR DES BLOCS POUR SYNTHESE DE POLYARYLEETHER SULFONE	281
1.9 SPECTRE RMN ³¹ P DU SOLIDE D'UN POLYMERE CARDOX PHOSPHONE	282

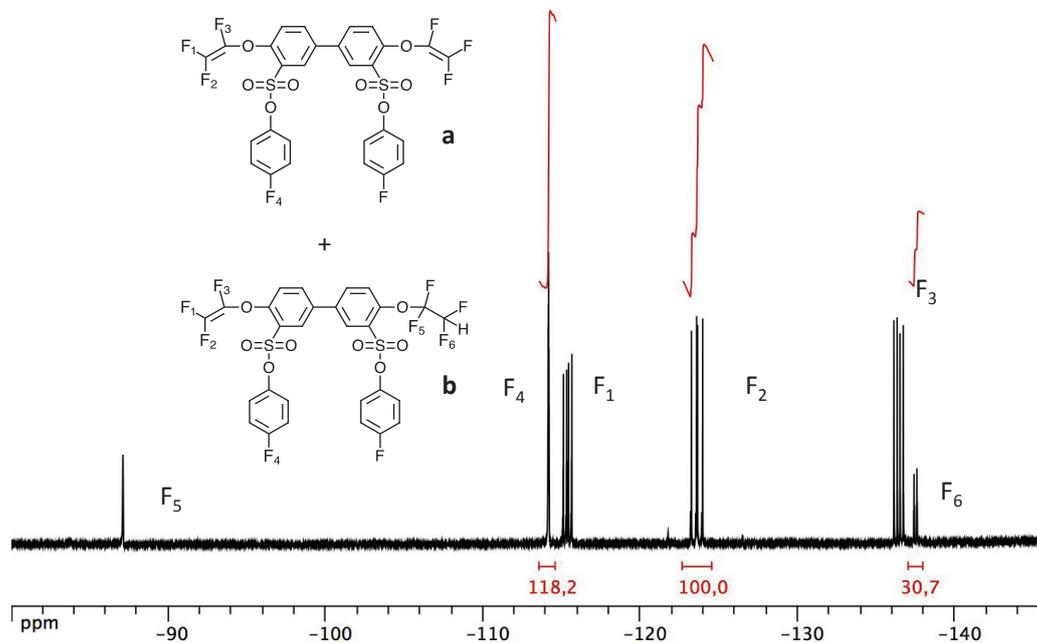
1. Annexes

1.1 Annexe 1 : Thermogramme du composé sulfonyl hydrazone



Annexe 1. Thermogramme du composé 4-4'-Bis(2-Bromotétrafluoroéthoxy)Biphényle sulfonyl hydrazone

1.2 Annexe 2 : Estimation de la proportion de fonctions CF₂H et TFVE par RMN ¹⁹F



Annexe 2. Spectre RMN ¹⁹F (DMSO-d₆) du milieu réactionnel brut lors de la réaction d'élimination à partir du précurseur fluoroalkylé ester sulfonate du fluorophénol

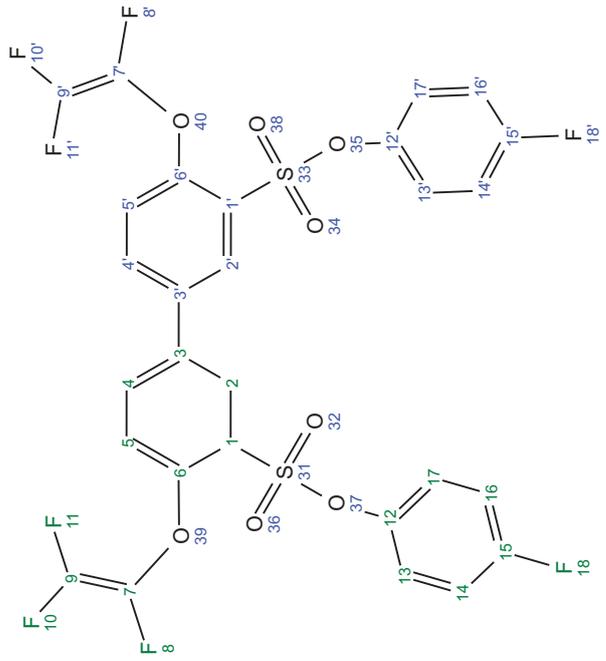
$$\%(\text{CF}_2\text{H}) = \frac{\int F_6}{\int F_2 + \frac{\int F_6}{2}} \times 100$$

A partir du spectre RMN ¹⁹F représenté dans l'Annexe 2, il apparaît clairement que le mélange de produits formés comporte 13% de fonctions CF₂H et 87% de fonctions trifluorovinyléthers.

1.3 Annexe 3 : Spectres RMN pour l'élucidation totale du monomère (TFVE)ESR_D

SR028-E

8.19
8.19
8.20
8.20
8.21
8.21
8.21
8.21
8.03
8.04
7.93
7.92
7.91
7.90



8.21
8.21
8.21
8.20
8.20
8.19
8.19

4 (ddd)
8.20

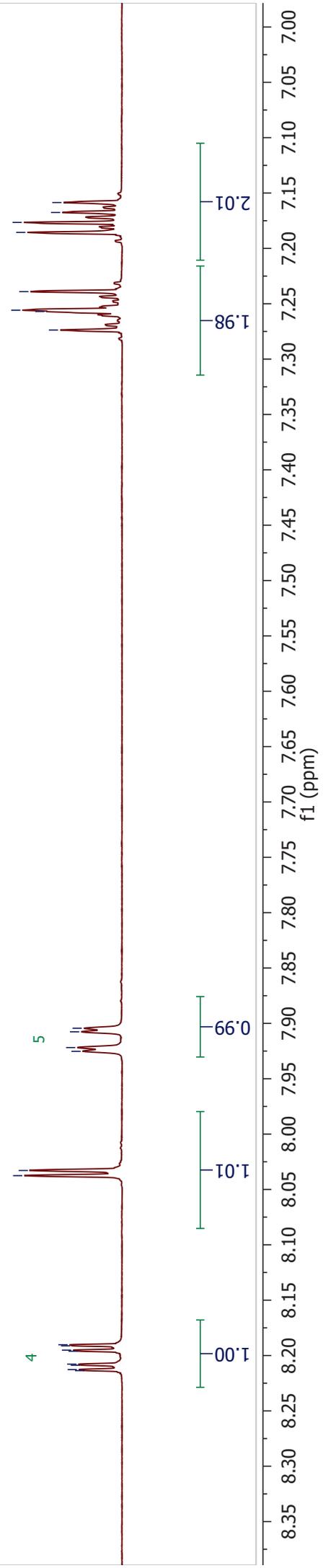
2 (d)
8.04

5 (dd)
7.91

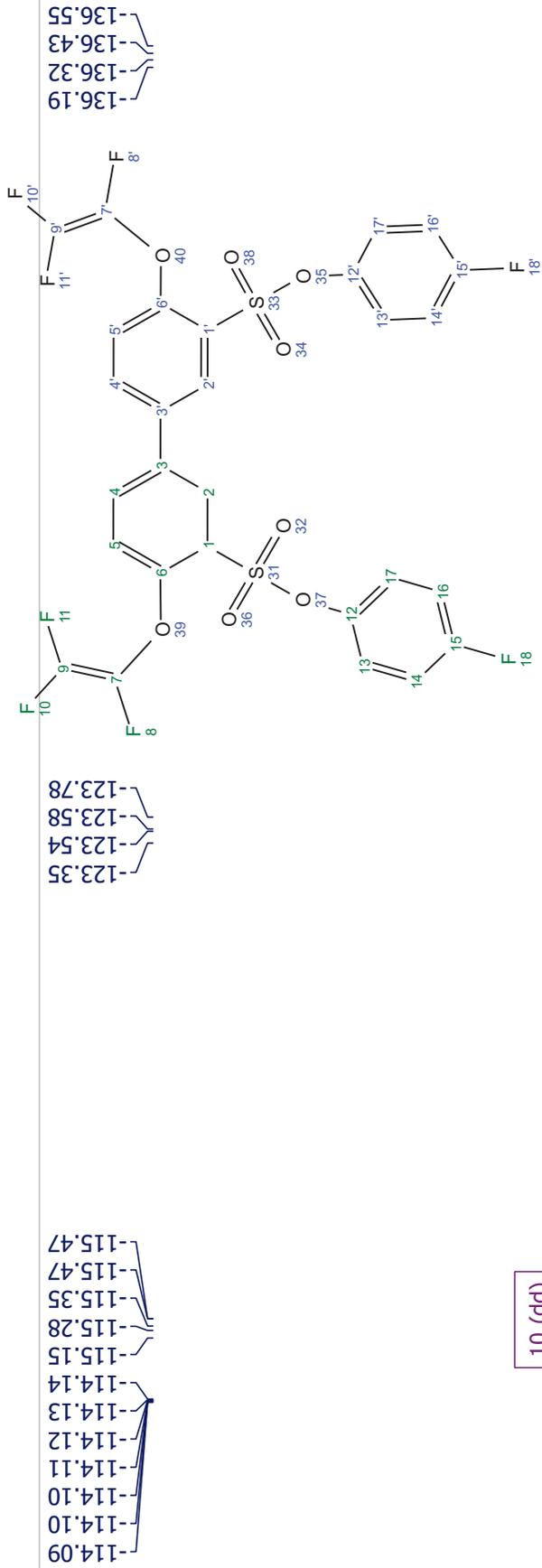
14,16 (d)
7.26

13,17 (dd)
7.17

14,16
13,17



SR028-E 19F



10 (dd)
-115.31

18 (tt)
-114.11

11 (dd)
-123.56

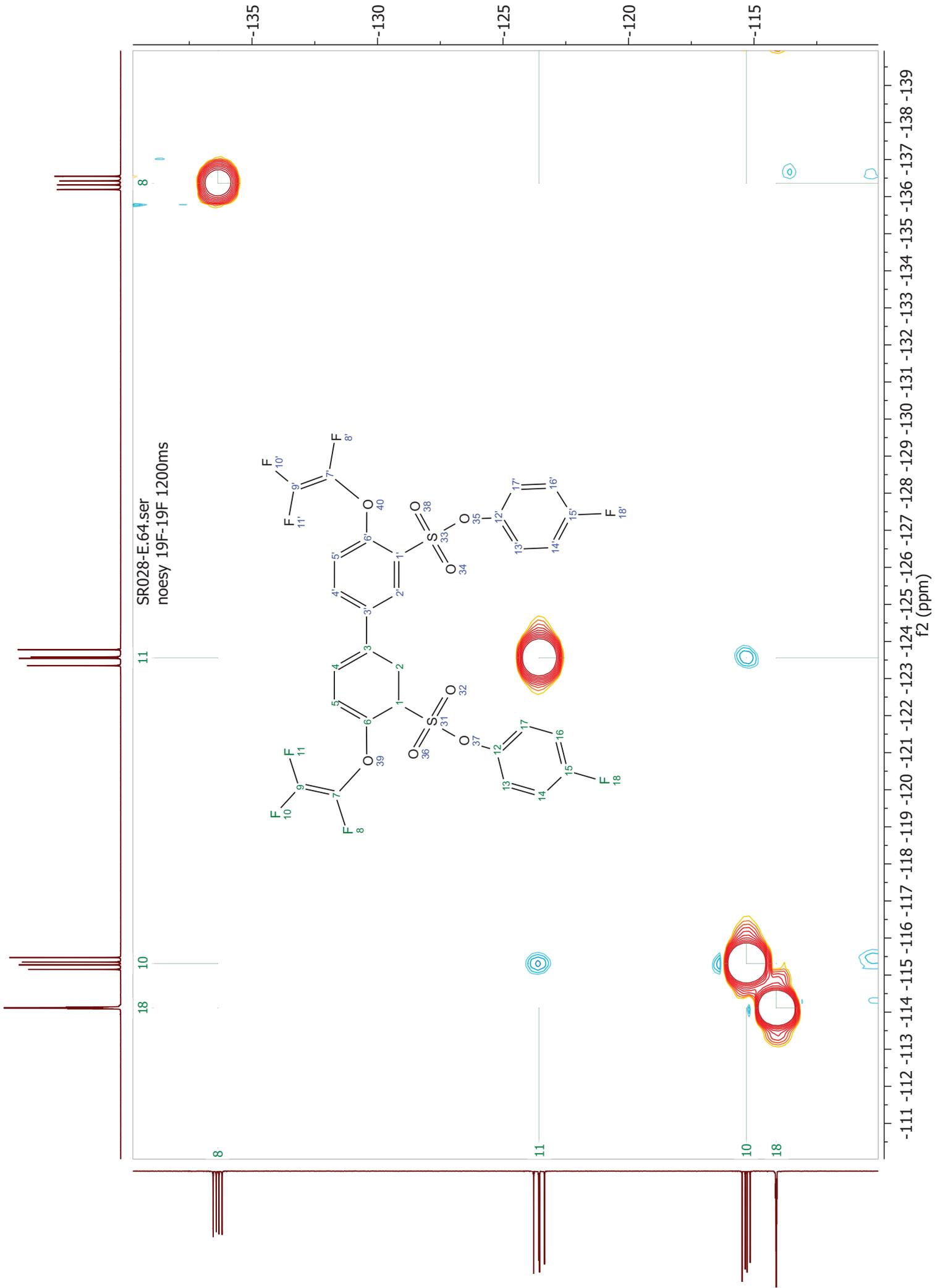
8 (dd)
-136.37

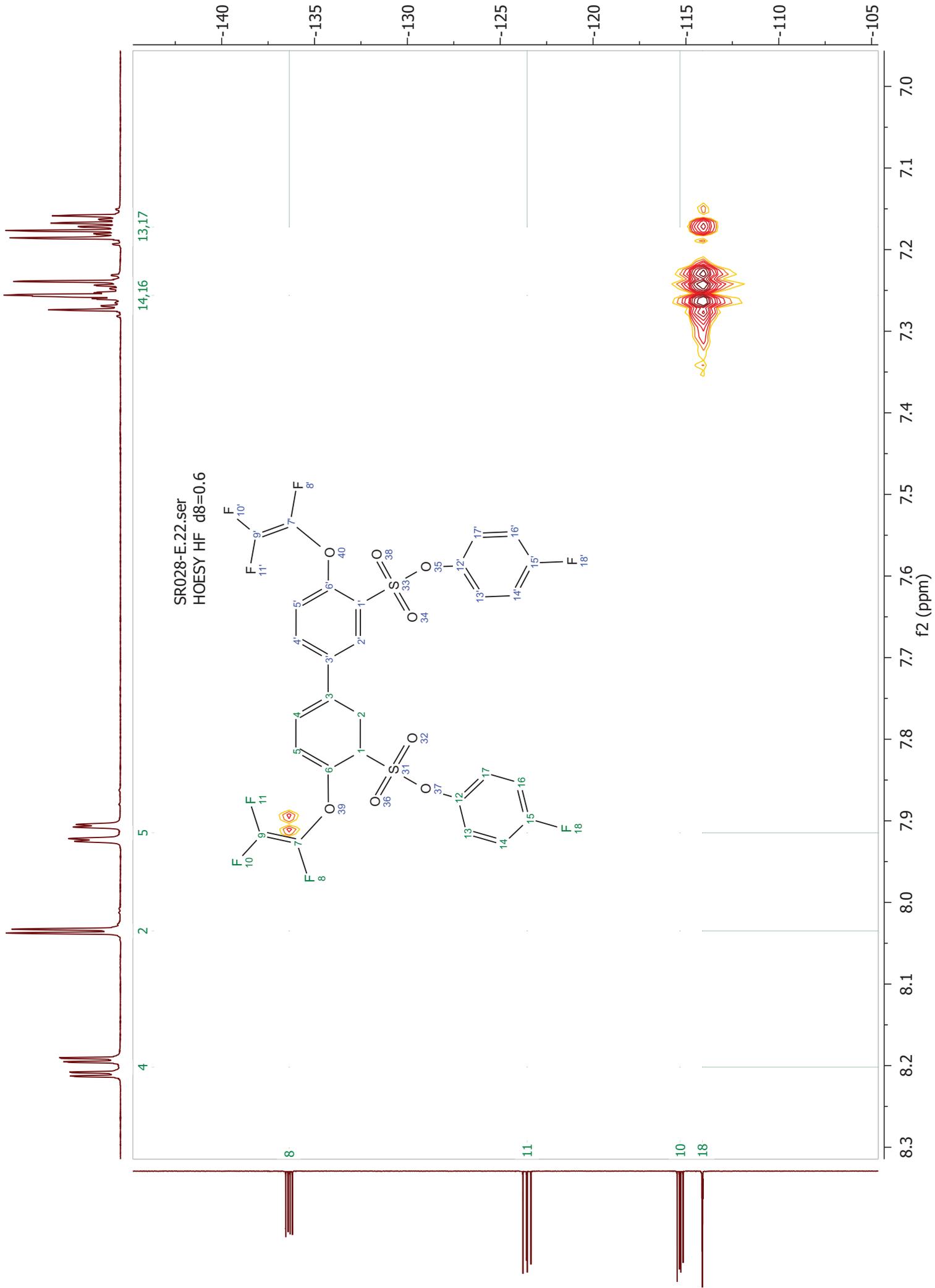
18 10

11

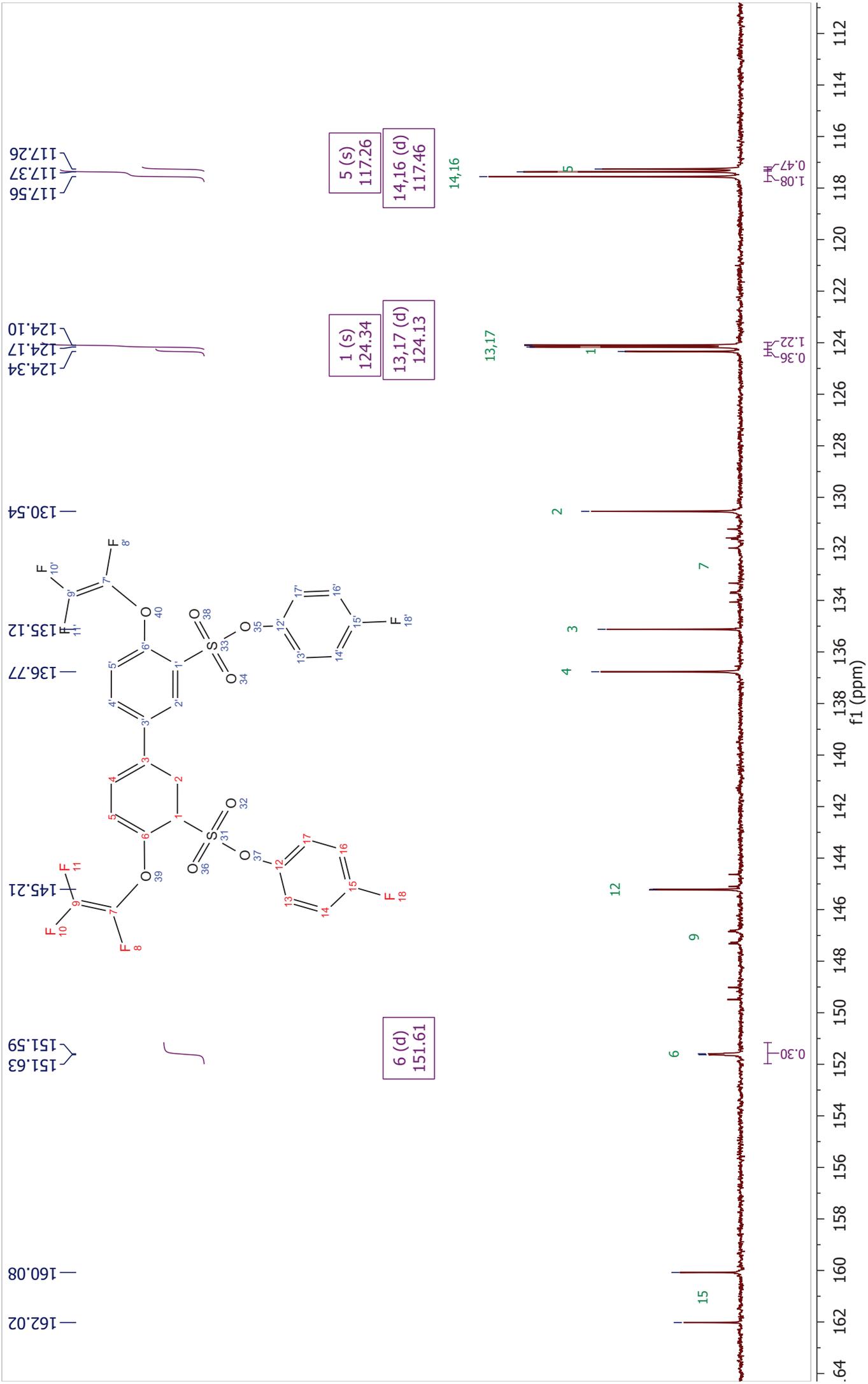
8

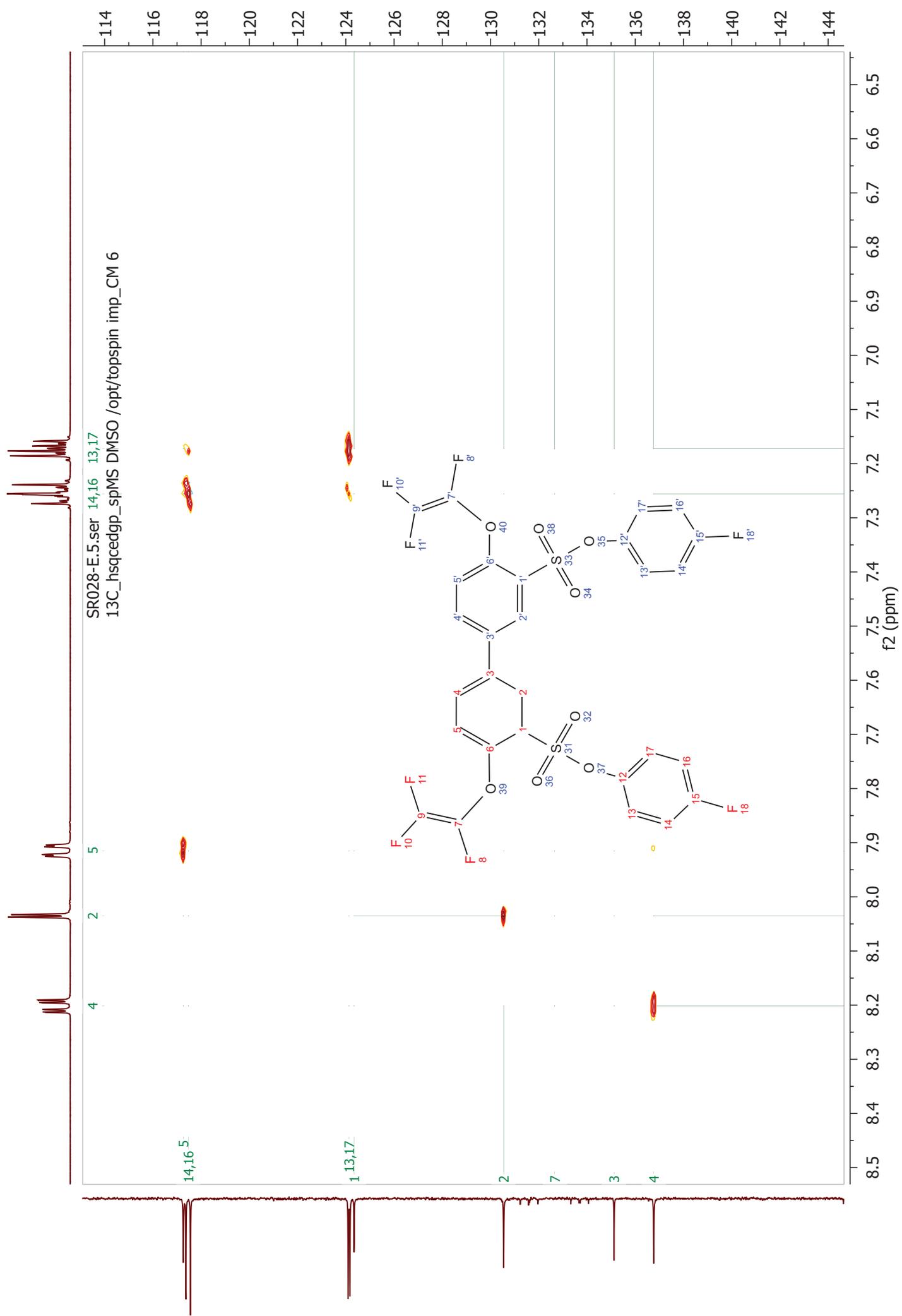






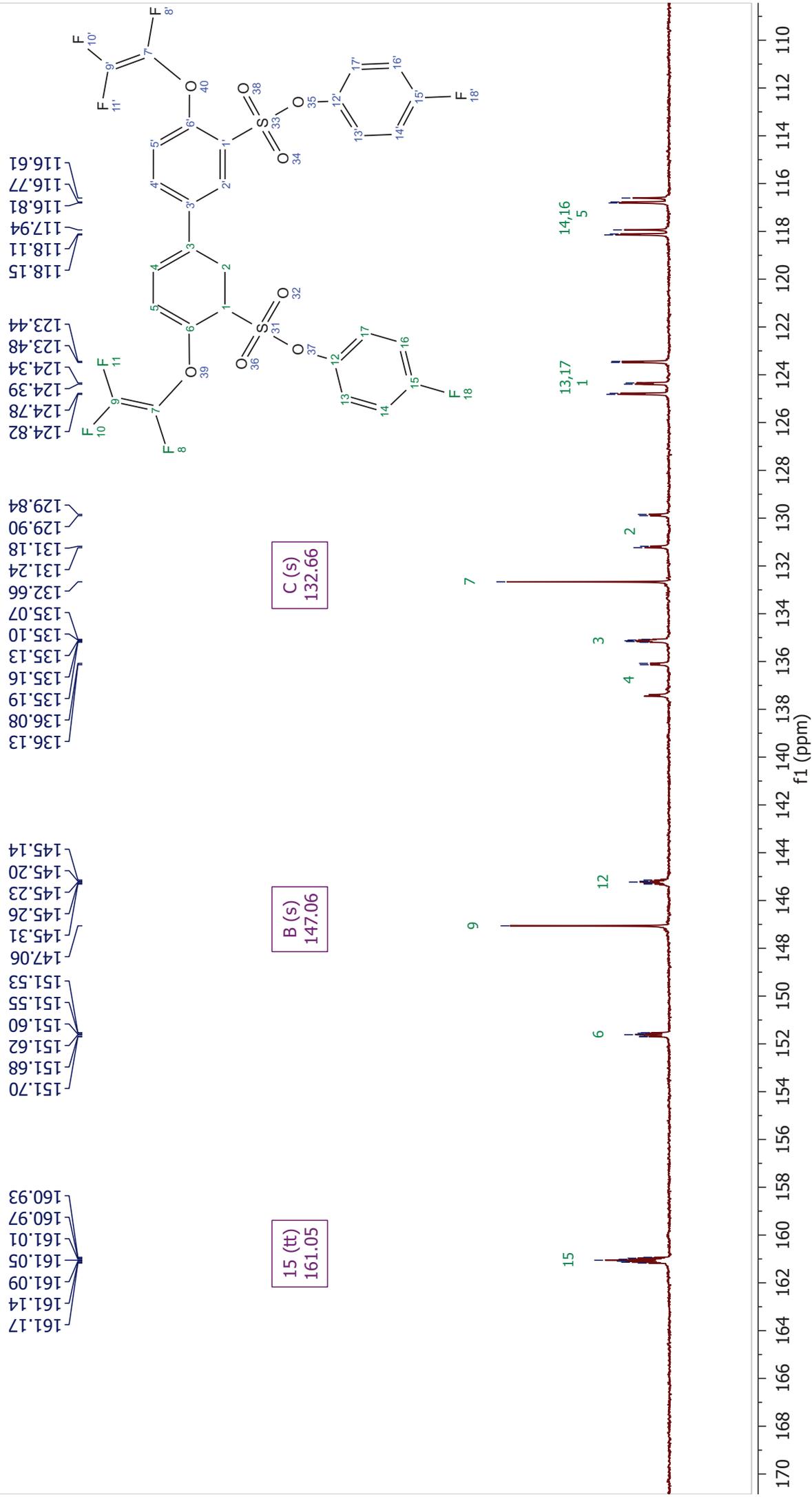
SR028-E 13C cpd{1H}

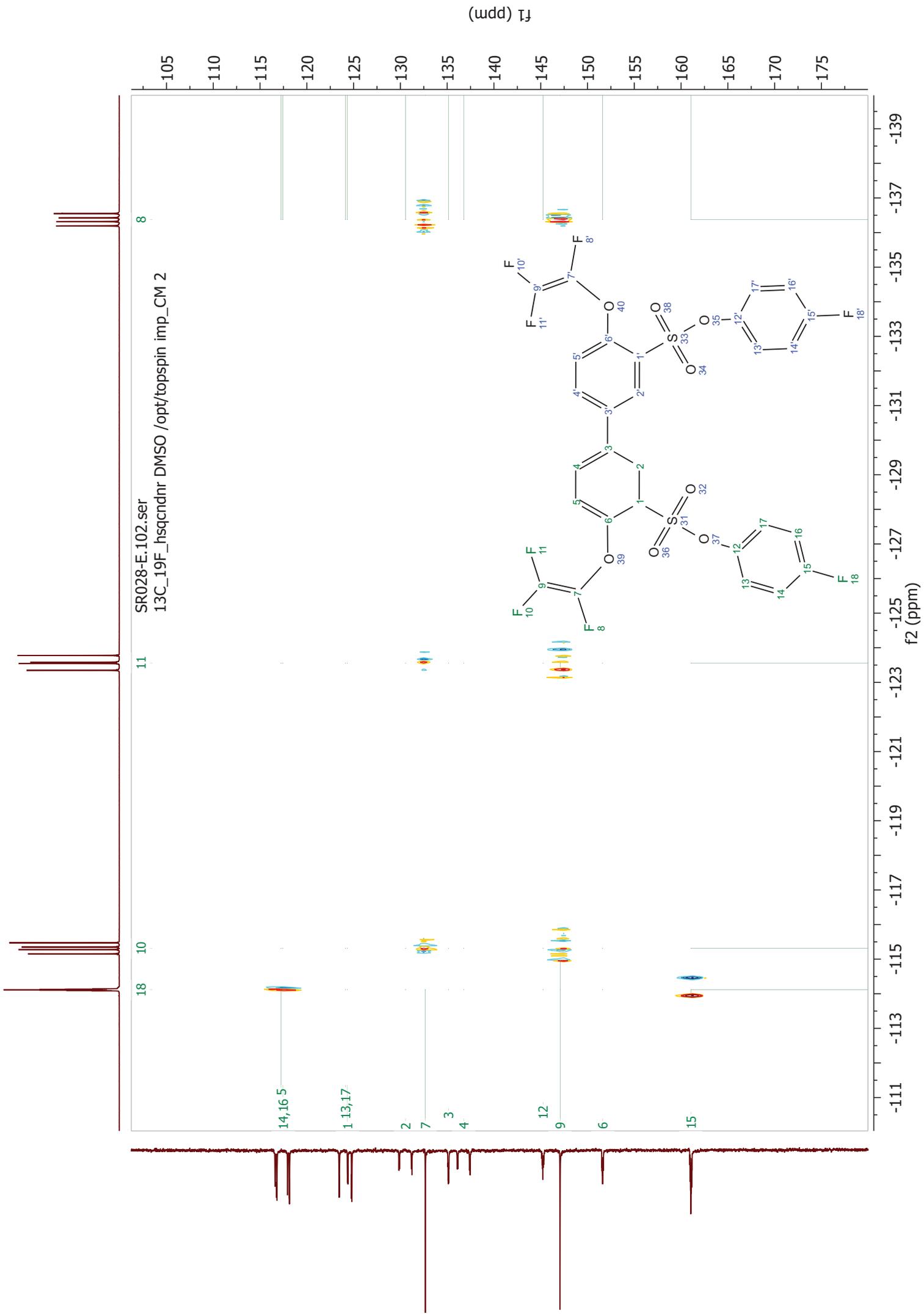




SR028-E 13C cpd{19F}

SR028-E.101.fid
 13C_zgpgg_19Fbbi DMSO /opt/topspin imp_CM 2

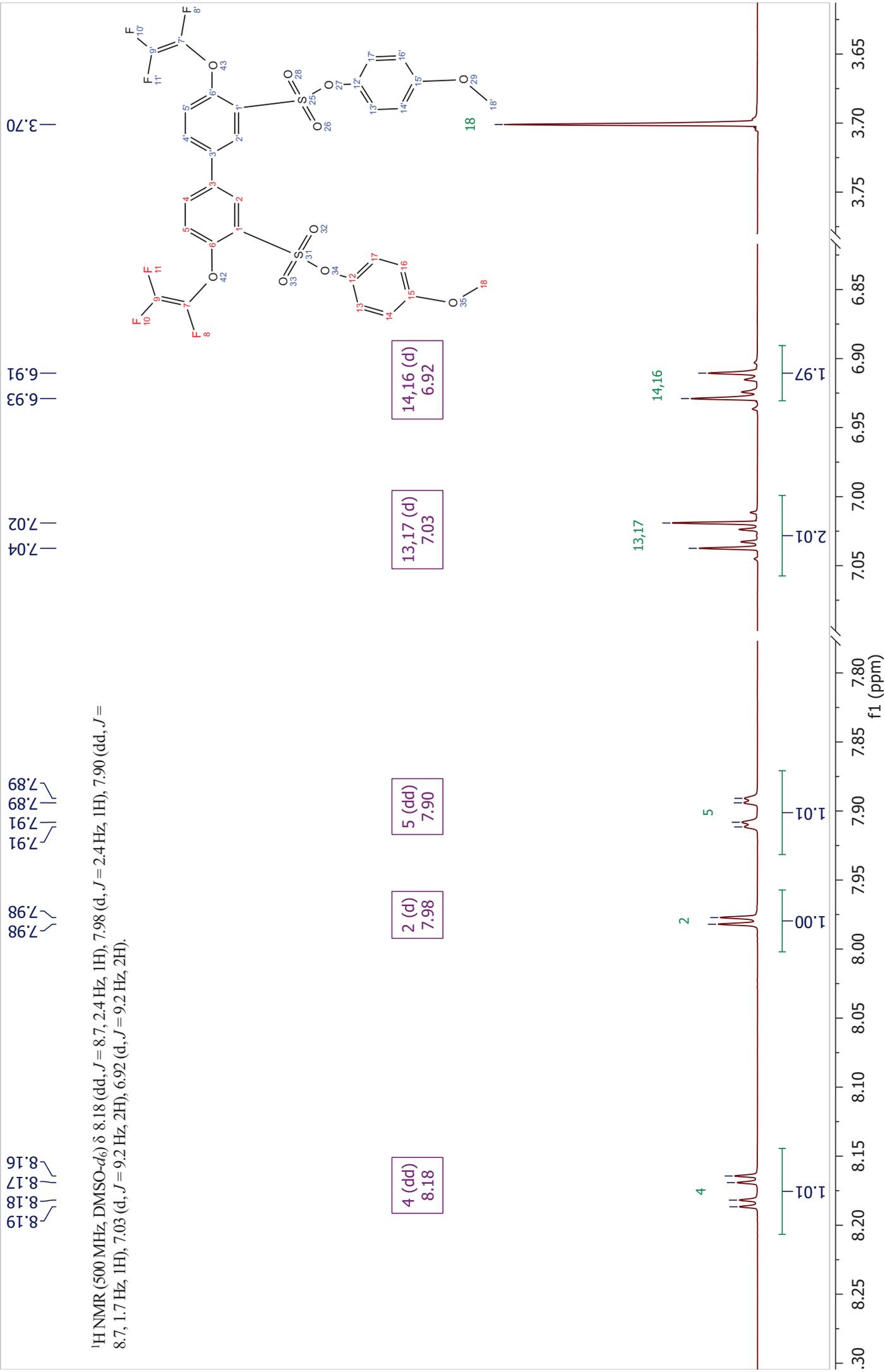




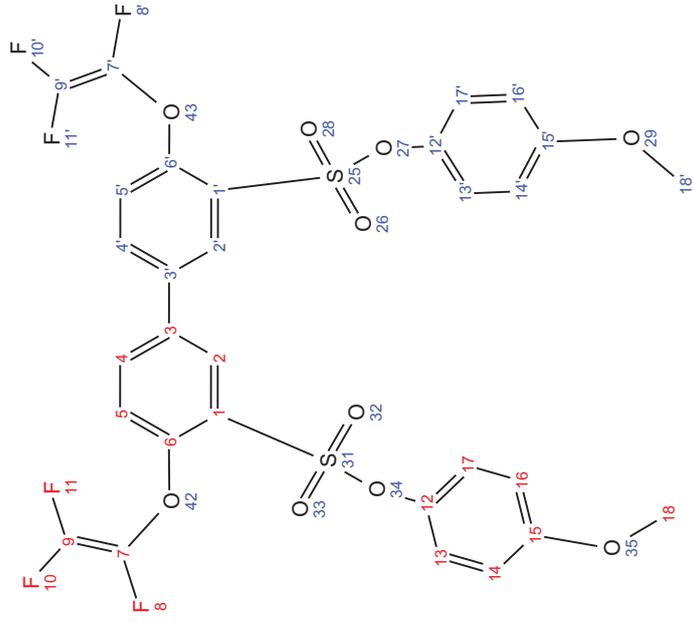
1.4 Annexe 4 : Spectres RMN pour l'élucidation totale du monomère (TFVE)ESR_C

SR030-E.7.fid

¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 8.18 (dd, *J* = 8.7, 2.4 Hz, 1H), 7.98 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.90 (dd, *J* = 8.7, 1.7 Hz, 1H), 7.03 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 6.92 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H).



-136.15
-136.27
-136.38
-136.51



-123.38
-123.58
-123.62
-123.82

-117.21

-115.16
-115.28
-115.35
-115.48

8 (dd)
-136.33

11 (dd)
-123.60

10 (dd)
-115.32

8

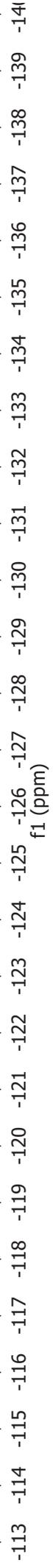
11

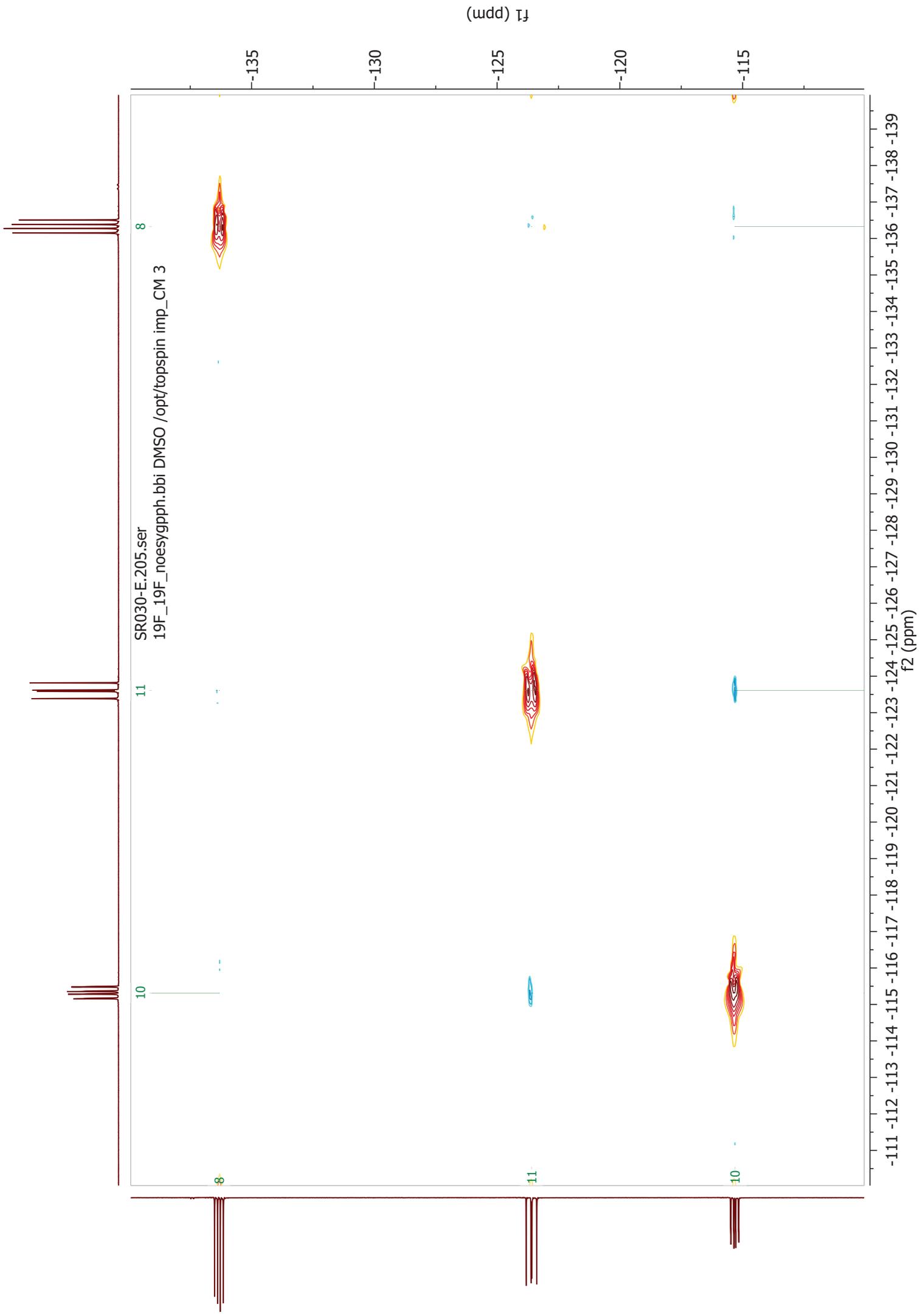
10

1.16

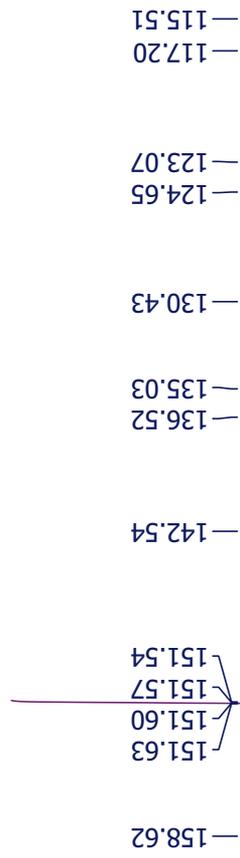
1.08

1.00

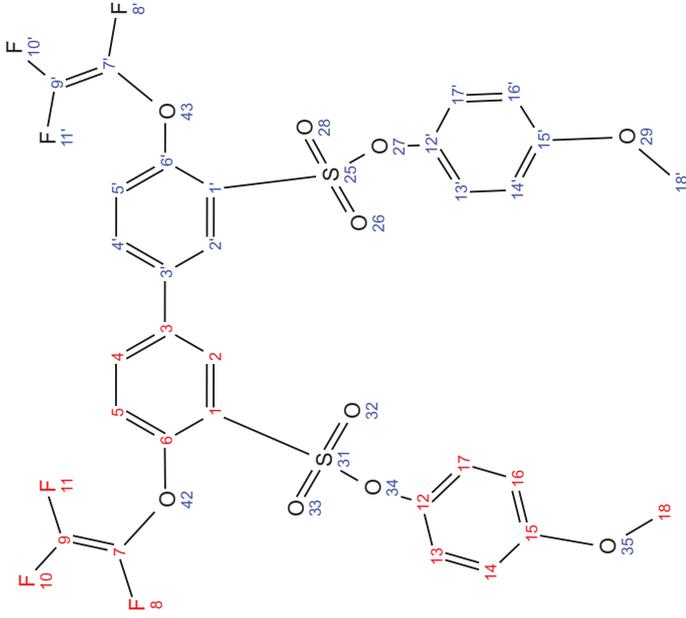




SR028-E.2.fid
13C_cpds DMSO /opt/topspin imp_CM 7



55.94



6 (q)
151.58

12

15

13,17

14,16

6
9

2

3

4

7

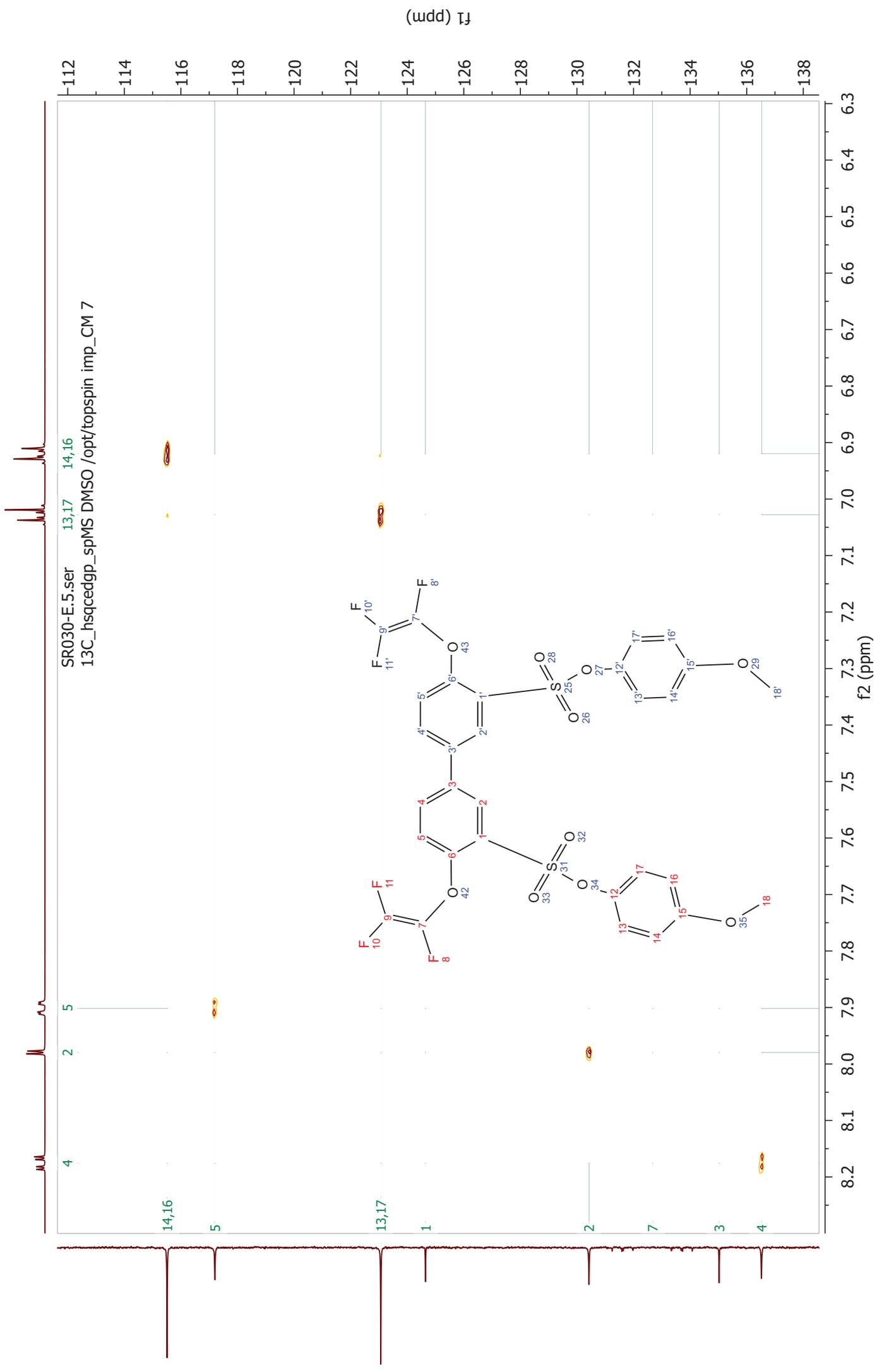
1

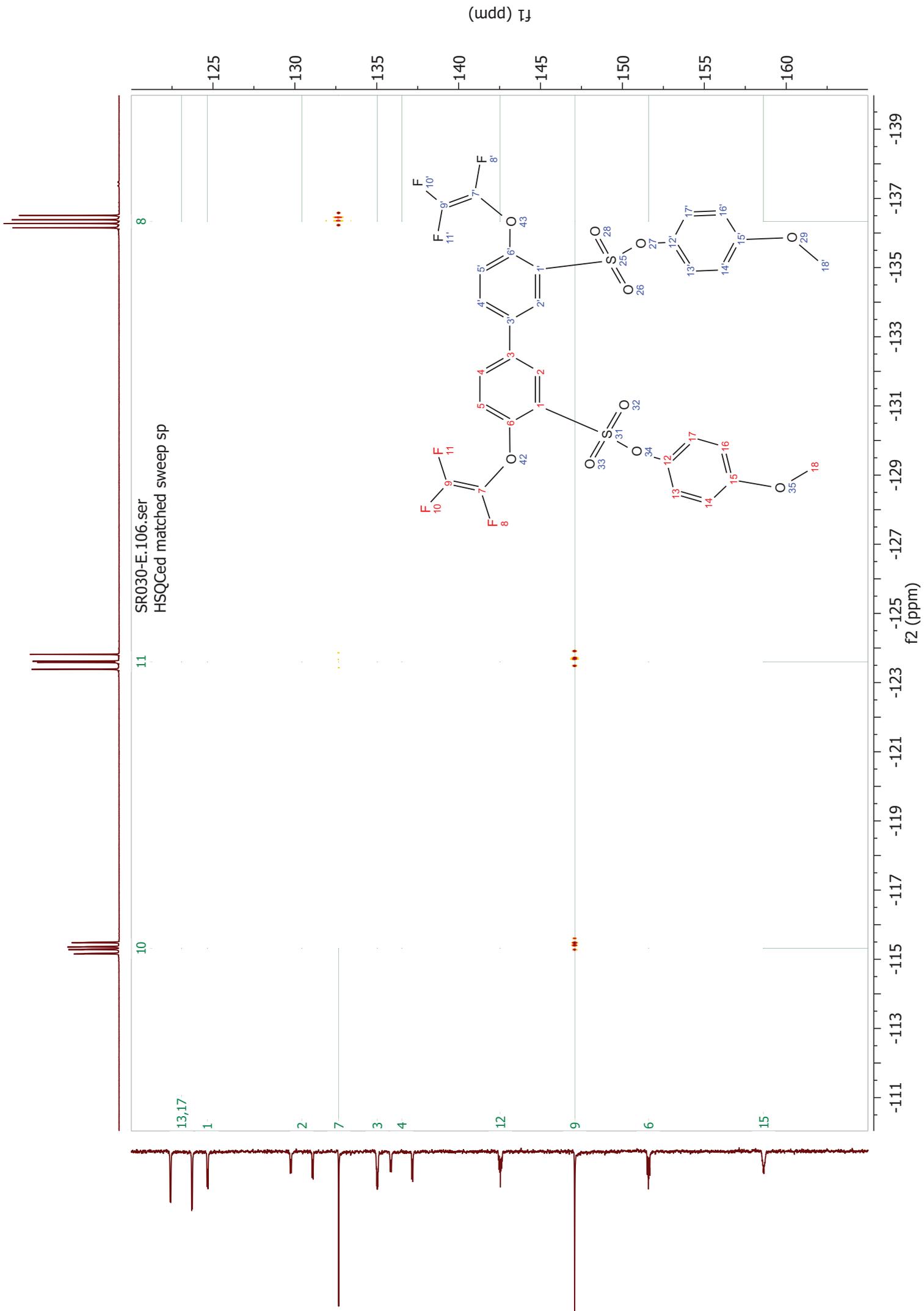
5

1.00

f1 (ppm)

160 155 150 145 140 135 130 125 120 115 110 105 100 95 90 85 80 75 70 65 60 55

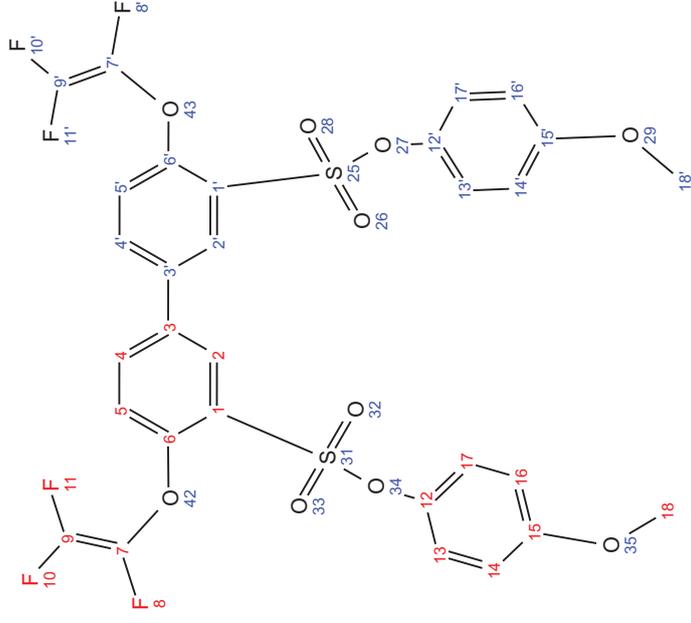




SR030-E.101.fid
13C_zgpg_19Fbbi DMSO /opt/topspin imp_CM 3

132.68

147.08



7

9

1

3

12

6

15

2

4

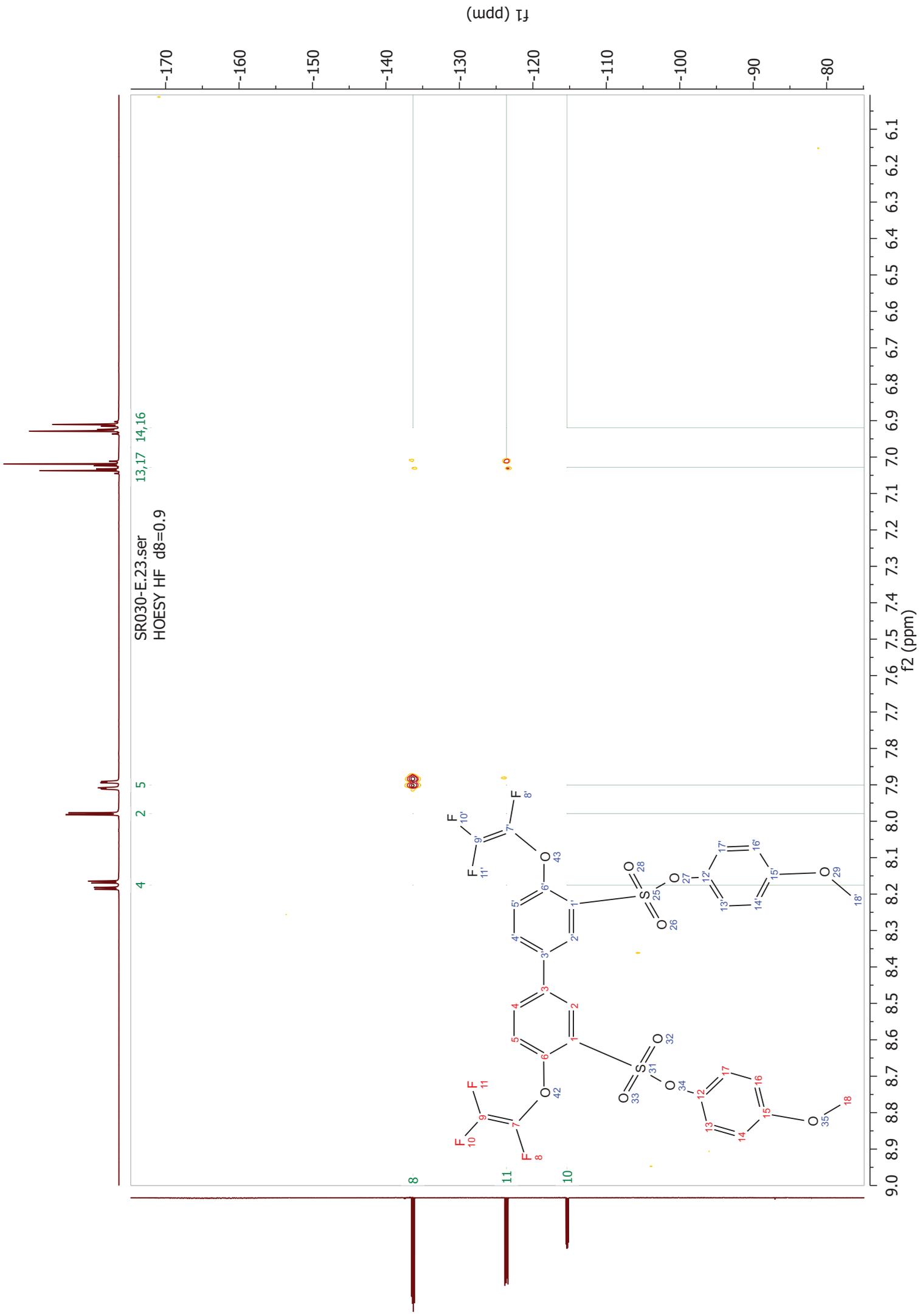
5

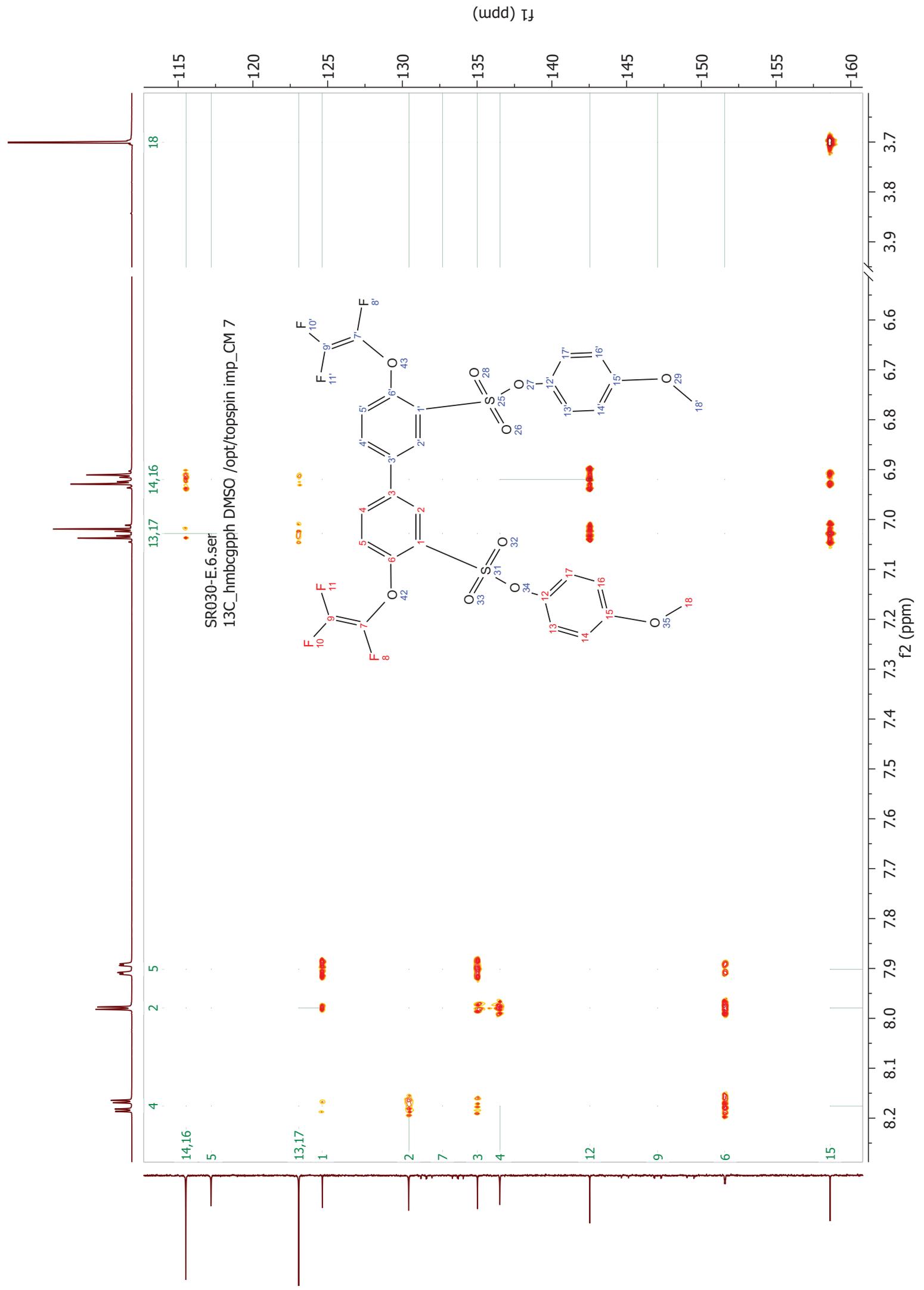
13,17

14,16

162 160 158 156 154 152 150 148 146 144 142 140 138 136 134 132 130 128 126 124 122 120 118 116 114 112 110 108 106 104 102

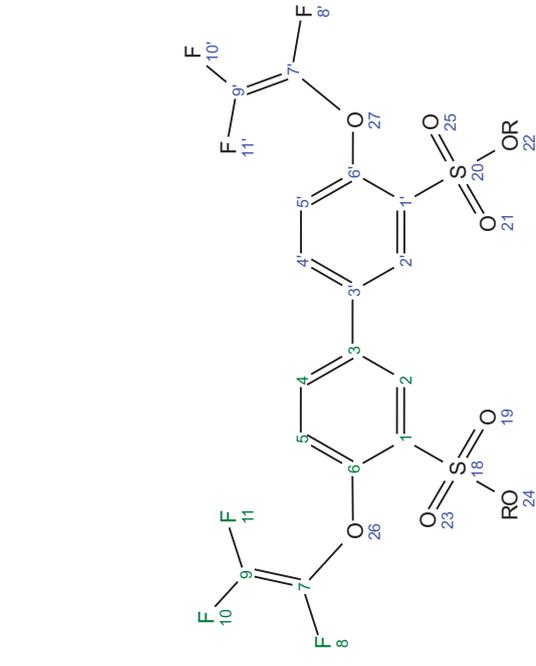
f1 (ppm)





1.5 Annexe 5 : Spectres RMN pour l'élucidation totale du monomère (TFVE)ASH

SR025-E.1.fid
1H_zg DMSO /opt/topspin imp_CM 11



8.02
8.01

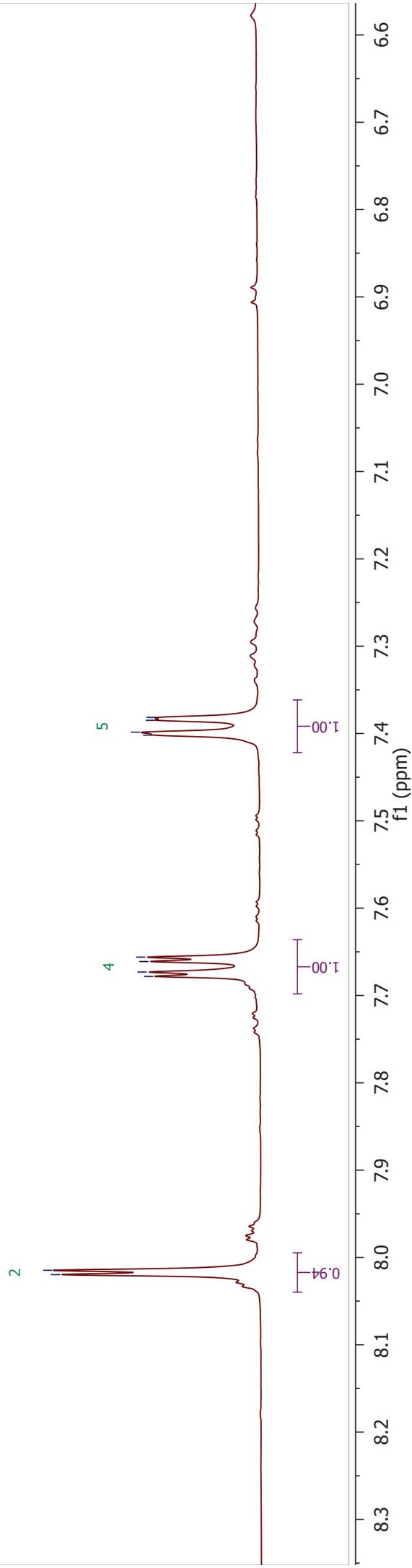
2 (d)
8.02

7.68
7.67
7.66
7.66

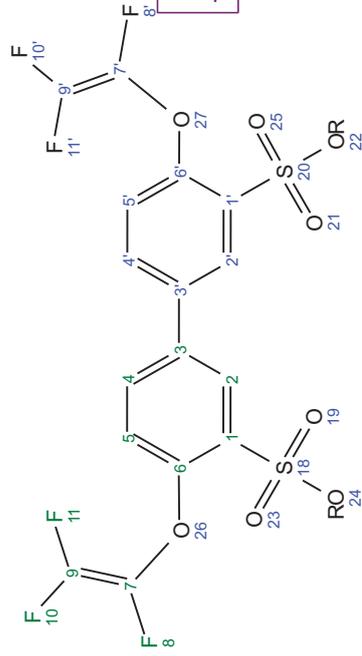
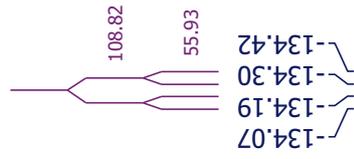
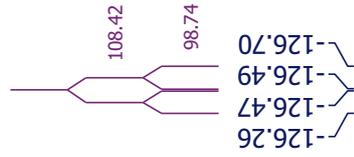
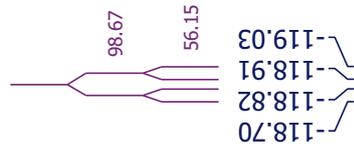
4 (dd)
7.67

7.40
7.40
7.38
7.38

5 (dd)
7.39



SR025-E.7.fid
F19 DMSO /opt/topspin imp_CM 11



10 (dd)
-118.87

11 (dd)
-126.48

8 (dd)
-134.24

10

11

8

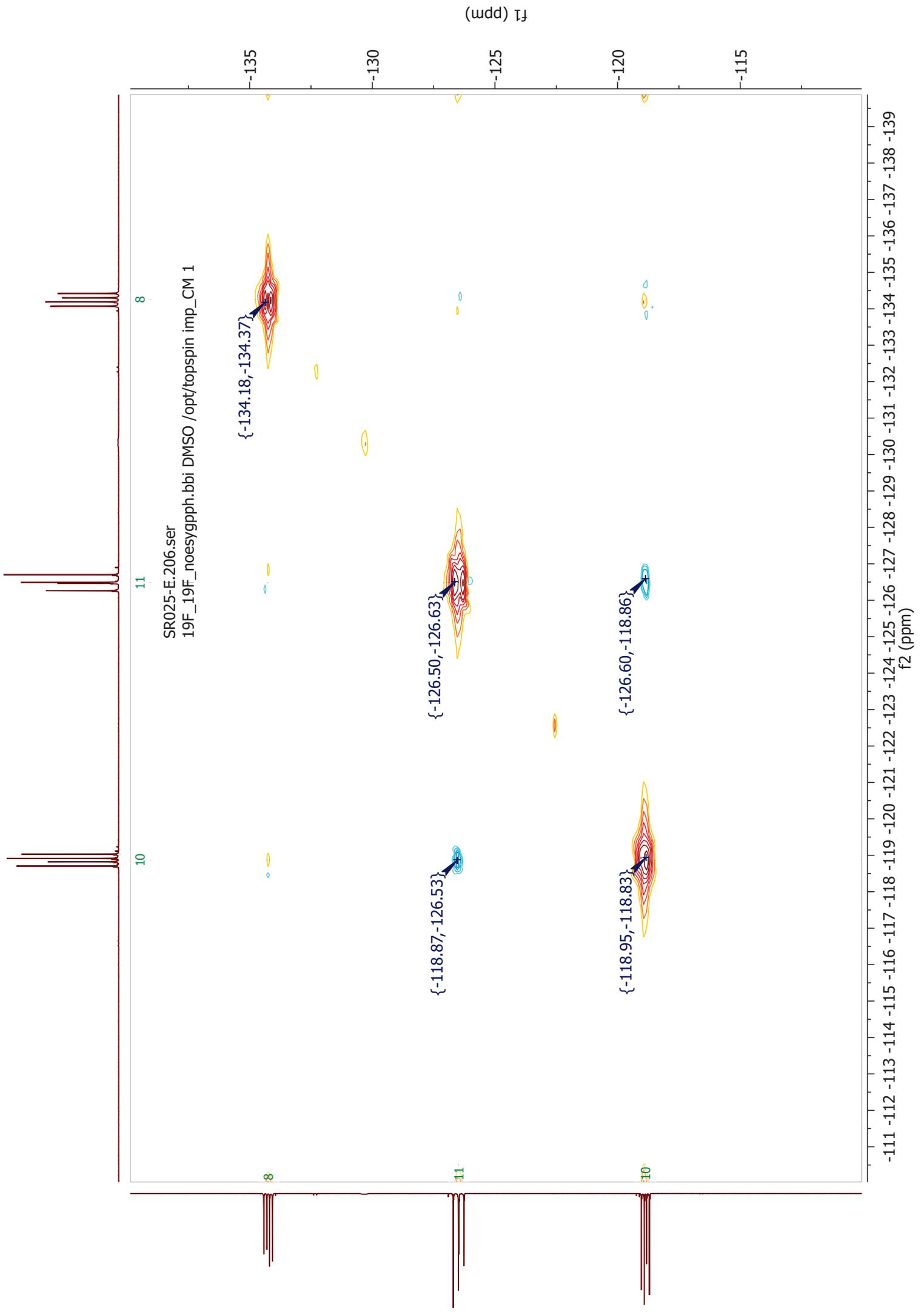
1.00

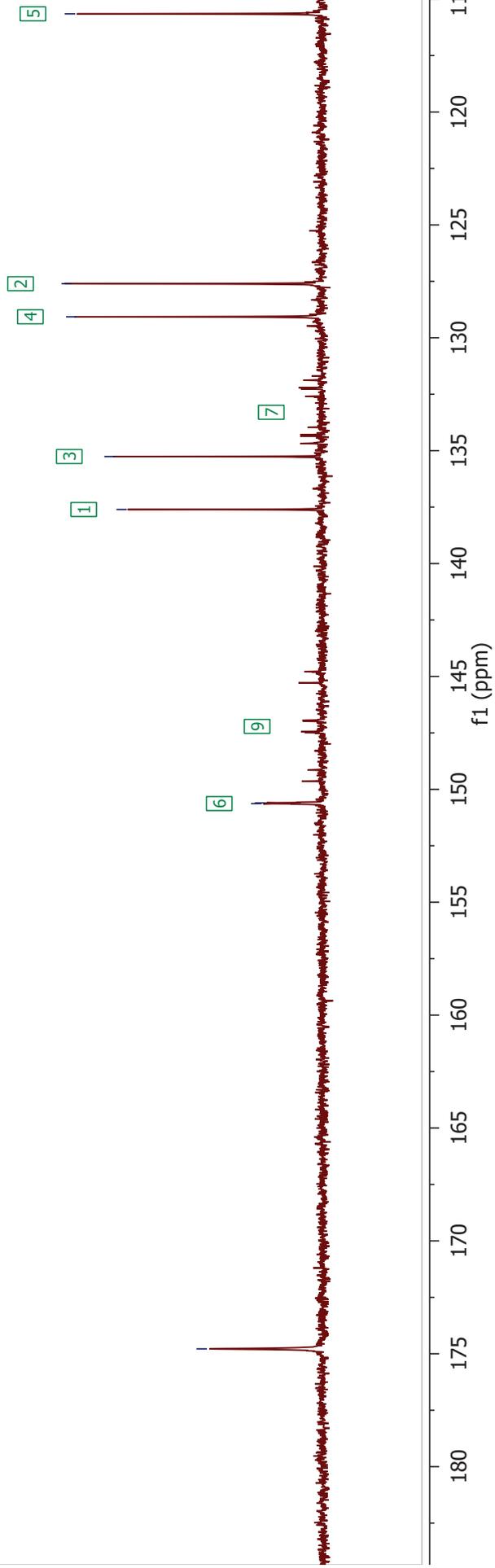
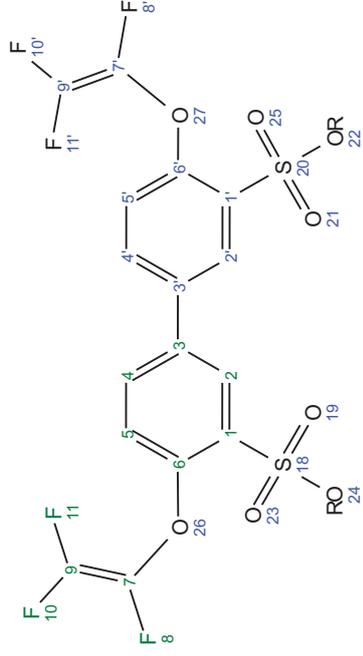
0.93

0.96

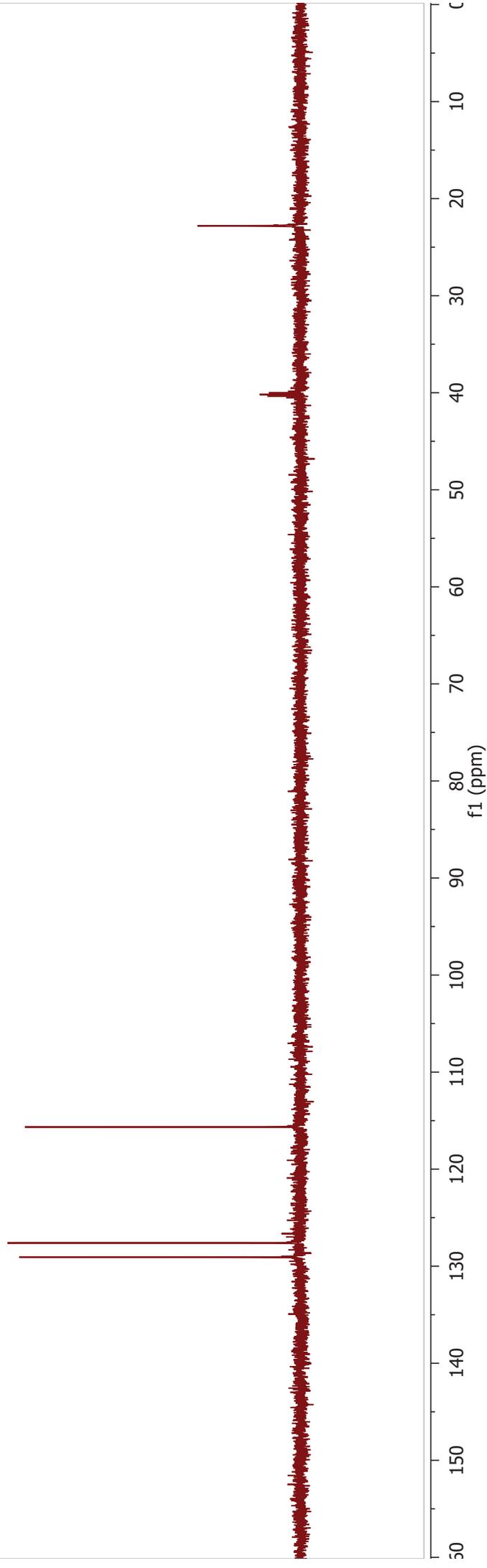
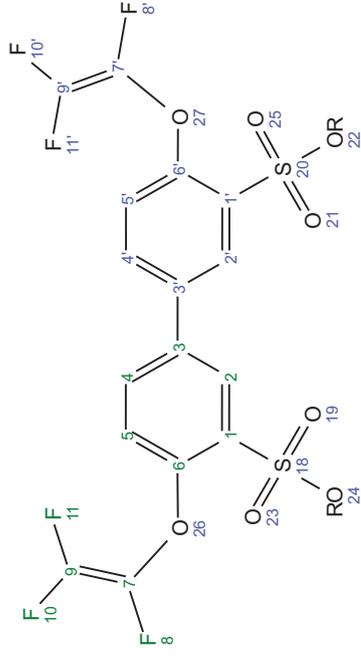
-117 -118 -119 -120 -121 -122 -123 -124 -125 -126 -127 -128 -129 -130 -131 -132 -133 -134 -135 -136

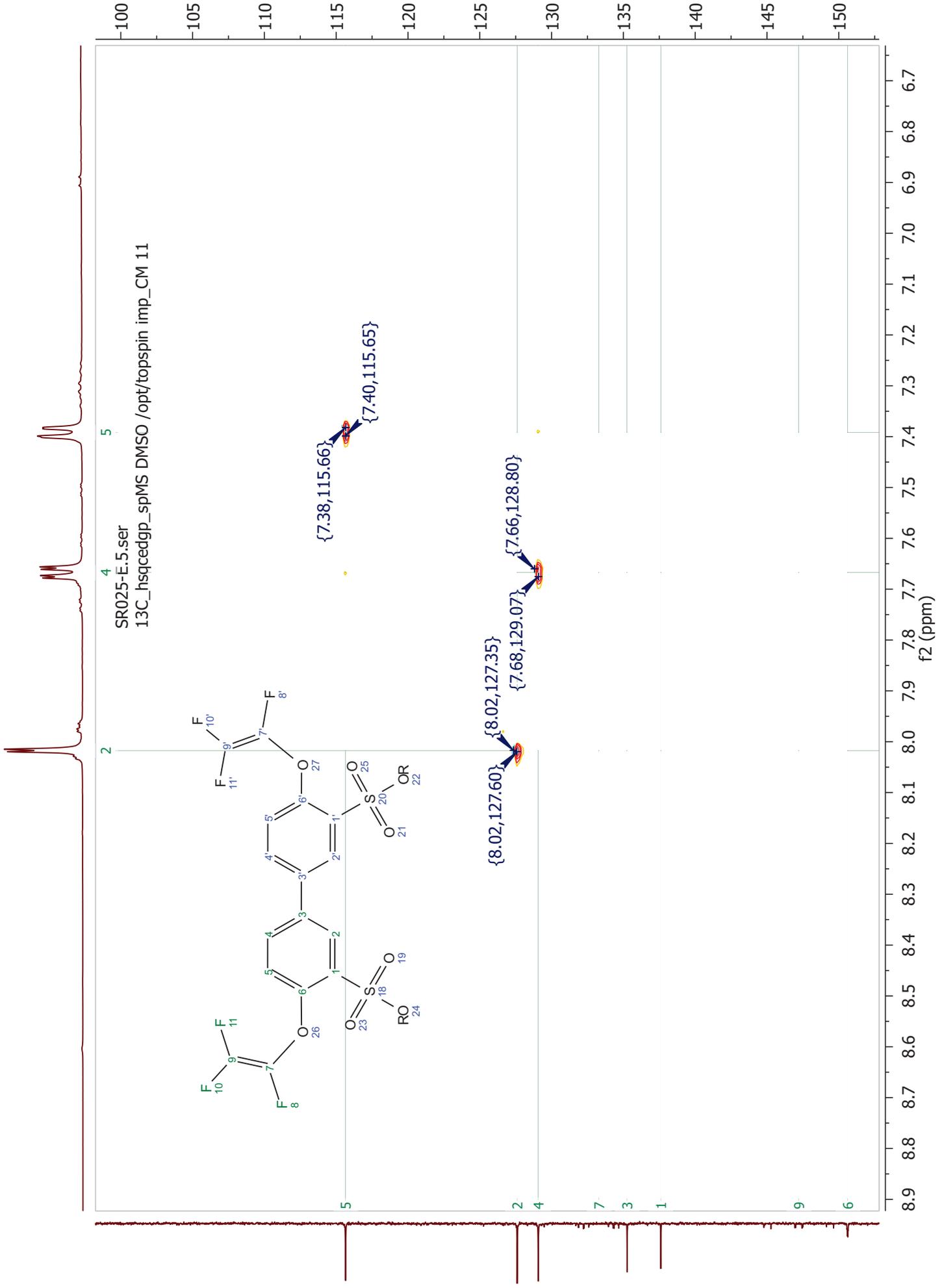
f1 (ppm)

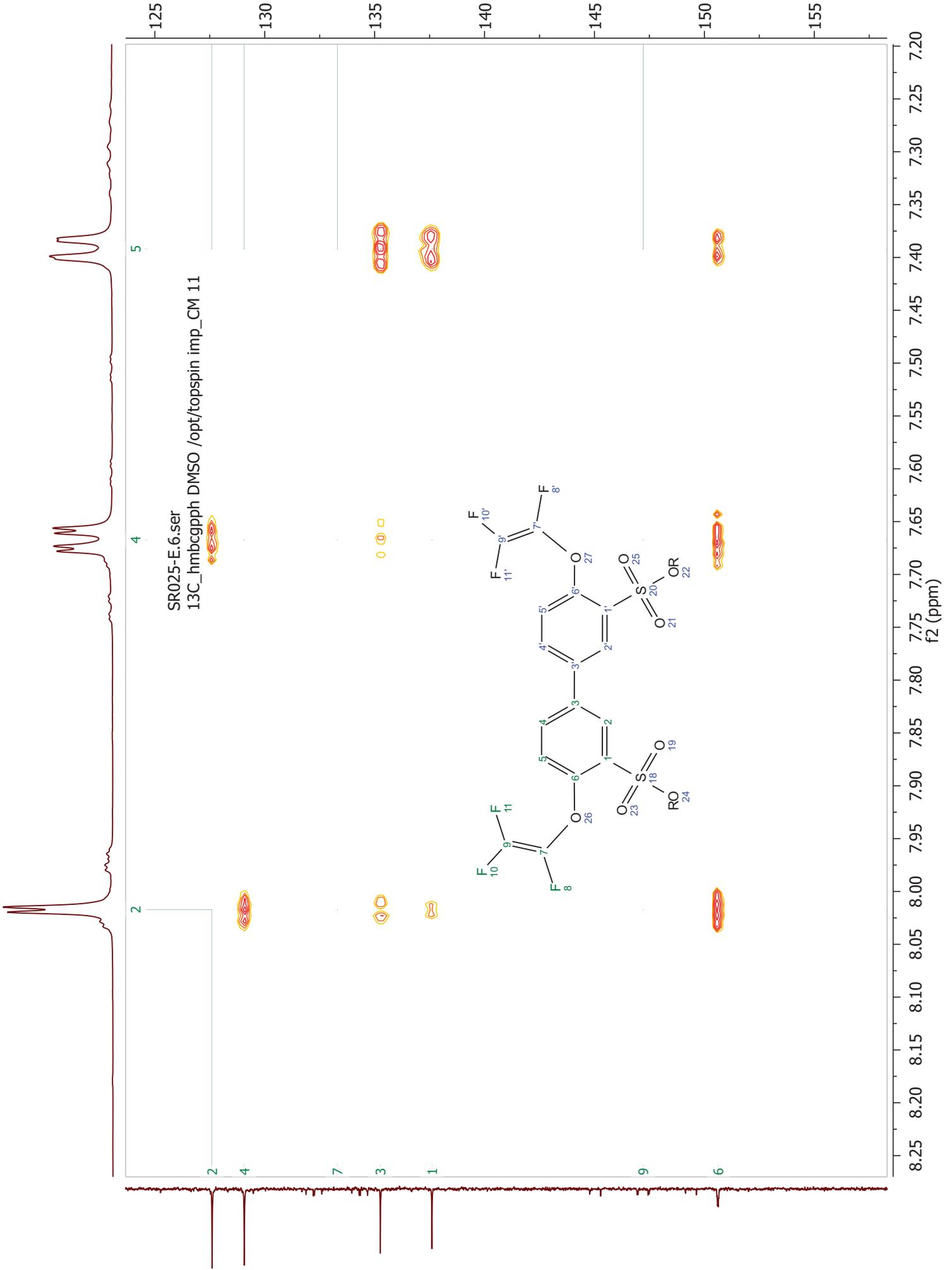




SR025-E.3.fid
13C_dept135 DMSO /opt/topspin imp_CM 11

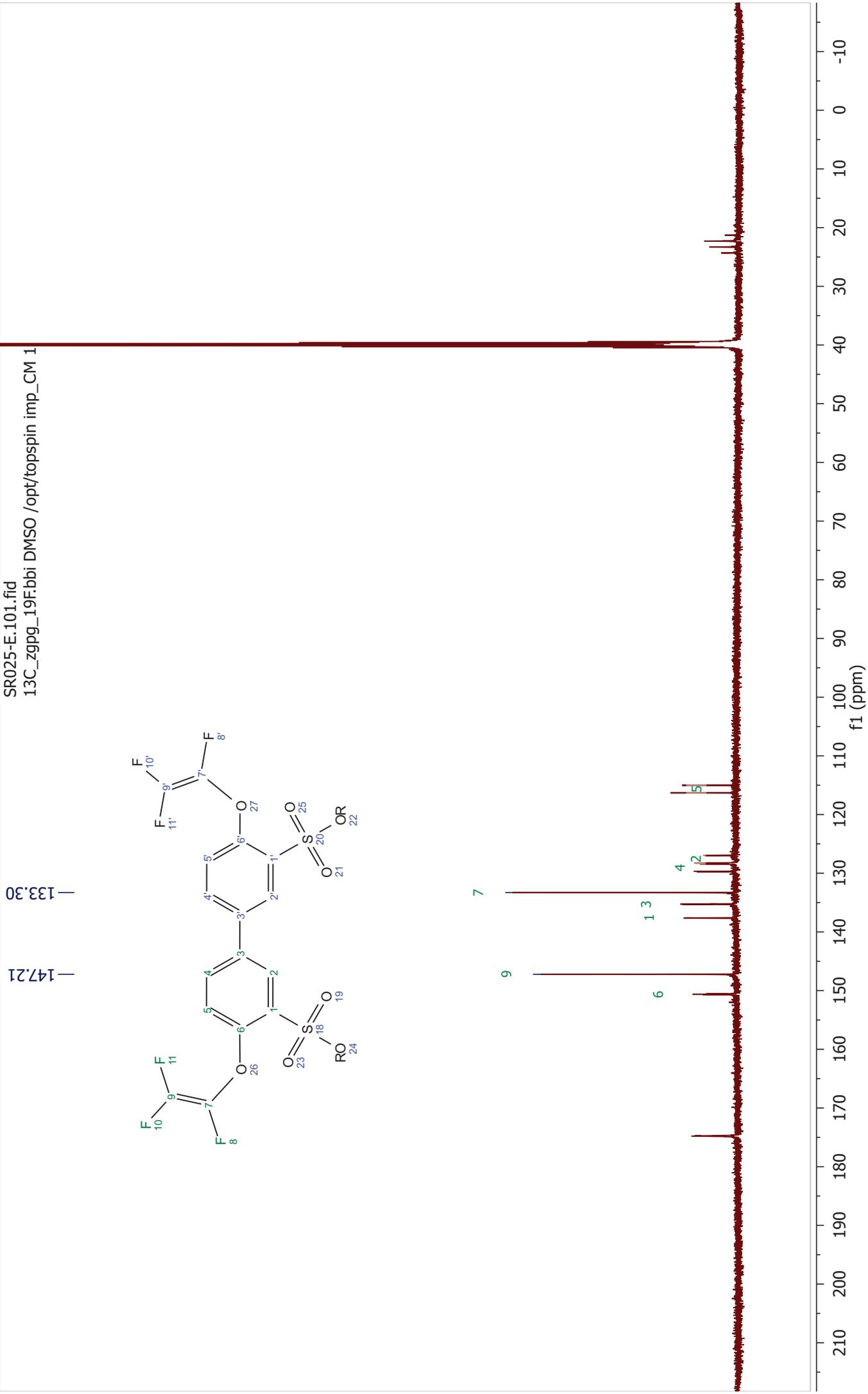


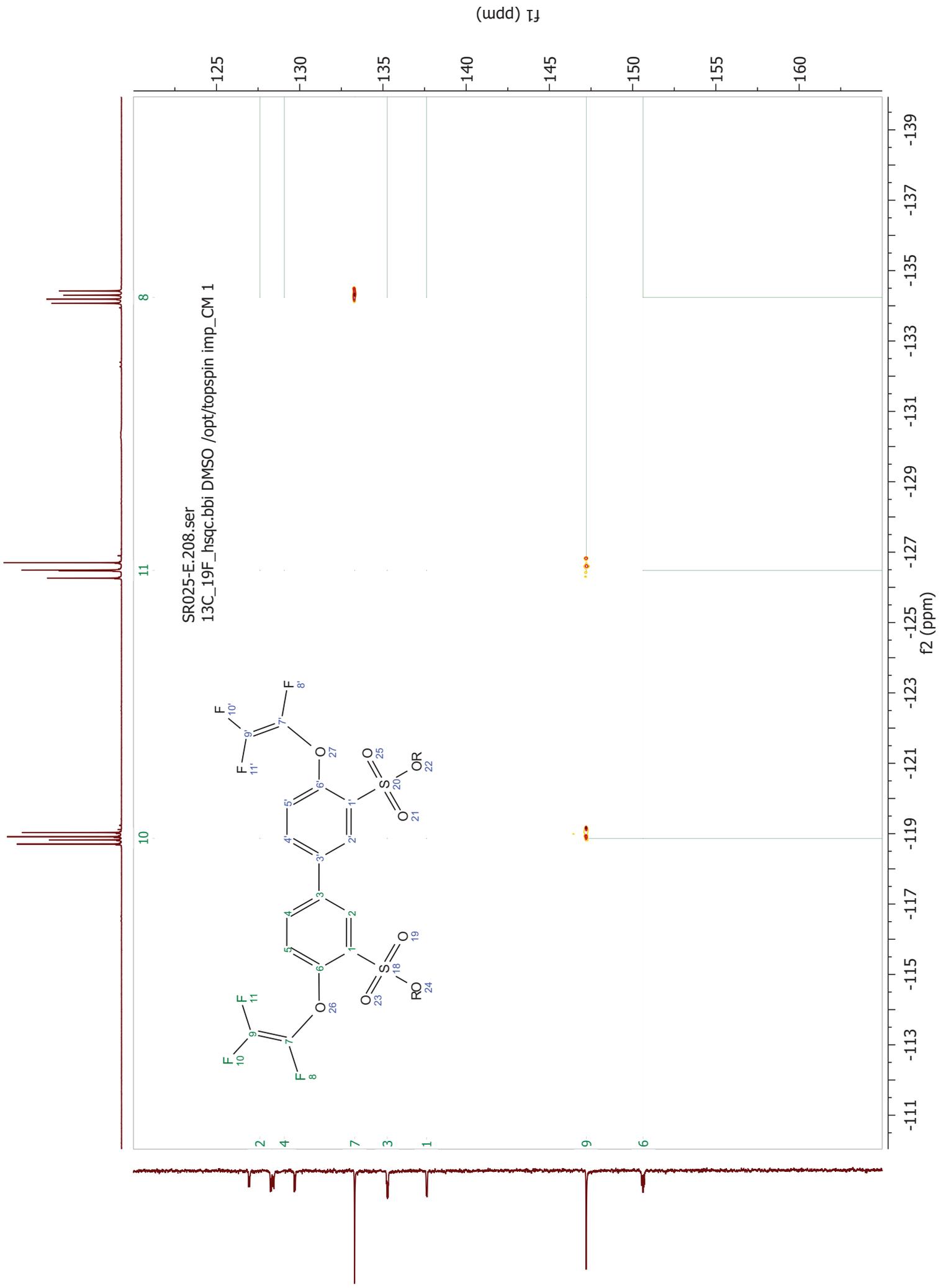


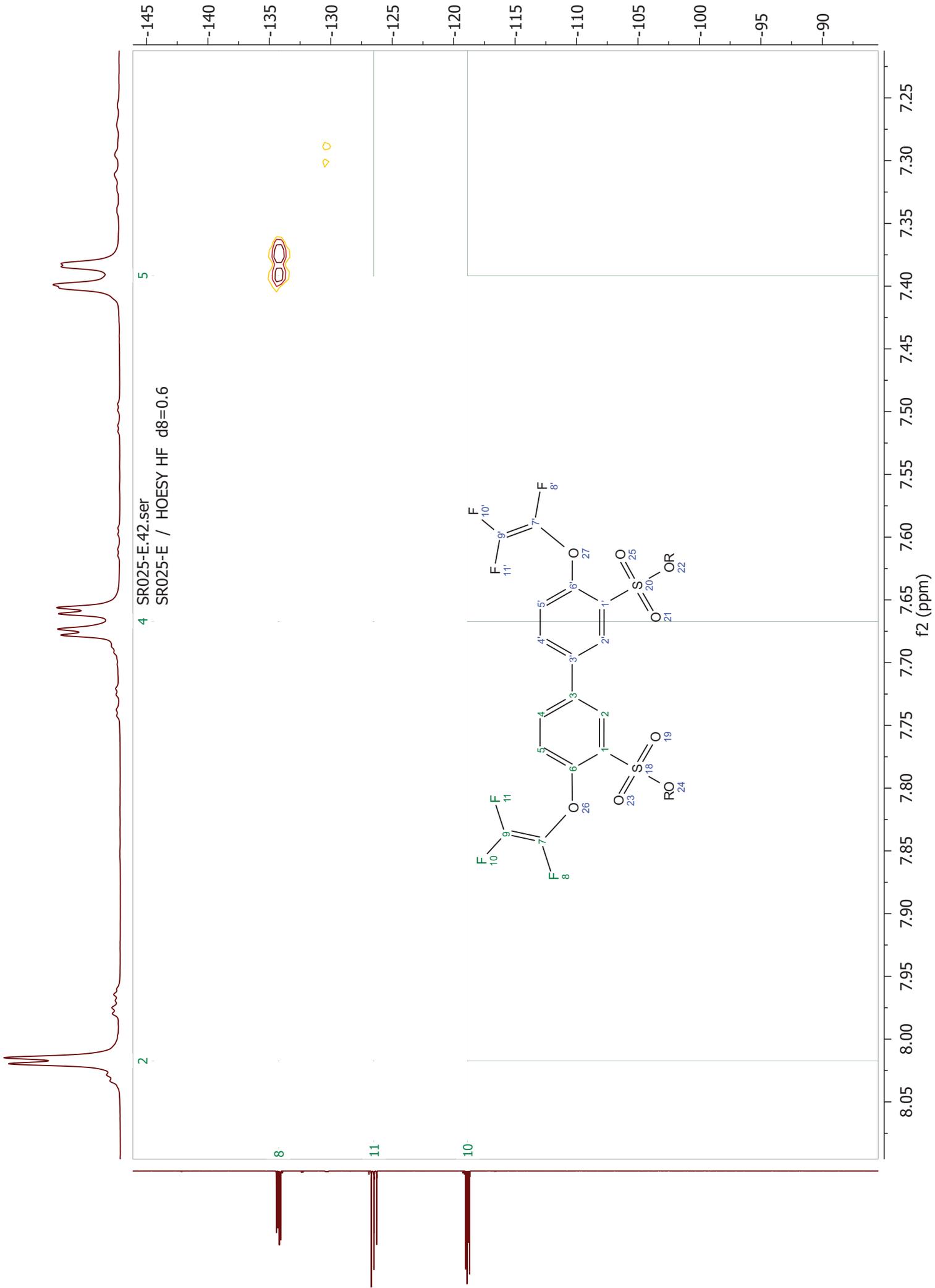


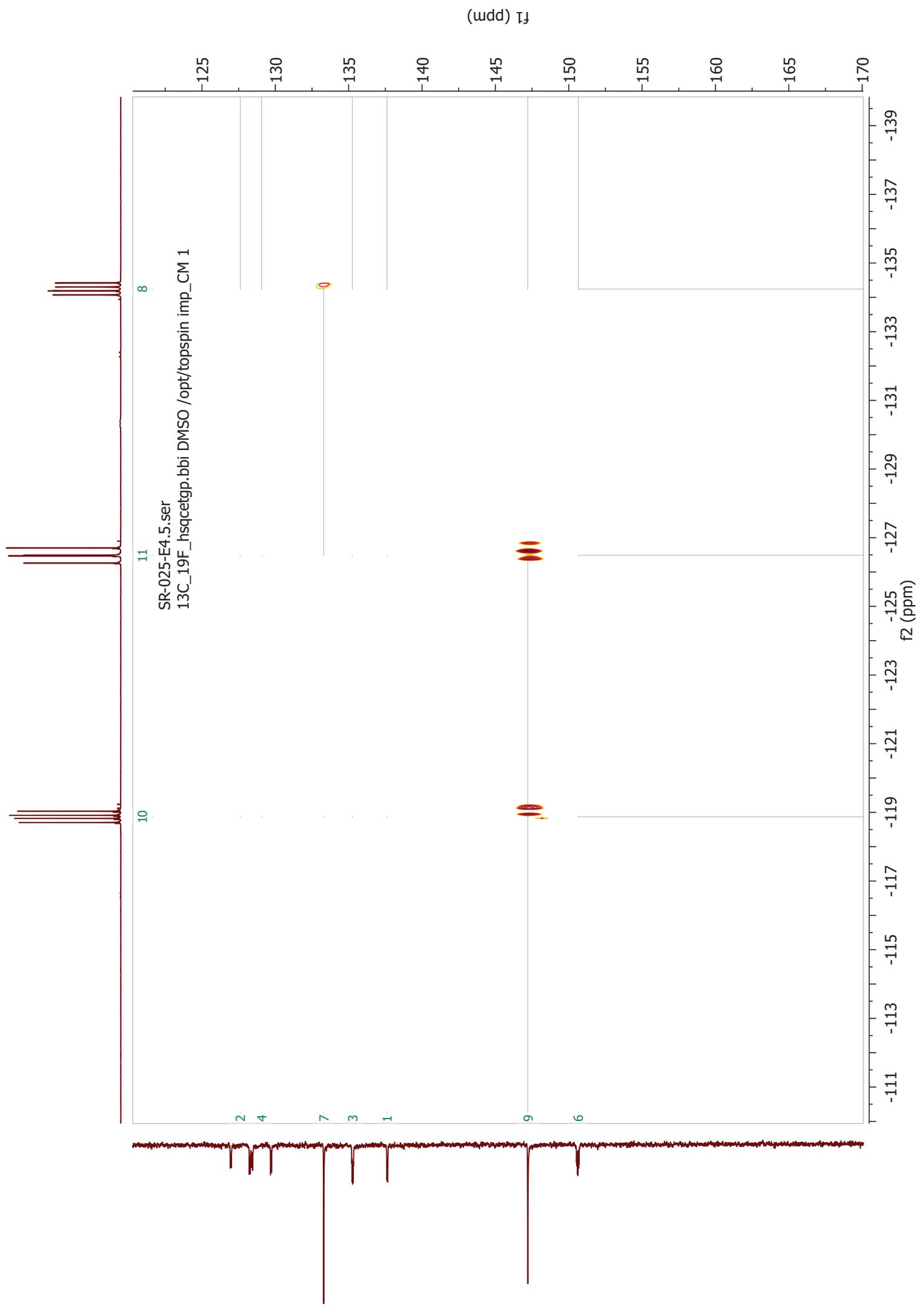
S- 025E O^3c $\text{O}^d\{\text{H}^9\text{F}\}$

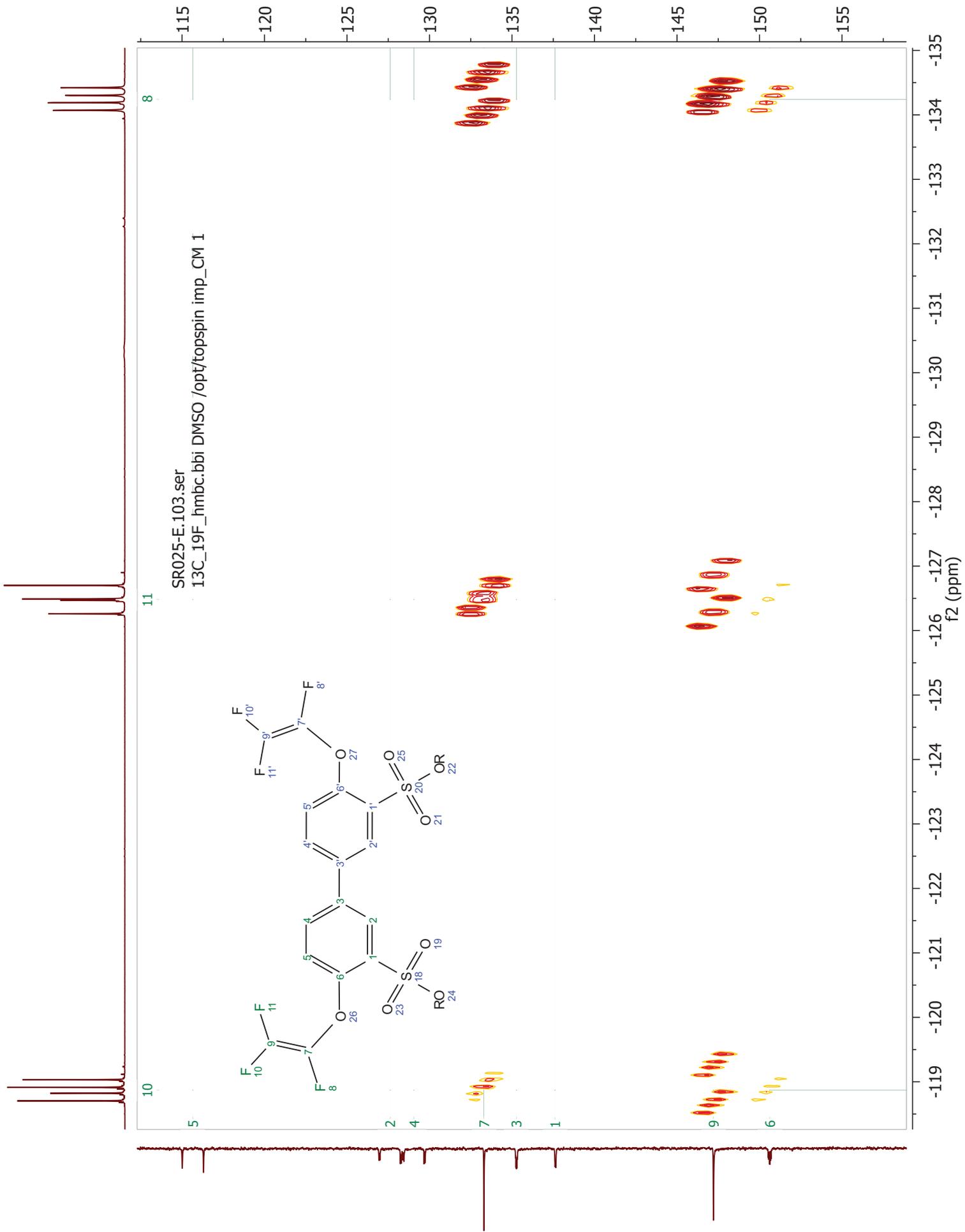
SR025-E.101.fid
13C_zgpg_19F.bb1 DMSO /opt/topspin imp_CM 1



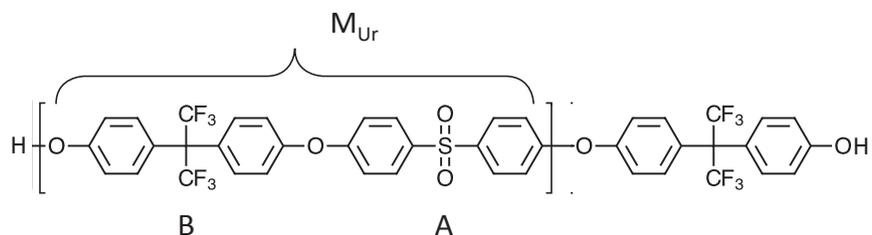








1.6 Annexe 6 : Calcul des pseudo-blocs dans la synthèse d'une polysulfone « statistique »



$$M_{BH} = \frac{M_{UR}}{2} \times DP + M_{ext}$$

$$DP = \frac{1+r}{1-r} \quad r = \frac{DP-1}{DP+1} \quad r = \frac{n_a}{n_b} < 1$$

Annexe 1. Calcul des pseudo-blocs dans la synthèse d'une polysulfone « statistique »

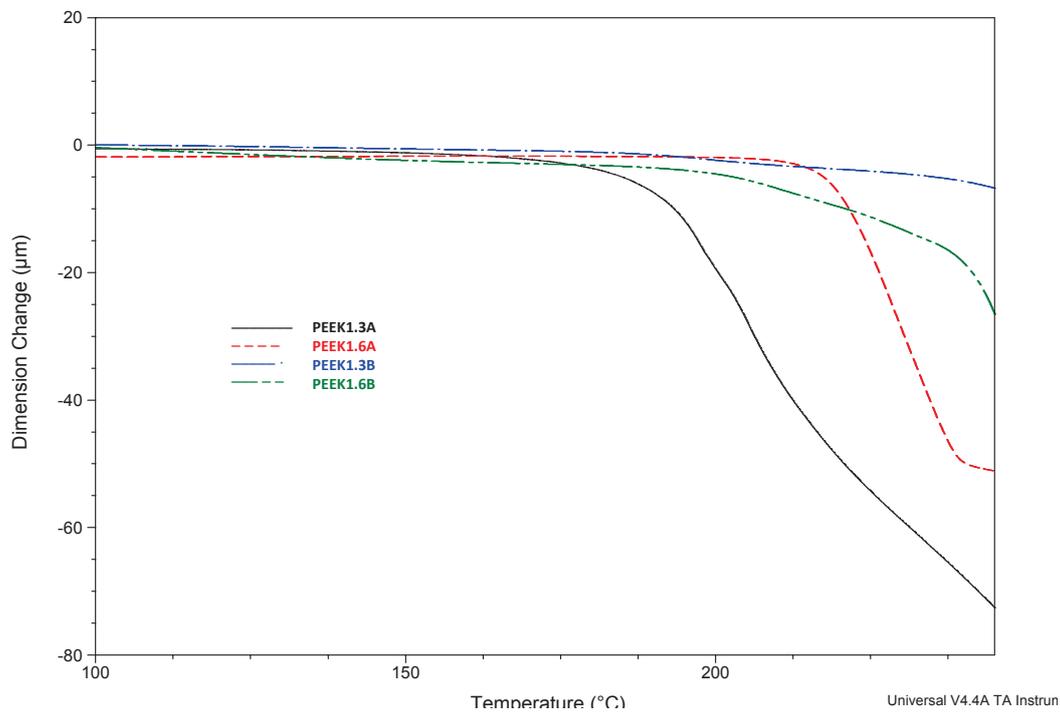
Pour le polymère PS1.6B si on substitue les valeurs on obtient :

$$r = \frac{n_A}{n_B} = 0,72747 \quad \Rightarrow \quad DP = 6,33$$

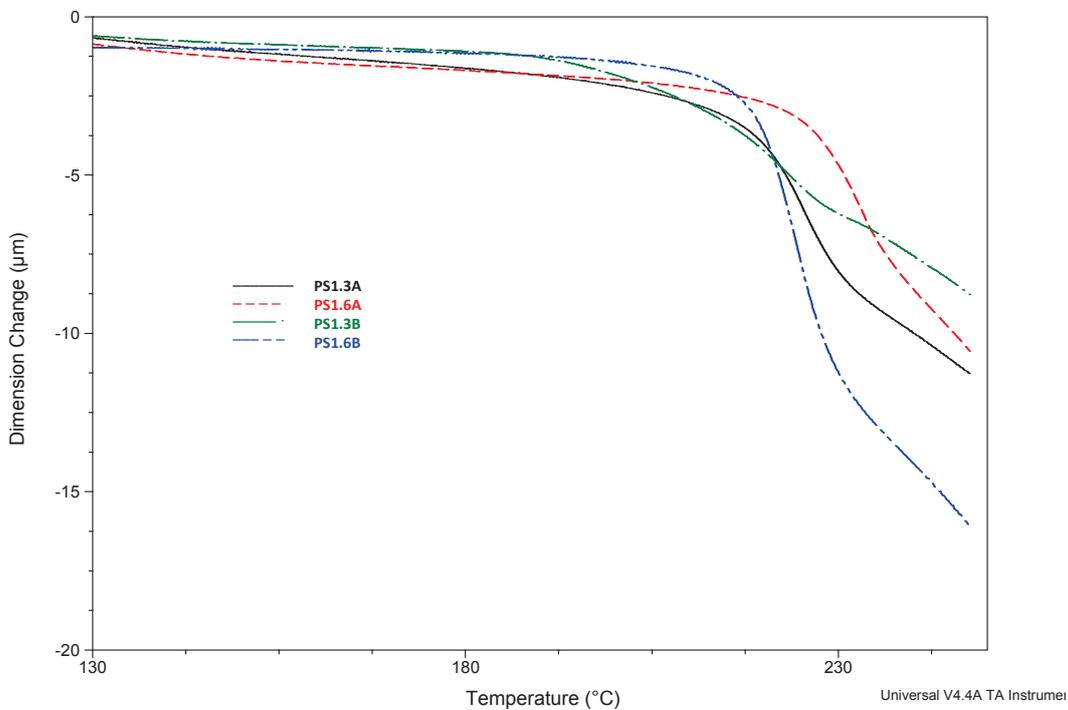
$$M_{BH} = \frac{550,468}{2} \times 6,33 + 336,23 = \mathbf{2080 \text{ g/mol}}$$

M_{BS} est la masse du motif de répétition de l'unité hydrophile (elle raboute les séquences hydrophobes).

1.7 Annexes 7 et 8: TMA des polymères statistiques



Annexe 2. TMA de la série de polymères PEEK « statistiques »

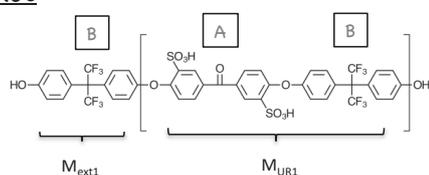


Annexe 3. TMA de la série de polymères PS « statistiques »

1.8 Annexe 9 : Calcul de la longueur des blocs pour la synthèse d'un polyaryléther sulfoné à blocs

La masse molaire moyenne en nombre des 2 blocs est préalablement fixée (M_1 et M_2). En fonction de la structure du polymère considéré (M_{UR1} -masse molaire de l'unité de récurrence- et M_{ext} -masse molaire de l'extrémité - sont connus), les rapports r_1 et r_2 peuvent être déterminés selon :

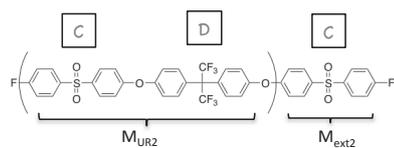
1^{er} bloc



$$M_1 = \frac{M_{UR1}}{2} \times DP_1 + M_{ext1}$$

$$DP_1 = \frac{1+r_1}{1-r_1} \quad r_1 = \frac{DP_1-1}{DP_1+1} \quad r_1 = \frac{n_A}{n_B} < 1$$

2nd bloc



$$M_2 = \frac{M_{UR2}}{2} \times DP_2 + M_{ext2}$$

$$DP_2 = \frac{1+r_2}{1-r_2} \quad r_2 = \frac{DP_2-1}{DP_2+1} \quad r_2 = \frac{n_D}{n_C} < 1$$

Par ailleurs, la synthèse de polymères de haute masse molaire requiert une parfaite stœchiométrie des fonctions réactives. Cette conditions est remplie si :

$$2(n_B - n_A) + 2n_D = n_C$$

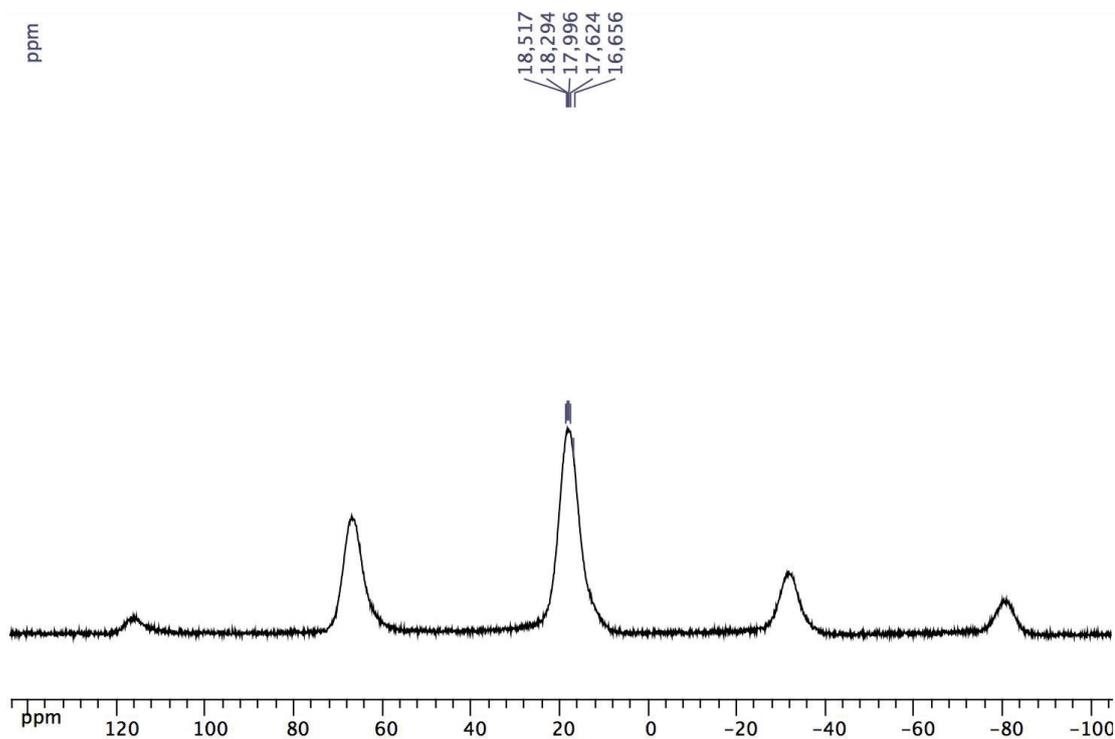
le nombre de moles de n_C en découle :

$$n_C = n_A \times \frac{r_1 - 1}{r_2 r_1 - r_1}$$

En fixant le nombre de moles de monomère A (n_A), il est possible de calculer n_B

$$(n_B = n_A / r_1), n_C (n_C = n_A \times \frac{r_1 - 1}{r_2 r_1 - r_1}) \text{ et } n_D (n_D = r_2 n_C)$$

1.9 Annexe 10 : Spectre RMN ^{31}P du solide d'un polymère CARDOX phosphoné



Annexe 5. Spectre RMN du solide (500 MHz) du phosphore d'un polymère CARDOX phosphoné