



HAL
open science

Sulfonation du polyfluorure de vinylidène (PVDF) : Analyse structurale par RMN multinoyaux ^1H , ^{13}C , ^{19}F

Amélie Martin

► To cite this version:

Amélie Martin. Sulfonation du polyfluorure de vinylidène (PVDF) : Analyse structurale par RMN multinoyaux ^1H , ^{13}C , ^{19}F . Chimie organique. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMR117 . tel-04552934

HAL Id: tel-04552934

<https://theses.hal.science/tel-04552934>

Submitted on 19 Apr 2024

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.



Normandie Université



THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **CHIMIE**

Préparée au sein de l'**Université de Rouen Normandie**

Sulfonation du polyfluorure de vinylidène (PVDF): Analyse structurale par RMN multinoyaux {¹H, ¹³C, ¹⁹F}

Présentée et soutenue par
AMELIE MARTIN

Thèse soutenue le 14/12/2022
devant le jury composé de :

M. HASSAN OULYADI	Professeur des Universités - Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
MME KATERYNA FATYEYEVA	Maître de Conférences - Université de Rouen Normandie	Co-directeur de thèse
M. LOIC LE PLUART	Professeur des Universités - Université de Caen Normandie	Président du jury
MME CHRISTIE AROULANDA	Maître de Conférences - UNIVERSITE PARIS-SACLAY	Membre du jury
M. CEDRIC LORTHIOIR	Chargé de Recherche - Sorbonne Université	Membre du jury
M. PATRICK JUDEINSTEIN	Directeur de Recherche - UNIVERSITE PARIS-SACLAY	Rapporteur du jury
MME VERONIQUE MONTEBAULT	Professeur des Universités - UNIVERSITE LE MANS	Rapporteur du jury

Thèse dirigée par **HASSAN OULYADI** (CHIMIE ORGANIQUE, BIOORGANIQUE, REACTIVITE, ANALYSE) et **KATERYNA FATYEYEVA** (LABORATOIRE POLYMERES BIOPOLYMERES SURFACES)

« Il n'y a qu'une façon d'apprendre : c'est par l'action. Tout ce que tu avais besoin de savoir, c'est le voyage qui te l'a enseigné. »

Paulo Coelho, *L'Alchimiste*

« Follow the white rabbit. »

Trinity à Neo – *The Matrix Film*, 1999. Dir. les Wachowski

À mes grands-parents,

À mes parents et mon frère,

À Josiane et Louise.

Remerciements

Je remercie tout d'abord les directeurs de mes deux laboratoires d'accueil de m'avoir accueilli au sein de leurs unités de recherche : Monsieur Pierre-Yves RENARD au laboratoire *Chimie Organique, Bioorganique, Réactivité et Analyse* (COBRA) et Messieurs Thierry JOUENNE et Pascal COSETTE au laboratoire *Polymères, Biopolymères, Surfaces* (PBS).

Je voudrais transmettre mes sincères remerciements au Professeur Hassan OULYADI, mon directeur de thèse, pour sa grande curiosité scientifique et son optimisme infailible. Merci de m'avoir fait découvrir le vaste monde de la spectroscopie RMN et pour toute l'aide apportée pour répondre à mes interrogations.

Je souhaite également transmettre ma profonde reconnaissance au Docteur Kateryna FATYEYeva, ma co-directrice de thèse, pour son empathie, sa pédagogie et son dynamisme qui m'ont été essentiels.

Merci à vous deux pour m'avoir accordé votre confiance, pour les discussions que nous avons pu avoir, pour l'apport de vos compétences scientifiques, pour votre patience et pour vos remarques précieuses qui m'ont permis d'apprendre et de progresser.

Je tiens à remercier Monsieur Patrick JUDEINSTEIN, Directeur de recherche au Centre de l'Énergie Atomique de l'université de Paris-Saclay ; Madame Véronique MONTEBAULT, Professeur des Universités à l'université du Mans ; Madame Christie AROULANDA, Maître de Conférences à l'université de Paris-Saclay ; Monsieur Loïc LE PLUART, Professeur des Universités à l'École Nationale des Sciences de l'Ingénieur de Caen, et Monsieur Cédric LORTHIOIR, Chargé de Recherche à l'université de la Sorbonne ; de leur intérêt qu'ils ont témoigné pour ce travail en acceptant de participer à ce jury.

Surtout, un grand merci au Docteur Cédric LORTHIOIR, pour son expertise en spectroscopie RMN en phase solide et pour sa grande pédagogie et son optimisme concernant les résultats évoqués lors de nos échanges. J'ai eu beaucoup de chance de vous avoir à mes côtés, que ce soit professionnellement mais également humainement.

Je remercie Monsieur Jens DITTMER et Madame Monique BODY pour la formation en spectroscopie RMN en phase solide au sein de leur laboratoire, *l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans*, mais tout particulièrement Jens DITTMER pour m'avoir donné l'opportunité de commencer l'étude de mes produits par spectroscopie RMN en phase solide et pour le temps consacré aux analyses et aux explications.

Merci aux membres des pôles administratif et logistique pour leur réactivité et leur aide : Gérald BELLANGER, Stella HY, Muriel BEUVRIER, Sidonie NUYTTEN, Guillaume CARPENTIER, Laurent CROGUENOC, Éric JOSSE et Gisèle DUVALET.

Merci aussi à Emilie PETIT et Françoise RINGOT pour les analyses élémentaires.

Je voudrais continuer par remercier mes collègues des laboratoires COBRA et PBS :

Merci à mes anciens acolytes italiens, Mattia et Andrea, qui m'ont accordé leur amitié dès les premiers jours et avec qui on a échangé de nombreux fous rires. Votre présence m'a vraiment manqué par la suite.

Matthieu, merci de ton aide lorsque j'avais des questions et de m'avoir transmis le flambeau pour enseigner la spectroscopie RMN pendant les TP. Hend, j'ai apprécié te découvrir, garde en tête les quatre accords toltèques pour avancer. Aurélien, merci de ta gentillesse inconditionnelle et ta bonne humeur à toute épreuve, surtout ne change pas. Merci aussi à Ghanem pour son partage de ses grandes connaissances en spectroscopie RMN.

Lina, merci de ton aide précieuse aux spectromètres et d'avoir toujours répondu présente quand j'en avais besoin. Merci aussi pour les nombreuses discussions scientifiques et bien moins scientifiques fort enrichissantes. Sibou, merci pour ta richesse d'esprit et pour ton expertise comptable, tu m'as montré qu'il est possible d'être gagnant en étant un petit poisson dans une grande mare finalement. Riham, merci pour ta force mentale que j'admire et pour tes qualités de conciliatrice. Pimoussa est bien chanceuse de vous avoir.

Merci aux anciens doctorants/post-doctorants que j'aurais aimé côtoyer plus longtemps : Quentin pour ta grande joie de vivre, ton rire communicatif et les parties de fléchettes endiablées, Guillaume B. pour ton humour décalé, ton amour partagé pour cette chère Bretagne et ton soutien même à 10 000 km, Yevhenii pour les discussions scientifiques, pour les collaborations sur tes polymères qui m'ont insufflé un nouvel air, et aussi pour avoir suscité ma curiosité pour l'histoire de ton pays. Je remercie aussi Anne, Naïla et Xuelian pour leur aide ou leur motivation inspirante.

Merci aux doctorants et post-doctorants actuellement présents au laboratoire : Yaroslav merci pour ton aide et ton esprit critique afin de toujours devenir une meilleure version de soi-même, j'ai appris à te comprendre sur le tard. Merci à Guillaume LC, Mohammad et Sara pour votre soutien sur les derniers mois et pour vos sourires qui ont égayés mes journées. Merci aux doctorants de l'équipe SCC, Huu Van, Morgane, Koceila, Olive, pour leur joie de vivre rafraichissante.

Merci aux autres membres de l'équipe Analyse et Modélisation du laboratoire COBRA, et plus particulièrement à Muriel SEBBAN et Corinne BOURHIS-LOUTELIER pour leur sympathie, leur grande pédagogie et leur confiance accordée pour les TP de RMN et Réaction Chimique. Merci aussi à tous ceux qui ont bien voulu répondre à mes interrogations et notamment Gael COADOU, Laure GUILHAUDIS et Hélène LAVANANT.

Concernant les autres membres du laboratoire PBS, je souhaite particulièrement remercier les occupants du bâtiment Dulong, pour leur bonne humeur et leur expertise nécessaire : Stéphane MARAIS, Louise HESPEL, Laurent LEBRUN, Nadège FOLLAIN, Corinne CHAPPEY, Luc PICTON, Didier LE CERF, Virginie DULONG, Christophe RIHOUEY et Laurent COLASSE. Merci chaleureusement à Stéphane, Corinne et Virginie pour leur sympathie et d'avoir eu les mots justes afin d'affronter les moments plus difficiles. Merci aussi à Pascal THEBAULT qui m'a aidé pour les TP de polymères et pour l'accès à l'infrarouge.

Enfin, je souhaite aux actuels et nouveaux doctorants que le meilleur pour leurs résultats futurs, et également de trouver l'amitié que j'ai pu trouver au cours de ce doctorat.

Dans une sphère plus privée, je dis le plus affectueux des merci à mes chers parents et à mon frère qui ont toujours répondu présent dans les bons moments et moins bons moments, merci de

m'avoir transmis des valeurs humaines qui me sont essentielles. Merci aussi à Jess pour ta force de caractère inspirante, de rendre heureux mon frère et un peu (beaucoup !) pour la nouvelle merveille de notre monde. Je remercie aussi Didier, Sylvie et Nini de m'avoir adopté. À tous, merci de me donner cette chance d'avoir une si belle famille.

Merci aussi à mes amies et amis de longue date : mes précieuses Julie et Charline qui me soutiennent depuis toujours, la team Pépélé (Jok et Juliapopoulos et leur petit bonus, Matthias et Bass mon mentor) toujours là pour la bonne humeur et rendre à Rhum son sourire, et mes profs préférés Vincent, Christelle et Clément qui sont revenus dans le coin rien que pour mon plus grand plaisir.

Pour finir, je suis très reconnaissante d'avoir traversé cette épreuve de vie avec mon roseau à mes côtés, merci pour ton soutien sans failles et ton amour inconditionnel qui signifient tant pour moi. Je te dois énormément. À regarder en arrière, l'engagement il est signé depuis bien longtemps finalement.

Sommaire

Sommaire	i
Liste des notations.....	v
Liste des figures.....	xii
Liste des tableaux.....	xvi
Liste des schémas.....	xvii
Liste des annexes.....	xviii
Introduction générale.....	1
Chapitre 1. Étude bibliographique	4
1.1. Généralité sur les piles à combustible.....	5
1.2. Les membranes pour PEMFC.....	7
1.2.1. La membrane de référence – Nafion®	7
1.2.1.1. Modèle morphologique.....	8
1.2.1.2. Importance de la présence d'eau	12
1.2.1.3. Le mécanisme de conductivité protonique	12
1.2.1.4. Influence de l'épaisseur, de la température et du taux d'humidité relative	13
1.2.1.5. La capacité d'échange ionique	15
1.2.1.6. La dégradation de la membrane	15
1.2.1.7. Problématique.....	15
1.2.2. Les membranes sulfonées alternatives au Nafion®	16
1.2.2.1. Les membranes de polymères fluorés	16
1.2.2.2. Les membranes de polymères non fluorées	19
1.2.2.3. Les membranes de polymères partiellement fluorés	21
1.3. La sulfonation des polymères.....	22
1.3.1. Généralités	22
1.3.2. La sulfonation du PVDF et de ses copolymères.....	24
1.4. La spectroscopie RMN appliquée à la caractérisation des membranes polymères.....	26
1.4.1. Caractérisation structurale de polymères fluorés.....	26
1.4.2. Etude des propriétés de polymères par la spectroscopie RMN en solution.....	29
1.4.3. Etude des propriétés de polymères par la spectroscopie RMN à l'état solide	31
1.4.3.1. Caractérisation structurale.....	31
1.4.3.2. La dynamique des protons et des molécules d'eau	31
1.5. Conclusion	33

Chapitre 2. Partie expérimentale	35
2.1. Matériels.....	36
2.2. Préparation de films.....	36
2.3. Déhydrofluoration du PVDF	37
2.4. Sulfonation du PVDF et d_PVDF.....	37
2.5. Méthodes de caractérisation	38
2.5.1. Analyse élémentaire (AE)	38
2.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	38
2.5.3. Capacité d'échange ionique (CEI).....	39
2.5.4. Chromatographie d'exclusion stérique (CES).....	40
2.5.5. Analyse thermique	40
2.5.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	40
2.5.5.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (ACD)	41
2.5.6. Degré de sulfonation (DS)	43
2.5.7. Conductivité protonique	44
2.5.8. Angle de contact à l'eau	45
2.5.9. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	45
2.5.9.1. RMN en solution.....	45
2.5.9.2. RMN en phase solide.....	52
Chapitre 3. Sulfonation du PVDF.....	60
3.1. Influence des conditions de sulfonation sur les propriétés physico-chimiques des PVDF sulfonés	61
3.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	62
3.1.2. Chromatographie d'exclusion stérique	63
3.1.3. Analyse élémentaire.....	64
3.1.4. Analyse thermogravimétrique.....	65
3.1.5. Analyse calorimétrie différentielle à balayage.....	67
3.1.6. Capacité d'échange ionique	69
3.2. Spectroscopie RMN en solution	70
3.2.1. Caractérisation structurale du PVDF	70
3.2.1.1. Attribution des signaux sur le spectre ¹ H.....	70
3.2.1.2. Attribution des signaux sur le spectre ¹³ C	72
3.2.1.3. Attribution des signaux sur le spectre ¹⁹ F	73
3.2.2. Caractérisation structurale du PVDF sulfoné (S_PVDF).....	76

3.2.2.1.	Identification des nouveaux signaux sur les spectres du S_PVDF	77
3.2.2.2.	Degré de sulfonation	88
3.3.	Spectroscopie RMN en phase solide	90
3.3.1.	Caractérisation structurale du PVDF	91
3.3.1.1.	Attribution des signaux sur le spectre ¹⁹ F	91
3.3.1.2.	Attribution des signaux sur le spectre ¹³ C et mobilité moléculaire.....	92
3.3.1.3.	Attribution des signaux sur le spectre ¹ H	93
3.3.2.	Caractérisation structurale de PVDF sulfonés (S_PVDF)	94
3.3.2.1.	Caractérisation du S-16h_PVDF.....	94
3.3.2.2.	Caractérisation du S-5h_PVDF.....	95
3.4.	Conclusion	97
Chapitre 4.	Amélioration de la sulfonation : déhydrofluoration du PVDF.....	99
4.1.	Influence des conditions de la déhydrofluoration sur les propriétés physico-chimiques des produits de PVDF déhydrofluorés	100
4.1.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	101
4.1.2.	Analyse élémentaire.....	101
4.1.3.	Analyse thermogravimétrique.....	103
4.1.4.	Analyse calorimétrique différentielle à balayage.....	104
4.1.5.	Caractérisation par RMN en phase solide des PVDF déhydrofluorés (d_PVDF)	105
4.1.5.1.	Attribution des signaux sur le spectre ¹ H	105
4.1.5.2.	Attribution des signaux sur le spectre ¹³ C	106
4.1.5.3.	Mobilité moléculaire	107
4.2.	Etude de la sulfonation des produits déhydrofluorés (S_d_PVDF)	108
4.2.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	109
4.2.2.	Analyse élémentaire.....	109
4.2.3.	Analyse thermogravimétrique.....	110
4.2.4.	Analyse calorimétrique différentielle à balayage.....	112
4.2.5.	Caractérisation par RMN en phase solide des produits sulfonés obtenus à partir des produits de déhydrofluoration (S_d_PVDF)	113
4.3.	Elaboration de membranes	115
4.3.1.	Membrane de PVDF sulfonés (S_PVDF)	115
4.3.1.1.	Solubilisation	115
4.3.1.2.	Caractérisation physico-chimique	116
4.3.2.	Membrane de PVDF déhydrofluoré sulfoné (S_d_PVDF).....	117
4.4.	Conclusion	118

Conclusion générale et perspectives.....	119
Références bibliographiques.....	121
Annexes	136

Liste des notations

Abréviations

%DHF	Taux de DéHydroFluoration (en %)
^{13}C	Carbone 13
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Carbone 13 avec découplage du proton
^{19}F	Fluor 19
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$	Fluor 19 avec découplage du proton
^1H	Proton
$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$	Proton avec découplage du fluor 19
ACD	Analyse Calorimétrique Différentielle à balayage
AE	Analyse Élémentaire
AFC	Pile à combustible alcaline (<i>Alkaline Fuel Cell</i>)
AME	Assemblage Membrane Électrode
AQ	Temps d'acquisition (<i>Acquisition time</i>) (en s)
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
CEI	Capacité d'Échange Ionique
COSY	Spectroscopie de corrélations homonucléaires par couplage scalaire (<i>CORrelation Spectroscopy</i>)
CP	Polarisation croisée (<i>Cross Polarization</i>)
CRAMPS	Spectroscopie à impulsions multiples combinée à la rotation à l'angle magique (<i>Combined Rotation And Multiple Pulse Spectroscopy</i>)
CSA	Anisotropie de déplacement chimique (<i>Chemical Shift Anisotropy</i>)
d_PVDF	Poly(fluorure de vinylidène) déhydrofluoré
DBU	1,8-DiazaBicyclo[5.4.0]Undéc-7-ène
DCE	1,2-DiChloroÉthane
DCM	DiChloroMéthane
DEPT	Amélioration sans déformation par transfert de polarisation (<i>Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer</i>)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>Density Functional Theory</i>)
DMAc	<i>N,N</i> -DiMéthylAcétamide

DMF	DiMéthylFormamide
DMF	<i>N,N</i> -DiMéthylFormamide
DMFC	Pile à combustible à méthanol direct (<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)
DMSO	DiMéthylSulfoxyde
DMSO- d_6	DiMéthylSulfOxyde deutéré
DOSY	Spectroscopie de diffusion (<i>Diffusion-Ordered Spectroscopy</i>)
DQF-COSY	Spectroscopie de corrélations homonucléaires par couplage scalaire avec filtre par un état de cohérence à deux quanta (<i>Double-Quantum Filtered CORrelation Spectroscopy</i>)
DS	Degré de Sulfonation (en %)
DTG	Dérivée de la perte de masse (en %/°C)
EtOH	Éthanol
EW	Poids équivalent (<i>Equivalent Weight</i>) (en g.éq ⁻¹)
FAVE	Arylène vinylène éther fluorés (<i>Fluorinated Arylene Vinylene Ether</i>)
FCEV	Pile à combustible à Hydrogène (<i>Fuel Cell Electric Vehicle</i>)
FID	Signal de précession libre (<i>Free Induction Decay</i>)
GARP	Découplage à large bande utilisant des impulsions rectangulaires à phase alternée optimisées (<i>Globally Optimized Alternating-Phase Rectangular Pulses</i>)
GDL	Couche de diffusion des gaz (<i>Gas Diffusion Layer</i>)
GES	Gaz à Effets de Serre
HETCOR	Spectroscopie de corrélations hétéronucléaires (<i>HETeronuclear CORrelation</i>)
HeteroCOSY	Spectroscopie de corrélations hétéronucléaires (<i>Heteronuclear CORrelation Spectroscopy</i>)
HMBC	Spectroscopie de corrélations hétéronucléaires à liaisons multiples (<i>Heteronuclear Multiple-Bond Correlation</i>)
HOESY	Spectroscopie de corrélations hétéronucléaires par relaxation croisée (<i>Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>)
HR	Humidité Relative (en % ou %HR)
HSQC	Spectroscopie de corrélations hétéronucléaires à un quantum (<i>Heteronuclear Single-Quantum Correlation</i>)
HSQC-ED	Spectroscopie de corrélations hétéronucléaires à un quantum (<i>Heteronuclear Single-Quantum Correlation</i>) avec édition de la multiplicité
Im	Imidazole

IRTF	Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier
LED	décali longitudinal pour atténuer la perte de signal RMN par courants de Foucault (<i>Longitudinal Eddy current Delay</i>)
LSC	Longues chaînes pendantes (<i>Long Side Chain</i>)
MAS	Rotation à l'angle magique (<i>Magic Angle Spinning</i>)
MCFC	Pile à combustible à carbonate fondu (<i>Melt Carbonate Fuel Cell</i>)
MeOH	Méthanol
nOe	Effet Overhauser nucléaire (<i>nuclear Overhauser effect</i>)
NOESY	Spectroscopie de corrélations homonucléaires par relaxation croisée (<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>)
NS	Nombre de Scans
O1P	Fréquence d'offset correspondant au centre de la fenêtre spectrale (en ppm)
P1	Durée de l'impulsion 90° (en μ s)
PAC	Pile À Combustible
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
PCET	Transfert d'électrons couplé aux protons (<i>Proton Coupled Electron Transfer</i>)
PE	PolyÉthylène
PEM	Membrane échangeuse de protons (<i>Proton Exchange Membrane</i>)
PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)
PFCB	PerFluoroCycloButyl
PFG	Expérience à gradients de champ pulsés (<i>Pulse Field Gradient</i>)
PFGE	Expérience d'écho de spin à gradients de champ pulsés (<i>Pulse Field Gradient Spin Echo</i>)
PFSA	Polymère acide perfluorosulfonique (<i>PerFluoroSulfonic Acid</i>)
PHFPO	Poly(oxyde d'hexafluoropropylène) (<i>Poly(HexaFluoroPropyleneOxide)</i>)
PI	Poly(Imide)
PLW1	Puissance de l'impulsion 90° (<i>Power Level in Watt</i>) (en W)
PP	Poly(Pentenamère)
PS	PolyStyrène
PSEPVE	Perfluorosulfonyléthoxypropylènevinyléther (<i>PerSulfonylEthoxyPropyleneVinylEther</i>)
PTFE	Poly(TétraFluoroÉthylène)

PVDF	Poly(fluorure de vinylidène) (<i>Poly(Vinylidene Fluoride)</i>)
PVDF-co-HFP	Poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluorure de propylène) (<i>Poly(VinylideneFluoride-co-HexaFluoroPropylene)</i>)
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
S_d_PVDF	Poly(fluorure de vinylidène) déhydrofluoré sulfoné
S_PVDF	Poly(fluorure de vinylidène) sulfoné
SANS	Diffusion des neutrons aux petits angles (<i>Small-Angle Neutron Scattering</i>)
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles (<i>Small-Angle X-ray Scattering</i>)
SEAr	Substitution Électrophile Aromatique
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell)
S-PAES	Poly(arylène éther sulfone) sulfoné (<i>Sulfonated (Poly(AryleneEtherSulfone))</i>)
S-PBI	Poly(benzimidazole) sulfoné (<i>Sulfonated (Poly(BenzImidazole))</i>)
S-PEEK	Poly(éter éther cétone) sulfoné (<i>Sulfonated (Poly(EtherEtherKetone))</i>)
S-PI	Poly(imide) sulfoné (<i>Sulfonated Poly(Imide)</i>)
S-PPh	Poly(phosphazène) sulfoné (<i>Sulfonated (Poly(Phosphazene))</i>)
S-PPO	Poly(oxyde de phénylène) sulfoné (<i>Sulfonated Poly(PhenyleneOxide)</i>)
SSB	Bandes de rotation (<i>Side Speed Bands</i>)
SSC	Courtes chaînes pendantes (<i>Short Side Chain</i>)
SW	Largeur spectrale (<i>Spectral Width</i>) (en ppm ou en Hz)
T	Température (en °C)
TD	Nombre de points décrivant le signal de précession libre (<i>Time Domain</i>)
TFE	TétraFluoroÉthylène
TFS	α,β,β -TriFluoroStyrène
TFVOB	$[(\alpha,\beta,\beta\text{-TriFluoroVinyl})\text{Oxy}]\text{Benzène}$
TMSCI	ChloroTriMéthylSilane
TOCSY	Spectroscopie de corrélations homonucléaires totales (<i>TOTAL Correlation Spectroscopy</i>)
VDF	Fluorure de vinylidène (<i>VinylideneFluoride</i>)
WALTZ-16	Découplage à large bande utilisant une technique de faible puissance à phase alternée pour un fractionnement résiduel nul (<i>Wideband Alternating-Phase Low-Power Technique for Zero Residual Splitting</i>)

WAXS	Diffusion des rayons X aux grands angles (<i>Wide-Angle X-ray Scattering</i>)
XPS	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (<i>X-ray Photoelectron Spectrometry</i>)

Formules chimiques

C=O	Groupement fonctionnel carbonyle
CH	Groupement fonctionnel méthine
CH ₂	Groupement fonctionnel méthylène
CH ₃	Groupement fonctionnel méthyle
ClSO ₃ H	Acide chlorosulfonique
CO	Monoxyde de carbone
CO ₂	Dioxyde de carbone
D ₂ SO ₄	Acide sulfurique deutéré
H ₂ O	Eau
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
H ₃ O ⁺	Ion hydronium
HCl	Acide chlorhydrique
HNO ₃	Acide nitrique
NaCl	Chlorure de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
SO ₂	Dioxyde de soufre
SO ₃	Trioxyde de soufre
SO ₃ H	Groupement fonctionnel d'acide sulfonique

Symboles

%m.	Pourcentage massique (en %)
%mol.	Pourcentage molaire (en %)
%vol.	Pourcentage volumique (en %)
a _w	Activité de l'eau
\vec{B}_0	Champ magnétique généré par la bobine supraconductrice du spectromètre (en Tesla)

\vec{B}_1	Champ magnétique généré par une impulsion radiofréquence induite par la bobine de la sonde du spectromètre
C_p	Capacité calorifique massique (en $J.K^{-1}.g^{-1}$)
\mathcal{D}	Dispersité des masses molaires
DP_n	Degré de polymérisation
G_z	Gradient sur l'axe z du spectromètre généré par des bobines au sein du spectromètre
I_x	Intégration du signal X
M_n	Masse molaire moyenne en nombre (en $g.mol^{-1}$)
M_t	Magnitude
M_w	Masse molaire moyenne en poids (en $g.mol^{-1}$)
M_{xy}	Aimantation transversale
M_z	Aimantation longitudinale
${}^nJ_{XY}$	Constante de couplage à n liaisons entre le noyau X et le noyau Y (en Hz)

Symboles grecs

t_1	période d'évolution (en s)
$T_1(X)$	Temps de relaxation longitudinale (ou relaxation spin-réseau) d'un noyau X (en s)
$T_{1p}(X)$	Temps de relaxation longitudinale dans le repère tournant d'un noyau X (en s)
T_{2i}	Temps de relaxation transversale de la phase mobile contrainte (ou amorphe contraint) (en s)
T_{2l}	Temps de relaxation transversale de la phase mobile (ou amorphe libre) (en s)
T_{2s}	Temps de relaxation transversale de la phase rigide (ou cristalline) (en s)
$T_2(X)$	Temps de relaxation transversale (ou relaxation spin-spin) d'un noyau X (en s)
T_c	Température de cristallisation (en °C)
T_{deg}	Température correspondante à 5% de perte massique du matériau (en °C)
T_f	Température de fusion (en °C)
T_g	Température de transition vitreuse (en °C)
X_c	Taux de cristallinité (en %)
γ_X	Rapport gyromagnétique du noyau X (en $rad.s^{-1}.T^{-1}$)
δ	Déplacement chimique (en ppm)

ΔH_f	Variation d'enthalpie de fusion (en $J.g^{-1}$)
ΔH_f^0	Variation d'enthalpie de fusion théorique du PVDF 100% cristallin (en $J.g^{-1}$)
θ_m	Angle magique défini par l'angle que fait le rotor par rapport à l'axe du champ magnétique \vec{B}_0 (égal à $54,7^\circ$)
λ	Teneur en eau (en molécules de H_2O par groupement SO_3H)
σ	Conductivité protonique (en $S.cm^{-1}$)
τ_{SL}	temps de spin-lock (en s)

Liste des figures

Figure 1.1 : Schéma de fonctionnement de la PEMFC [10].....	6
Figure 1.2 : Synthèse du comonomère PSEPVE, puis obtention du Nafion® par copolymérisation du PSEPVE et du TFE et hydrolyse [21].....	8
Figure 1.3 : Modèle en réseau de micelles inversées de forme sphérique proposé par Gierke et al. [19]	9
Figure 1.4 : a) Modèle noyau-enveloppe de Fujimura et al. [24] ; b) Modèle à trois phases de Yeager et Steck [25].....	9
Figure 1.5 : a) Modèle de Gebel [26] ; b) Modèle en bâtonnets de Rubatat et al. [28]	10
Figure 1.6 : Modèle en sandwich d'Haubold et al. et le modèle lamellaire de Litt [31].....	11
Figure 1.7 : Modèle en réseau de micelles inversées de forme cylindrique de Schmidt-Rohr et Chen [32]	11
Figure 1.8 : Modèle nano-séparation de Kreuer [33]	12
Figure 1.9 : Représentation des mécanismes de conductivité protonique dans la membrane de Nafion® a) transport véhiculaire ; b) mécanisme de Grotthuss [36]	13
Figure 1.10 : Courbe de conductivité protonique du Nafion® en fonction de la température et de l'humidité relative [12].....	14
Figure 1.11 : Structures chimiques des 6 fragments obtenus après la dégradation du Nafion® [46] ..	15
Figure 1.12 : Formule semi-développée du Nafion® et des polymères PFSA, avec x, y, m et n précisés dans le Tableau 1.3	17
Figure 1.13 : a) Courbes de performance du Hyflon® et Nafion® [62] ; b) Courbes de performance (échelle de gauche) et de densité de puissance (échelle de droite) de l'Aquivion® et du Nafion® [63]	18
Figure 1.14 : Exemple de sulfonation d'un polymère aromatique par SEAr.....	19
Figure 1.15 : Monomères fluorovinyls aromatiques les plus utilisés a) TFS et b) TFVOB.....	22
Figure 1.16 : Formule semi-développée du S-FAVE/PFCB [89].....	22
Figure 1.17 : Exemples de pourcentages de probabilité des sites sulfonés calculés par DFT pour différents polymères aromatiques non fluorés [95]	23
Figure 1.18 : Spectres RMN 1D ¹ H obtenus pour le PVDF et le S-PVDF [103].....	24
Figure 1.19 : Exemple de réticulation des groupements SO ₃ H par formation de sulfone dans le S-PVDF-co-HFP [84]	25
Figure 1.20 : Dégradation d'une membrane S-PVDF par attaque d'un oxydant au niveau d'une liaison éthylénique, en formant des fins de chaînes carbonyle et acide carboxylique [73].....	25
Figure 1.21 : Structure chimique du poly(oxyde d'hexafluoropropylène) (PHFPO) et les 8 stéréoisomères possibles	27
Figure 1.22 : Carte RMN 2D ¹⁹ F- ¹⁹ F DQF-COSY du PVDF, 4 séquences comprenant 13 atomes de carbone avec un ou plusieurs retournements sont représentées au centre, avec 0 et 2 correspondants respectivement aux CH ₂ et aux CF ₂ [115].....	27
Figure 1.23 : Représentation de la formation des retournements	28
Figure 1.24 : Formation des fins de chaînes et ramifications dans le PVDF [120]	28
Figure 1.25 : Séquence ¹⁹ F DOSY avec des impulsions de gradients de champ statique : a) séquence classique, b) séquence avec un délai LED [127]	30

Figure 1.26 : a) Coefficient de diffusion de l'eau mesuré par RMN en fonction de la teneur en eau dans le Nafion® ; b) Représentation du réseau hydrophile pour la diffusion de l'eau (en rouge) dans le Nafion® en fonction de la teneur en eau : en haut, faible teneur en eau ($\lambda \approx 0,5$ molécules H ₂ O/SO ₃ H ou $a_w \approx 0,02$) et en bas, forte teneur en eau ($\lambda > 4$ molécules H ₂ O/SO ₃ H ou $a_w > 0,5$) [128]	30
Figure 1.27 : a) Représentation de l'organisation des chaînes d'oligomères Im-nEO et b) visualisation des domaines ordonnés (en bleu) et désordonnés (en vert).....	32
Figure 1.28 : Evolution des spectres RMN solide 1D ¹ H : A) en fonction de la température pour le Nafion® initialement hydraté ; et en fonction de l'état d'hydratation initial de la membrane Nafion® B) hydraté et C) faiblement hydraté [144]	33
Figure 2.1 : Schéma du procédé de préparation des films	36
Figure 2.2 : Réaction de déhydrofluoruration du PVDF par la DBU dans le DMF et l'EtOH	37
Figure 2.3 : Réaction de sulfonation du PVDF par le ClSO ₃ H dans le DCE.....	37
Figure 2.4 : Exemple d'un thermogramme ATG (à gauche) et de sa dérivée DTG (à droite)	41
Figure 2.5 : Thermogramme de ACD représentatif pour un polymère semi-cristallin, courbes du chauffage (en haut) et du refroidissement (en bas)	42
Figure 2.6 : a) Thermogramme ATG et b) sa dérivée DTG	44
Figure 2.7 : Séquences d'acquisition d'une expérience RMN 1D pour l'obtention des spectres ¹ H (ou ¹⁹ F) : a) sans découplage et b) avec découplage ¹⁹ F (ou ¹ H).....	46
Figure 2.8 : Séquence d'acquisition d'une expérience RMN 1D ¹³ C{ ¹ H}	47
Figure 2.9 : Séquence d'acquisition d'une expérience RMN 1D ¹³ C{ ¹ H} quantitative.....	47
Figure 2.10 : Séquence d'impulsions de l'expérience 1D ¹ H TOCSY sélective.....	47
Figure 2.11 : Séquences des expériences RMN 2D : a) ¹ H- ¹ H COSY, b) ¹ H- ¹ H TOCSY et c) ¹ H- ¹ H NOESY	49
Figure 2.12 : Séquence des expériences RMN 2D : a) ¹ H- ¹³ C HSQC avec $\tau = 1/(2 \cdot J_{CH})$, b) ¹ H- ¹³ C HSQC-ED avec $\tau_1 = 1/(4 \cdot J_{CH})$ et $\tau_2 = 1/(2 \cdot J_{CH})$	50
Figure 2.13 : Séquence de l'expérience RMN 2D ¹ H- ¹³ C HMBC avec $\tau = 1/(2 \cdot J_{CH})$	51
Figure 2.14 : Séquences de l'expérience RMN 2D ¹ H-X HeteroCOSY	51
Figure 2.15 : Représentation de la rotation du rotor à l'angle magique (MAS) avec $\theta_m = 54,7^\circ$	53
Figure 2.16 : Illustration de la condition de Hartmann-Hahn pour la paire de noyaux ¹ H et ¹³ C [158]	54
Figure 2.17 : Séquence de l'expérience de polarisation croisée ¹ H- ¹³ C CP-MAS	54
Figure 2.18 : Tracé de l'évolution de l'intensité du signal ¹³ C par polarisation croisée en fonction du temps de contact (τ_{SL}) appliqué pour (a) un polymère rigide et (b) un polymère mobile, la montée de polarisation du ¹³ C est plus rapide pour la phase rigide (ou cristalline) que pour la phase mobile (ou amorphe) [156]	55
Figure 2.19 : Séquence RMN 1D ¹ H (ou ¹⁹ F) « onepulse »	55
Figure 2.20 : Séquence RMN ¹ H- ¹³ C CP	57
Figure 2.21 : Séquence d'inversion-récupération par polarisation croisée (¹ H- ¹³ C CPXT1).....	57
Figure 2.22 : Séquence RMN 1D ¹⁹ F « onepulse » avec filtre T _{1ρ}	58
Figure 2.23 : Séquence RMN 1D ¹ H « solidecho ».....	58
Figure 3.1 : a) Spectre IRTF du PVDF et b) représentation des 3 phases cristallines principales dans le PVDF [170]	62

Figure 3.2 : Spectres IRTF des produits S_PVDF sulfonés à 40°C et avec 100%vol. ClSO ₃ H en fonction de la durée de sulfonation (3 h, 5 h, 16 h et 24 h)	63
Figure 3.3 : a) Thermogrammes ATG des produits S_PVDF obtenus en fonction de la durée de sulfonation et b) DTG	65
Figure 3.4 : Influence de l'humidité comprise dans l'échantillon de S-5h-60°C_PVDF a) sur l'allure du thermogramme ACD et b) sur la DTG.....	66
Figure 3.5 : Thermogrammes ACD du PVDF.....	68
Figure 3.6 : Spectre RMN 1D ¹ H (500,13 MHz, DMSO-d ₆ , 323 K) d'un échantillon de PVDF avec les agrandissements des zones (a) 6,25-7,25 ppm ; (b) signal à 5,34 ppm ; (c) 3,3-4,0 ppm ; (d) 0,8-2,2 ppm. Les signaux les plus intenses sont volontairement tronqués (représentés par ~) afin de mettre en évidence les défauts ou fins de chaînes, de plus faible intensité, présents dans le polymère	71
Figure 3.7 : Structures et attributions ¹ H ¹³ C des impuretés issues de la préparation d'échantillon RMN de PVDF (t : triplet, d : doublet, qd : quadruplet, qt : quintuplet, m : massif)	72
Figure 3.8 : Spectre RMN 1D ¹³ C{ ¹ H} (125,76 MHz, sonde 10 mm, DMSO-d ₆ , 323 K) d'un échantillon de PVDF	73
Figure 3.9 : Carte RMN 2D ¹ H{ ¹⁹ F}- ¹³ C HSQC-ED (500,13 MHz, DMSO-d ₆ , 10 µL D ₂ SO ₄ , 323 K) d'un échantillon de PVDF, corrélations CH ₂ en bleu et CH/CH ₃ en vert.....	73
Figure 3.10 : Spectre RMN 1D ¹⁹ F (470,59 MHz, DMSO-d ₆ , 323 K) d'un échantillon de PVDF.....	74
Figure 3.11 : Carte RMN 2D ¹ H- ¹⁹ F HeteroCOSY (500,13 MHz, DMSO-d ₆ , 323 K) d'un échantillon de PVDF (les protons et les fluors concernés par les corrélations observées sont identifiés en gras et soulignés).....	75
Figure 3.12 : Carte RMN 2D ¹⁹ F- ¹⁹ F COSY (470,59 MHz, DMSO-d ₆ , 323 K) d'un échantillon de PVDF ..	76
Figure 3.13 : Comparaison des spectres RMN 1D ¹ H (500,13 MHz, DMSO-d ₆ , 323 K) du PVDF (A) , du S_PVDF (B) et S_PVDF avec 10 µL D ₂ SO ₄ (C)	77
Figure 3.14 : Agrandissements des spectres RMN 1D a) ¹ H et b) ¹ H{ ¹⁹ F} (500,13 MHz, DMSO-d ₆ , 10 µL D ₂ SO ₄ , 323 K) d'un échantillon de S_PVDF	78
Figure 3.15 : Carte RMN 2D ¹ H- ¹³ C HSQC-ED (600,15 MHz, DMSO-d ₆ , 10 µL D ₂ SO ₄ , 313 K) d'un échantillon de S_PVDF (corrélations CH ₂ en bleu, CH/CH ₃ en rouge).....	78
Figure 3.16 : Spectres RMN 1D ¹⁹ F (470,59 MHz, DMSO-d ₆ , 10 µL D ₂ SO ₄ , 323 K) réalisés sur un échantillon de PVDF et de S_PVDF, les nouveaux signaux sont identifiés par un astérisque (*)	79
Figure 3.17 : Carte RMN 2D ¹ H- ¹⁹ F HeteroCOSY (500,13 MHz, DMSO-d ₆ , 10 µL D ₂ SO ₄ , 323 K) d'un échantillon de S_PVDF.....	80
Figure 3.18 : Agrandissement de la carte RMN 2D ¹ H- ¹³ C HMBC (600,15 MHz, DMSO-d ₆ , 10 µL D ₂ SO ₄ , 313 K) avec sélection des couplages scalaires à ⁿ J _{CH} = 10 Hz (Δ = 50 ms) d'un échantillon de S_PVDF	81
Figure 3.19 : Carte RMN 2D ¹⁹ F- ¹⁹ F COSY (500,13 MHz, DMSO-d ₆ , 10 µL D ₂ SO ₄ , 323 K) d'un échantillon de S_PVDF	82
Figure 3.20 : Agrandissements des cartes RMN 2D (600,15 MHz, DMSO-d ₆ , 10 µL D ₂ SO ₄ , 313 K) d'un échantillon de S_PVDF : a) ¹ H- ¹ H NOESY (τ _m = 700 ms), b) ¹ H- ¹ H TOCSY (τ _{spin-Lock} = 80 ms) et c) ¹ H- ¹ H COSY	83
Figure 3.21 : Spectres RMN 1D (500,13 MHz, DMSO-d ₆ , 10 µL D ₂ SO ₄ , 323 K) d'un échantillon de S_PVDF : a) ¹ H ; b) ¹ H TOCSY sélective avec sélection du signal à 4,02 ppm (τ _{SL} = 40 ms) ; c) ¹ H{ ¹⁹ F} TOCSY sélective avec sélection du signal à 4,02 ppm (τ _{SL} = 40 ms)	84
Figure 3.22 : Agrandissements des cartes RMN 2D ¹ H- ¹³ C HMBC (600,15 MHz, DMSO-d ₆ , 10 µL D ₂ SO ₄ , 313 K) d'un échantillon de S_PVDF avec : a) sélection des couplages scalaires à ⁿ J _{CH} = 6 Hz (Δ = 83 ms) et b) sélection des couplages scalaires à ⁿ J _{CH} = 10 Hz (Δ = 50 ms)	87

Figure 3.23 : Agrandissements des spectres RMN 1D ^1H (600,15 MHz, DMSO- d_6 , 10 μL D_2SO_4 , 313 K) des produits sulfonés pendant 3 h (en bleu), 5 h (en rouge), 16 h (en vert) et 24 h (en violet).....	88
Figure 3.24 : Spectre RMN 1D ^1H (600,15 MHz, DMSO- d_6 , 10 μL D_2SO_4 , 313 K) du S-5h_PVDF.....	89
Figure 3.25 : Spectres RMN solide 1D ^{19}F « onepulse spin-lock » (564,80 MHz, 24 kHz, 298 K) du PVDF avec $\tau_{\text{SL}} = 1$ ms (en bleu) et 20 ms (en rouge) du PVDF.....	92
Figure 3.26 : Spectres RMN solide 1D ^{13}C (150,93 MHz, 24 kHz, 298 K) du PVDF obtenu par l'expérience de polarisation croisée avec filtre en $T_1(^{13}\text{C})$ (^1H - ^{13}C CPXT1) avec $\tau_{\text{SL}} = 600$ μs et différents t_1 ont été appliqués : 1 ms, 100 ms, 400 ms et 1 s.....	93
Figure 3.27 : Signaux de relaxation transversale ^1H (600,25 MHz, en mode statique) à 298 K et à 343 K pour le PVDF.....	94
Figure 3.28 : Spectres RMN solide 1D (600,25 MHz, 24 kHz, 298 K) : a) ^{19}F du PVDF et du S-16h_PVDF et b) ^1H - ^{13}C CPXT1 du S-16h_PVDF.....	95
Figure 3.29 : Spectre RMN 1D ^1H - ^{13}C CP-MAS avec $\tau_{\text{SL}} = 1$ ms, NS 30k soit 17h d'acquisition (150,95 Mz, 15 kHz, 298 K) du S-5h_PVDF, les signaux des bandes de rotation sont identifiées par SSB.....	96
Figure 3.30 : Signaux de relaxation transversale ^1H (600,25 MHz, en mode statique) à 298 K et à 343 K pour le S-5h_PVDF.....	97
Figure 4.1 : Structure de la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène (DBU).....	100
Figure 4.2 : Spectres IRTF des PVDF déhydrofluorés en fonction de a) la durée de réaction avec DBU 0,9 M et b) la concentration en DBU utilisée pendant 30 min de réaction.....	101
Figure 4.3 : Thermogrammes obtenus par ATG pour les PVDF déhydrofluorés (d_PVDF) : a) selon la durée et b) DTG ; c) selon la concentration en DBU et d) DTG.....	104
Figure 4.4 : Spectres RMN 1D ^1H « onepulse » des produits déhydrofluorés (d_PVDF) (600 MHz, 15 kHz, 298 K). Les spectres sont superposés aux spectres obtenus par déconvolution à l'aide du logiciel DmFit.	106
Figure 4.5 : Spectres RMN 1D ^{13}C CP-MAS ($\tau_{\text{SL}} = 1$ ms, NS 30k correspondant à 17h d'acquisition) des produits déhydrofluorés 30 min et 16 h (600,25 MHz, 15 kHz, 298 K).....	107
Figure 4.6 : Signaux de relaxation transversale ^1H (600,25 MHz, en mode statique) à 298 K et à 343 K pour le a) d-1h_PVDF et le b) d-2h_PVDF.....	108
Figure 4.7 : Spectres IRTF des produits a) S-5h_d-15min_PVDF et d-15min_PVDF ; b) S-5h_d-1h_PVDF, S-18h_d-1h_PVDF et d-1h_PVDF.....	109
Figure 4.8 : a) Thermogrammes ATG des produits sulfonés pendant 5 h et b) DTG ; c) Thermogrammes ATG des produits sulfonés de 16 h à 24 h et d) DTG.....	111
Figure 4.9 : Superpositions du spectre RMN solide 1D ^1H (600,25 MHz, 15 kHz, 298 K) (en bleu) avec le spectre obtenu par déconvolution à l'aide de DmFit (en rouge) pour : a) d-1h_PVDF et b) S-18h_d-1h_PVDF.....	113
Figure 4.10 : Spectres RMN 1D ^1H (600,25 MHz, 15 kHz) à 298 K (en bleu) et 323 K (en rouge) du S-18h_d-1h_PVDF.....	114
Figure 4.11 : Signaux de relaxation transversale ^1H (600,25 MHz, en mode statique) à 298 K et à 343 K pour le S-18h_d-1h_PVDF.....	114
Figure 4.12 : Photos des mesures de l'angle de contact à 20°C avec l'eau distillée pour les membranes de a) PVDF ; b) S-3h_PVDF et c) S-5h_PVDF.....	117

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Différents types de piles à combustible [7].....	5
Tableau 1.2 : Valeurs de conductivité protonique pour différentes membranes de Nafion® d'épaisseur variable, en fonction de la température et du taux d'humidité relative	14
Tableau 1.3 : Membranes PFSA à longues et courtes chaînes pendantes et leurs propriétés physico-chimiques [16,47,52,53].....	17
Tableau 1.4 : Exemples de structures des polymères non fluorés pouvant être utilisés comme PEM	20
Tableau 1.5 : Identification de séquences jusqu'à 9 atomes de carbone dans le PVDF (0 et 2 correspondants aux CH ₂ et aux CF ₂ , respectivement) [120]	29
Tableau 3.1 : Conditions utilisées pour la sulfonation du PVDF	61
Tableau 3.2 : Masses molaires moyennes en nombre (M _n) et en poids (M _w) et dispersité des masses molaires (Đ) déterminés par CES.....	63
Tableau 3.3 : Résultats obtenus par AE des produits de PVDF sulfonés	64
Tableau 3.4 : Résultats obtenus par ATG des produits de PVDF sulfonés	67
Tableau 3.5 : Résultats par ACD des produits sulfonés (S_PVDF).....	68
Tableau 3.6 : Résultats obtenus par CEI pour les S_PVDF	70
Tableau 3.7 : Attributions des déplacements chimiques des signaux des spectres ¹ H et ¹³ C du PVDF	72
Tableau 3.8 : Attributions des déplacements chimiques des signaux du spectre ¹⁹ F du PVDF	75
Tableau 3.9 : DS calculés par CEI, par AE, par TGA et par RMN.....	90
Tableau 3.10 : Proportions des protons présents dans les 3 phases différentes (rigide, amorphe contrainte et amorphe libre) et T ₂ relatifs dans le PVDF et le S-5h_PVDF.....	97
Tableau 4.1 : Conditions utilisées pour la déhydrofluoration du PVDF.....	100
Tableau 4.2 : Résultats obtenus par AE des produits d_PVDF.....	102
Tableau 4.3 : Résultats obtenus par analyse ATG des produits d_PVDF	103
Tableau 4.4 : Résultats obtenus par ACD des produits d_PVDF	105
Tableau 4.5 : Proportions des protons présents dans les 3 phases (rigide, amorphe contrainte et amorphe libre) et T ₂ relatifs dans le PVDF et les produits déhydrofluorés pendant 1 h et 2 h.....	108
Tableau 4.6 : Conditions de sulfonation utilisées sur les produits déhydrofluorés (d_PVDF).....	109
Tableau 4.7 : Degrés de sulfonation calculés à partir des données obtenus par AE	110
Tableau 4.8 : Résultats d'ATG des produits S_PVDF et S_d_PVDF	110
Tableau 4.9 : Résultats obtenus par ACD des produits déhydrofluorés puis sulfonés (S_d_PVDF) et comparaison avec leur équivalents sans déhydrofluoration (S_PVDF).....	112
Tableau 4.10 : Proportions des protons présents dans les 3 phases différentes (rigide, amorphe contrainte et amorphe libre) et T ₂ relatifs dans d_1h_PVDF et son analogue sulfoné, le S-18h_d-1h_PVDF	115
Tableau 4.11 : Résultats obtenus pour les mesures de l'angle de contact.....	116

Liste des schémas

Schéma 3.1 : Sulfonation du PVDF par ClSO_3H dans le DCE pour obtenir le PVDF sulfoné (S_PVDF) ..	61
Schéma 3.2 : Formation de la double liaison $\text{CH}=\text{CF}$ par déhydrofluoration du PVDF	81
Schéma 3.3 : Enchaînement observé pour la double liaison formée par déhydrofluoration en accord avec les corrélations observées par RMN 2D.....	82
Schéma 3.4 : Enchaînement observé pour le greffage d'un groupement SO_3H sur le PVDF en accord avec les corrélations observées pour le signal à 4,02 ppm.....	84
Schéma 3.5 : Mécanisme proposé pour la sulfonation du PVDF	85
Schéma 3.6 : Enchaînement observé pour la sulfonation du PVDF au niveau d'un double retournement (queue-queue et tête-tête) en accord avec les corrélations observées pour les signaux à 4,87 et 5,59 ppm.....	86
Schéma 3.7 : Proposition de structure pour l'attribution du signal résonnant à 6,74 ppm sur le spectre RMN 1D ^1H d'un échantillon de S_PVDF	87
Schéma 3.8 : Mécanisme de formation de la séquence observée correspondant au signal à 6,74 ppm	88

Liste des annexes

Annexe 2.1 : Séquences utilisées et paramètres d'acquisition et de traitement appliqués pour les expériences RMN en solution	136
Annexe 2.2 : Séquences utilisées et paramètres d'acquisition et de traitement appliqués pour les expériences RMN 1D en phase solide	139
Annexe 3.1 : a) Carte RMN 2D ^1H - ^1H COSY (600,15 MHz, DMSO- d_6 , 313 K) d'un échantillon de PVDF et b) structures des molécules d'impuretés retrouvées lors de la préparation de l'échantillon	141
Annexe 3.2 : Agrandissements des cartes RMN 2D (500,13 MHz, DMSO- d_6 , 10 μL D_2SO_4 , 323 K) d'un échantillon de PVDF : (a) $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ - ^{13}C HSQC-ED vers 3,6 ppm et entre 0,5 ppm et 2,1 ppm (corrélations CH_2 en noir, CH/CH_3 en rouge) ; (b) $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ - ^{13}C HSQC-ED entre 4,5 ppm et 6,0 ppm ; (c) $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ - ^{13}C HMBC entre 0,5 ppm et 2,2 ppm	142
Annexe 3.3 : Attributions des déplacements chimiques des signaux ^1H et ^{13}C des impuretés présentes dans les échantillons de PVDF et S_PVDF	143

Introduction générale

À la suite de l'émergence de la révolution industrielle apparue au XIX^e siècle et par conséquent, à la production importante de gaz à effets de serre (GES), nous faisons face aujourd'hui à une urgence climatique qui nécessite de diminuer la pollution atmosphérique. Après le secteur agricole, puis celui de la foresterie et de l'industrie, le secteur des transports est le troisième secteur responsable de ces émissions de GES. Pour diminuer l'impact de ce secteur, une des solutions envisagées serait de remplacer les moteurs thermiques par des moteurs électriques utilisant la technologie des piles à combustible (PAC).

Il existe 6 types de PAC classés selon l'électrolyte utilisé et la température de fonctionnement. Mais depuis quelques décennies, la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est considérée comme une technologie à fort potentiel en raison de sa haute densité énergétique, de son rendement de conversion élevé et de sa faible température de fonctionnement [1]. Cette technologie utilise une membrane polymère comme électrolyte solide jouant un rôle primordial dans le bon fonctionnement et les performances de la PEMFC. Cette membrane doit présenter une conductivité protonique élevée ($\sigma \geq 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$), être stable chimiquement, thermiquement et mécaniquement, posséder une bonne stabilité dimensionnelle et être imperméable au dihydrogène et au dioxygène ($< 2 \text{ mA.cm}^{-2}$). La stabilité de ces propriétés doit être maintenue quel que soit l'état d'hydratation de la membrane. Tout cela a pour but de produire un rendement énergétique suffisant (50-60%) pour envisager une utilisation similaire aux moteurs thermiques (capacité kilométrique d'environ 500-700 km – pour une recharge d'environ 5 min [2], durée de vie du moteur 5000 h correspondant à environ 240 000 km [3], ...). Aujourd'hui, plusieurs voitures pile à combustible à hydrogène (FCEV) utilisant la technologie des PEMFC sont déjà commercialisées : Toyota Mirai depuis 2015, Honda Clarity Fuel Cell 2016–2021, Hyundai Nexo depuis 2018.

Actuellement, aucune membrane ne peut répondre parfaitement à toutes ces exigences. Néanmoins, l'électrolyte de référence utilisé est une membrane polymère perfluorée (Nafion[®]) développée par Dupont de Nemours. Cette membrane est constituée du poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) sur lequel a été greffée une chaîne pendante vinylétherperfluorée se terminant par un groupement d'acide sulfonique (SO_3H) [4]. La présence de groupements SO_3H fortement hydrophiles est primordiale pour assurer la conductivité protonique de la membrane. Mais les inconvénients majeurs de cette membrane sont la perte drastique de ses propriétés au-delà de 80°C due à sa déshydratation et son coût de fabrication élevé (entre 400 \$.m⁻² et 1000 \$.m⁻² [5,6]).

Pour pallier ces inconvénients, la recherche pour le développement de nouvelles membranes polymères sulfonées pour PEMFC a connu un essor considérable au cours de ces dernières années. Ces développements sont principalement motivés par la volonté de réduire le coût des matériaux et augmenter la température de fonctionnement afin d'accélérer la vitesse de réaction électrochimique d'oxydoréduction ayant lieu au sein de la PEMFC. Parmi ces matériaux, les fluoropolymères sulfonés présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes étant donné leur similarité structurale avec le Nafion[®]. Parmi ceux-ci, le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et ses copolymères ont été envisagés et largement étudiés en tant que membrane. Cependant, malgré les résultats très encourageants déjà obtenus, des efforts de recherches supplémentaires sont nécessaires pour développer des membranes de fluoropolymères avec des performances qui dépassent celles du Nafion[®].

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse s'inscrivent dans ce vaste domaine de recherche. Nous nous sommes concentrés sur la sulfonation d'un polymère fluoré possédant un motif de répétition court, le PVDF. Ce polymère a l'avantage d'être partiellement fluoré. Cela lui confère une bonne stabilité chimique, thermique et mécanique, et la présence d'atomes d'hydrogène permet leurs substitutions par des groupements SO_3H . Le PVDF sulfoné (S_PVDF) fait partie des polymères partiellement fluorés avec des chaînes pendantes courtes, ce qui peut être un avantage pour leur utilisation en tant que membrane échangeuse de protons (PEM).

Jusqu'alors, beaucoup de travaux ont été publiés sur l'étude de polymères sulfonés en tant que PEM, mais peu de travaux se sont intéressés au mécanisme de sulfonation mis en jeu lors de la sulfonation de ces polymères. Or, la caractérisation détaillée de la microstructure des polymères sulfonés obtenus est essentielle, car il existe une relation directe entre les caractéristiques structurales des polymères et leurs propriétés en tant que membrane [7]. La corrélation entre les propriétés physico-chimiques, les conditions de sulfonation et le type de structures (réactions secondaires, défauts de chaînes, sites de greffage, ...) ainsi que leurs proportions doit permettre la préparation de ces matériaux avec des performances optimales.

C'est dans ce contexte que ce travail de thèse s'inscrit et il est issu d'une collaboration entre deux laboratoires :

- le laboratoire *Chimie Organique, Bioorganique, Réactivité et Analyse*, équipe *Analyse et Modélisation* ;
- et le laboratoire *Polymères, Biopolymères, Surfaces*, équipe *Matériaux Polymères Barrières et Membranes*.

Ce travail a été financé par une allocation du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

Par conséquent les deux objectifs principaux de ces travaux sont i) d'une part, l'optimisation des conditions de sulfonation du PVDF par l'utilisation de l'acide chlorosulfonique (ClSO_3H), ii) et d'autre part, la caractérisation de la microstructure et de la morphologie des échantillons de S_PVDF par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) multinoyaux $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}\}$ en solution et en phase solide afin de réussir à quantifier le degré de sulfonation, mais également pour comprendre les liens qui relient les mécanismes de la sulfonation et l'organisation des chaînes de polymère.

Ce manuscrit se divise en 4 chapitres.

Le contexte économique dans lequel se situe ce travail de thèse sera présenté dans le premier chapitre par un état de l'art sur la PEMFC, la membrane de référence (Nafion®) et ses alternatives, ainsi que sur la spectroscopie RMN pour l'étude des polymères.

Les différentes méthodes d'analyses employées ainsi que les matériaux utilisés et synthétisés seront décrits dans le deuxième chapitre. Les expériences RMN en solution et en phase solide seront également détaillées.

Les chapitres suivants seront dédiés aux résultats obtenus et leur discussion.

Ainsi, le troisième chapitre évoquera les conditions de sulfonation du PVDF utilisées et les propriétés physico-chimiques des produits obtenus. Par ailleurs, ce chapitre explicitera de manière précise la caractérisation microstructurale des produits de PVDF sulfonés pour proposer les mécanismes de la sulfonation.

À la suite de ce chapitre, l'étude de la déhydrofluoration du PVDF par une base aminée (la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU)) sera exposée. Les produits de PVDF déhydrofluorés (d_PVDF) seront sulfonés (S_d_PVDF) dans le but d'étudier l'influence de la déhydrofluoration préalable sur la sulfonation du PVDF. Nous exposerons de manière succincte les tentatives mises en place pour obtenir des membranes de PVDF sulfonés, et les résultats d'analyse de propriétés de membranes obtenues.

Finalement, la conclusion générale de ce travail ainsi que les perspectives à donner pour la suite seront présentées dans une dernière partie.

Chapitre 1. Étude bibliographique

Dans ce premier chapitre, le contexte scientifique général qui encadre ce travail de thèse est présenté. Dans un premier temps, nous évoquerons la technologie des PAC et particulièrement la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Nous présenterons la membrane de référence généralement utilisée, le Nafion®, ainsi que les membranes alternatives et leurs propriétés physico-chimiques. Les différentes méthodes de sulfonation de polymères utilisés en tant que membranes pour PEMFC seront discutées. Enfin, nous verrons comment la spectroscopie RMN s'avère être fondamentale pour la caractérisation microstructurale des polymères, ainsi que pour l'étude de la relation entre la structure chimique d'un polymère et ses propriétés macroscopiques.

1.1. Généralité sur les piles à combustible

La technologie de la PAC a été découverte en 1839 par Christian Friederich Schönbein et William Robert Grove [8]. La PAC est composée de cellules voltaïques empaquetées au sein desquelles des composés chimiques circulent en continu pour produire de l'énergie électrique par réaction d'oxydoréduction.

Il existe actuellement 6 types de piles à combustible qui sont différenciés selon les combustibles utilisés et la nature de l'électrolyte (**Tableau 1.1**). Ces piles sont classées en deux catégories : les piles à basse température d'utilisation (< 250°C) (PEMFC, pile à combustible à méthanol direct (DMFC), pile à combustible à acide phosphorique (PAFC) et pile à combustible alcaline (AFC)) sont plutôt employées pour le domaine des transports, et les piles fonctionnant à plus haute température (600-1000°C) (pile à combustible à carbonate fondu (MCFC) et pile à combustible à oxyde solide (SOFC)) sont quant à elles envisagées pour l'énergie domestique.

Tableau 1.1 : Différents types de piles à combustible [7]

Type	Réaction anodique (Combustible)	Électrolyte	Réaction cathodique (Comburant)	Température
PEMFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Polymère acide (solide/ H^+)	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	60 à 90°C
DMFC	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	Polymère acide (solide/ H^+)	$3/2 \text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	60 à 90°C
PAFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	H_3PO_4 (85 à 100%) (liquide/ H^+)	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	160 à 220°C
AFC	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	KOH (8 à 12N) (liquide/ OH^-)	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	50 à 250°C
MCFC	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (liquide/ CO_3^{2-})	$1/2 \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$	600 à 800°C
SOFC	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ (solide/ O^{2-})	$1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	800 à 1000°C

Afin d'accélérer la transition énergétique du domaine des transports, les travaux de recherche des dernières décennies se sont intensifiés pour développer principalement la PEMFC puisque la basse

température d'utilisation (aux alentours de 100°C) permet une déperdition de chaleur plus efficace. De plus, la PEMFC a l'avantage d'utiliser des combustibles (le dihydrogène H_2 et le dioxygène O_2) non toxiques, contrairement au méthanol utilisé dans la DMFC. Ainsi, nous décrivons seulement les caractéristiques de ce type de pile.

Le principe de fonctionnement de la PEMFC est représenté sur la **Figure 1.1**. Dans un premier temps, le dihydrogène (H_2), alimenté à l'anode, est oxydé en produisant des ions hydronium (H_3O^+) et des électrons. La présence d'un catalyseur (généralement le platine) à l'interface de l'anode permet d'accélérer l'oxydation de H_2 . Mais ce catalyseur est sensible à la présence de monoxyde de carbone (CO) présent dans H_2 , et un bon fonctionnement de la PEMFC nécessite une alimentation en H_2 ultrapur (99,99999%) [9]. Il est possible de contourner cette difficulté en augmentant la température de fonctionnement de la pile, ainsi le CO présent dans H_2 est éliminé plus facilement et cela évite l'empoisonnement rapide du catalyseur. Les électrons générés lors de l'oxydation de H_2 vont être orientés vers le circuit externe pour fournir de l'énergie au système électrique étant relié, puis ils seront captés par le dioxygène (O_2) à la cathode. Les ions H_3O^+ vont quant à eux traverser la membrane électrolyte pour venir réduire O_2 à la cathode et ainsi produire des molécules d'eau (H_2O) qui seront évacuées. Ce processus est appelé transfert d'électrons couplé aux protons (PCET).

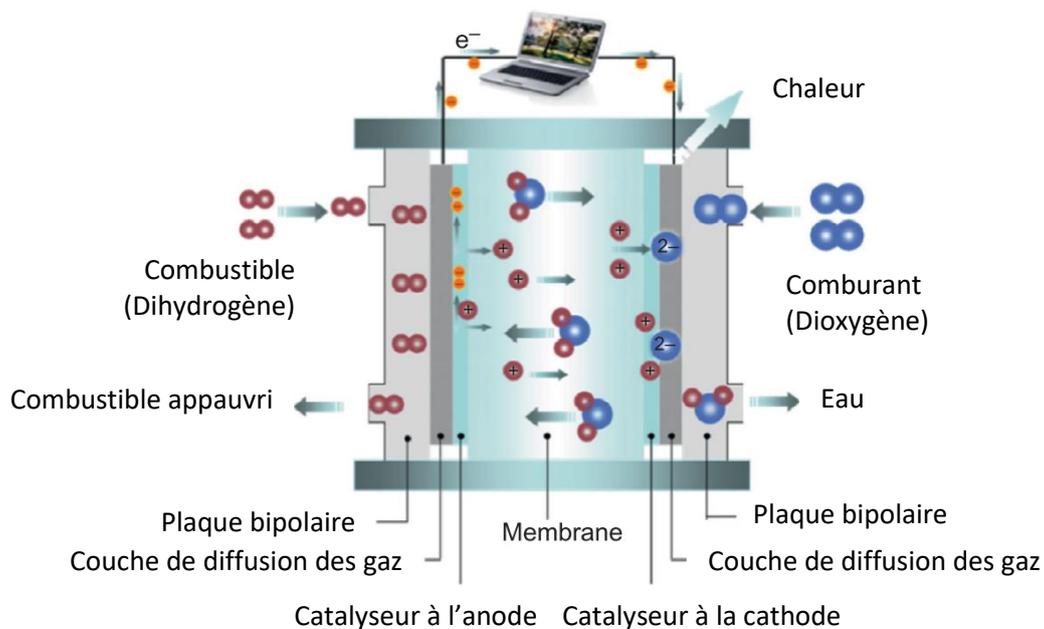


Figure 1.1 : Schéma de fonctionnement de la PEMFC [10]

Plusieurs éléments principaux sont indispensables pour composer une cellule de la PEMFC. Au centre, nous pouvons retrouver la membrane électrolytique entourée des couches catalytiques à l'anode et à la cathode. Ces trois éléments forment le cœur de la pile appelé assemblage membrane électrode (AME). Les deux électrodes sont au contact des couches de diffusion des gaz (GDL) qui permettent (i) de diffuser les gaz de manière homogène sur la surface de l'électrode (anode ou cathode), (ii) d'évacuer la chaleur thermique au niveau des électrodes et (iii) de conduire le courant électrique généré au sein de l'AME vers le circuit externe. Enfin, les plaques bipolaires viennent compresser cet ensemble, leur présence permet l'alimentation de la pile en gaz et l'évacuation de l'eau. Ces cellules sont généralement agencées en série afin d'augmenter le rendement énergétique d'une pile, c'est pour cela que les plaques bipolaires assurent également le rôle de séparation entre

chaque cellule. Tous ces éléments sont importants pour un bon fonctionnement de la PEMFC et leur composition est optimisée afin d'aboutir aux meilleures performances possibles.

Il y a quelques années, le département américain de l'énergie (U.S. D.O.E.) a estimé devoir réduire le coût total du système PEMFC à 30 \$.kWh⁻¹ pour que les véhicules à hydrogène puissent rivaliser avec les véhicules à combustion. La membrane PEM est un des constituants majeurs de la pile puisqu'à faible production (1 000 unités/an), elle est responsable à 45% du prix total. Mais si la production est augmentée (500 000 unités/an), cela reviendrait à devoir produire une membrane PEM dont le prix n'excéderait pas 20 \$.m⁻², pour qu'elle ne soit finalement responsable qu'à hauteur de 12% du prix total de la pile [11].

Les membranes employées doivent posséder plusieurs propriétés pour assurer le fonctionnement de la pile, à savoir :

- posséder une imperméabilité totale au dihydrogène et au dioxygène afin d'éviter qu'ils n'entrent en contact direct ce qui provoquerait une réaction explosive ;
- avoir une bonne stabilité chimique et mécanique de la membrane afin de lui assurer une bonne longévité dans le milieu oxydoréducteur dans lequel elle va évoluer (idéalement 5000 h pour le domaine des transports [7]) ;
- avoir une bonne rétention d'eau ($\approx 30\%$) pour permettre le fonctionnement de la pile à des températures élevées ;
- être isolant électrique afin d'isoler l'anode de la cathode et empêcher ainsi un court-circuit au sein de la pile ;
- posséder des propriétés acides pour garantir une conductivité protonique suffisante ($\sigma \geq 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ [12]) afin d'avoir un bon rendement énergétique ($\approx 50\text{-}60\%$ [2,13]) au cours de l'utilisation de la PEMFC.

1.2. Les membranes pour PEMFC

1.2.1. La membrane de référence – Nafion®

La membrane de référence actuellement utilisée dans les piles commercialisées est le Nafion®, qui a été synthétisé pour la première fois au milieu des années 1960 par la société Dupont de Nemours. Le Nafion® est synthétisé par polymérisation en chaîne du comonomère tétrafluoroéthylène (TFE) et du comonomère perfluoro-sulfonyléthoxypropylènevinyléther (PSEPVE) obtenu à partir du TFE et du trioxyde de soufre (SO₃) [14] (**Figure 1.2**). La structure chimique de la membrane est alors composée d'une chaîne principale en PTFE qui possède des propriétés hydrophobes permettant d'avoir une tenue mécanique à haut degré d'humidité. Sur cette chaîne principale de PTFE, sont greffés des chaînes pendantes de perfluorovinyléther se terminant par des groupements SO₃H [4]. Ces groupements hydrophiles sont importants afin d'assurer la conductivité protonique de la membrane. Les atomes de fluor présents au sein du squelette chimique protègent les liaisons carbone-carbone et les groupements SO₃H, ce qui confère à la membrane une résistance au milieu oxydoréducteur [15]. De même, l'énergie très élevée de la liaison carbone-fluor (485 kJ.mol⁻¹ [16]) permet une bonne stabilité thermique, puisque le Nafion® se décompose majoritairement qu'à partir de 380-400°C [17,18]. Une perte massique d'environ 7 à 10% est observée entre 280 et 350°C, correspondant à la décomposition des chaînes pendantes sulfonées. La température de fusion (T_f) du Nafion® (sous sa forme SO₂F) a été

estimée vers 275°C par analyse différentielle calorimétrique à balayage (ACD) [19]. Cependant, sa température de transition vitreuse (T_g) située vers 110°C (sous sa forme acide SO_3H) limite son utilisation dans les PEMFC à haute température [20].

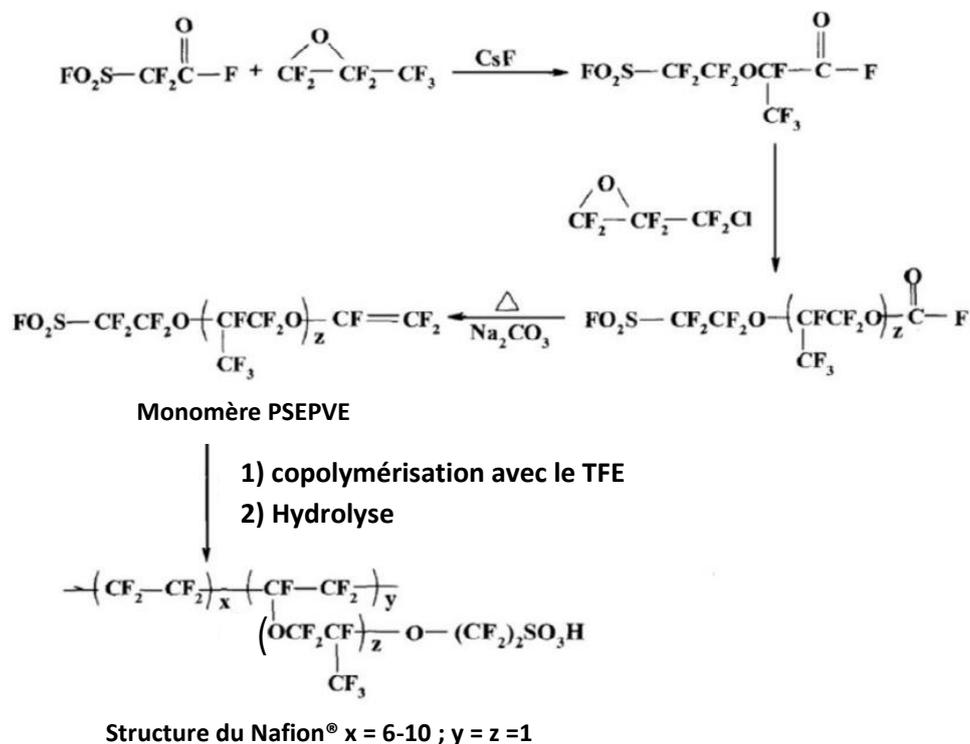


Figure 1.2 : Synthèse du comonomère PSEPVE, puis obtention du Nafion[®] par copolymérisation du PSEPVE et du TFE et hydrolyse [21]

1.2.1.1. Modèle morphologique

L'organisation des groupes hydrophiles et hydrophobes au sein de la membrane PEM joue un rôle majeur sur la conductivité protonique. Si cette organisation est optimisée, la dépendance de la conductivité protonique à la température d'utilisation et au taux d'humidité relative est fortement réduite [22].

Plusieurs études ont été menées pour décrire l'organisation morphologique du Nafion[®] lorsqu'il est hydraté. Globalement, deux domaines principaux au sein de la membrane se distinguent : le domaine hydrophobe composé des chaînes de polymère à base de TFE, et le domaine hydrophile regroupant les chaînes pendantes comprenant les fonctions d'acide sulfonique. Cependant la forme des domaines et leur arrangement au sein de la membrane ont fait l'objet de discussions et controverses et différents modèles morphologiques ont été proposés [4].

Gierke *et al.* [19] ont été parmi les premiers à explorer l'organisation morphologique du Nafion[®]. Ils ont proposé un modèle en réseau de micelles inversées (aussi appelées « clusters ») pour illustrer cette organisation (**Figure 1.3**). Dans ce modèle, les sites sulfonés se regroupent en formant des clusters de 3 à 5 nm de diamètre et sont séparés par de petits canaux de polymère de l'ordre de 1 nm de diamètre. Les molécules d'eau s'associent aux sites sulfonés faisant ainsi gonfler les clusters. Orfino et Holdcroft [23] ont étudié par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) la morphologie du Nafion[®] dans son état sec et hydraté et ont proposé un modèle morphologique semblable au modèle

de Gierke *et al.* Ils ont pu déterminer qu'à l'état hydraté, 89% des sites ioniques étaient présents dans ces clusters atteignant ainsi 4 nm de diamètre, et qu'environ 74 groupes de SO_3H étaient présents dans chacun des clusters.

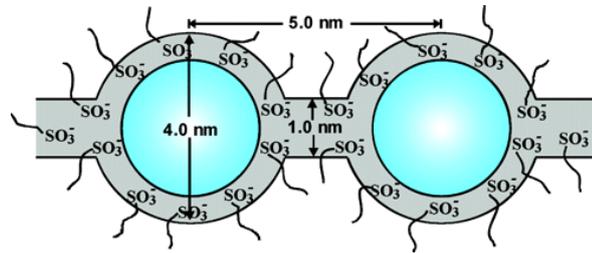


Figure 1.3 : Modèle en réseau de micelles inversées de forme sphérique proposé par Gierke *et al.* [19]

Fujimura *et al.* [24] ont proposé, à l'aide des résultats obtenus par analyses SAXS et diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS), un modèle de noyau-enveloppe (**Figure 1.4.a**) faisant mention d'une phase ionique intermédiaire, composée des chaînes fluorocarbonées et des chaînes de polymère ioniques, dans laquelle la phase hydrophile (appelée « noyau ») et la phase hydrophobe (appelée « enveloppe ») sont incorporées.

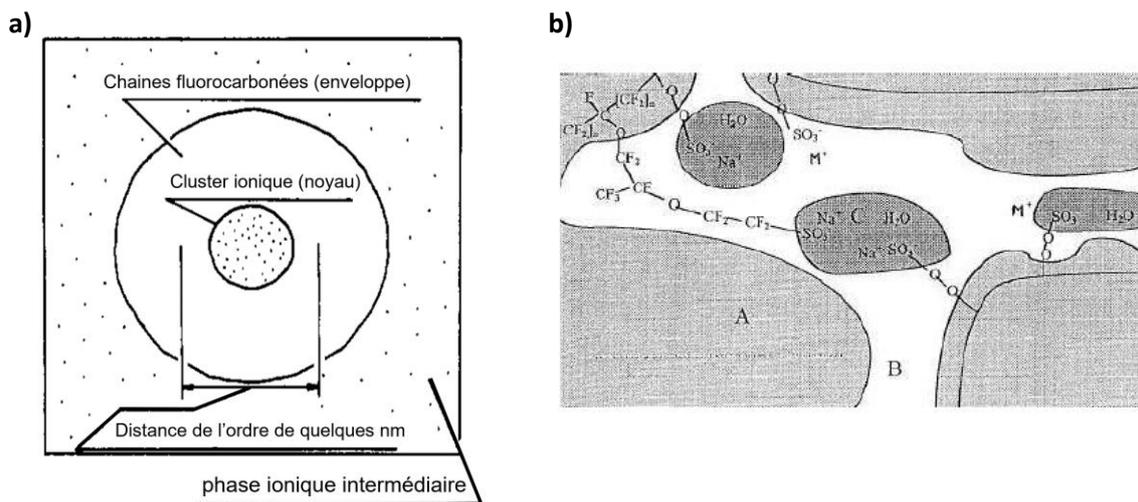


Figure 1.4 : a) Modèle noyau-enveloppe de Fujimura *et al.* [24] ; b) Modèle à trois phases de Yeager et Steck [25]

Un modèle à trois phases a été proposé par Yeager et Steck [25] (**Figure 1.4.b**). Ce modèle comporte également une phase hydrophile (sites ioniques hydratés) et une phase hydrophobe (chaînes perfluorocarbonées), mais la mention d'une phase intermédiaire (constituée des chaînes pendantes se terminant par un groupement SO_3H), a été considérée comme plus adéquate pour décrire la morphologie de la membrane. L'organisation géométrique de ces phases est moins bien définie comparée au modèle de Gierke *et al.* puisque les tailles des différentes phases n'ont pas été déterminées précisément.

Gebel [26] (**Figure 1.5.a**) a effectué des mesures en SAXS en fonction de différents teneurs en eau (fixées par la fraction volumique en eau ϕ_w) pour étudier l'évolution de la morphologie de la membrane de Nafion®. Lorsque l'état d'hydratation est plutôt faible ($\phi_w < 0,4$), l'organisation privilégiée est celle des micelles inversées sous forme sphérique de diamètre inférieur à 40 Å (décrite

par Gierke *et al.*). Les sites protoniques et les molécules d'eau sont enveloppées par les chaînes de polymère. Mais lorsque l'état d'hydratation de la membrane augmente ($\phi_w \approx 0,4$), ces micelles inversées sphériques se rapprochent pour finalement fusionner entre elles entraînant une inversion de l'organisation structurale. Ce phénomène est favorisé par la présence d'eau qui agit comme plastifiant. À ce stade, les sphères de polymère ont un diamètre de 50 Å, avec les groupements SO_3H réorganisés vers l'extérieur. Si la teneur en eau augmente encore ($\phi_w > 0,6$), les chaînes de polymère se regroupent entre elles sous forme de bâtonnets, d'environ 5 nm de diamètre, et sont entourées par les molécules d'eau et les ions H_3O^+ . Cette organisation a été confirmée par les travaux de Rubatat *et al.* [27,28] (**Figure 1.5.b**) qui ont mis en évidence, par des analyses SAXS et de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS), le regroupement des chaînes ionomères sous forme de bâtonnets de 4 nm de diamètre avec une longueur supérieure à 100 nm. Dans cette organisation, les groupements sulfonés sont orientés vers l'extérieur, et les molécules d'eau circulent alors entre les bâtonnets de polymère. Les analyses par diffusion de la lumière, effectuées par Curtin *et al.* [29], sont aussi en accord avec cette organisation comportant des structures de forme allongée, puisqu'une évolution du rayon de giration dépendante de la masse molaire des agrégats présents a été obtenue.

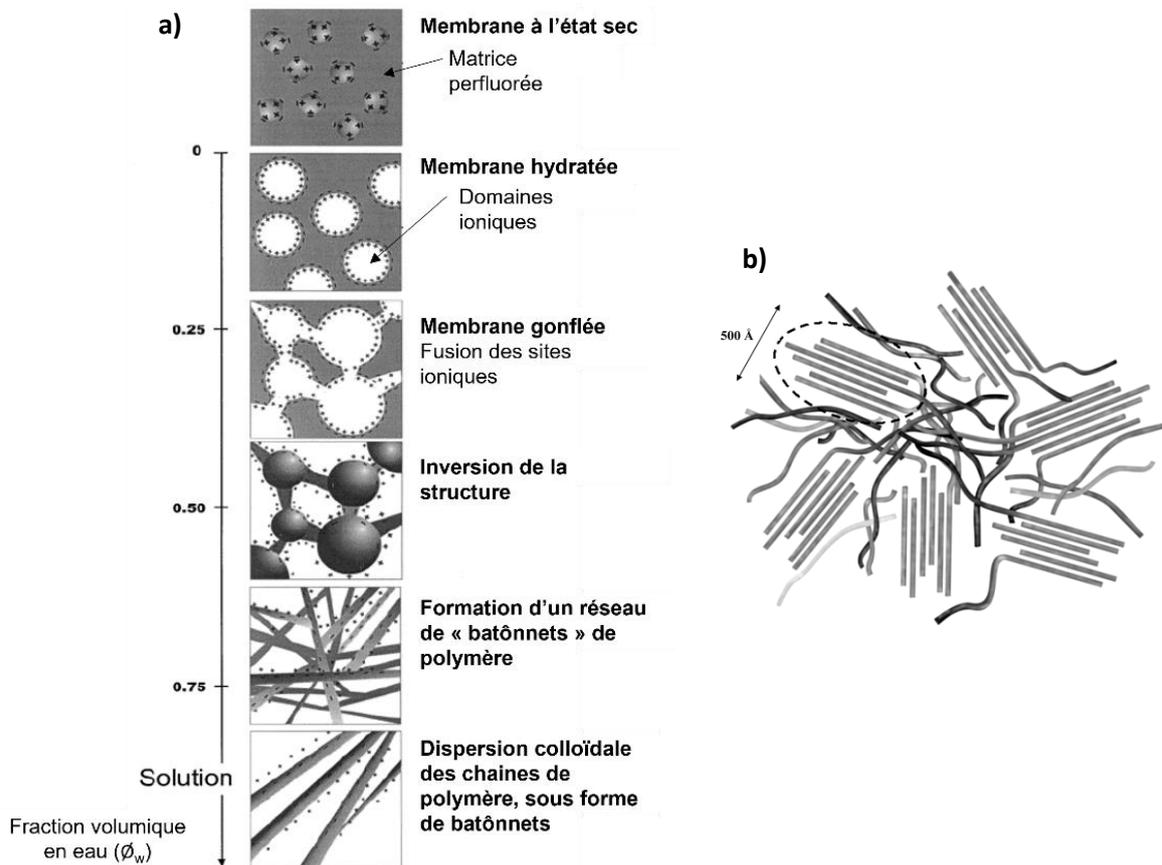


Figure 1.5 : a) Modèle de Gebel [26] ; b) Modèle en bâtonnets de Rubatat *et al.* [28]

Le modèle lamellaire de Litt [30] et le modèle en sandwich d'Haubold *et al.* [31] sont similaires (**Figure 1.6**). Ils décrivent une organisation en plusieurs couches empilées les unes par-dessus les autres : deux couches de chaînes de polymère avec les chaînes pendantes se terminant par les groupements ioniques enveloppant une zone centrale dans laquelle circulent les ions H_3O^+ et les molécules d'eau, ou dans le cas des DMFC des molécules d'eau/méthanol.

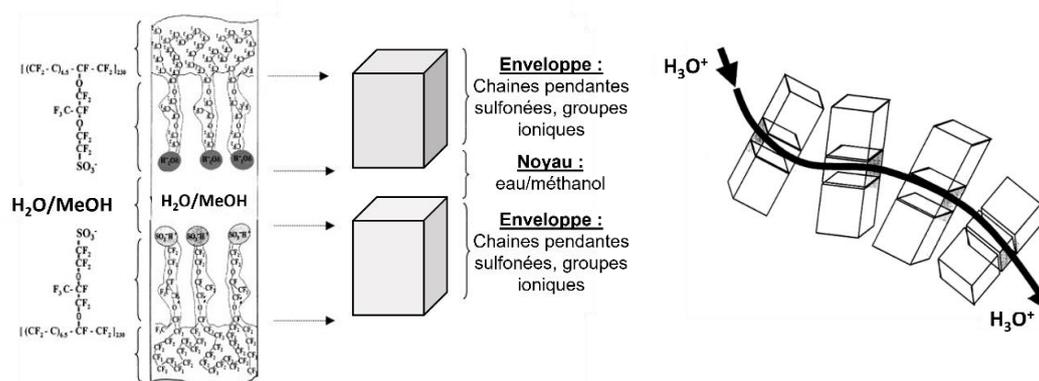


Figure 1.6 : Modèle en sandwich d'Haubold et al. et le modèle lamellaire de Litt [31]

Des analyses SAXS supplémentaires réalisées par Schmidt-Rohr et Chen (Figure 1.7) ont permis de proposer un modèle avec une organisation de micelles inversées de forme cylindrique [32] : les chaînes pendantes sulfonées hydrophiles s'organisent au centre de ces micelles inversées, formant ainsi des canaux dans lesquels vont circuler les molécules d'eau. Pour un pourcentage volumique de 20% en eau, ces canaux hydratés ont un diamètre compris entre 1,8 et 3,5 nm et une longueur supérieure à 20 nm.

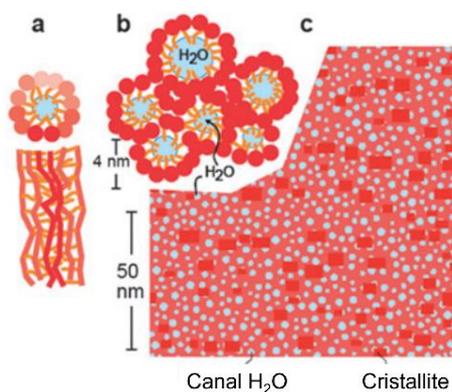


Figure 1.7 : Modèle en réseau de micelles inversées de forme cylindrique de Schmidt-Rohr et Chen [32]

Un dernier modèle en « nano-séparation » a été proposé par Kreuer (Figure 1.8) [33]. Ce modèle rejoint les modèles précédents, et met en évidence une séparation distincte des régions hydrophobes et hydrophiles entraînant la formation de larges tunnels pour le passage de protons.

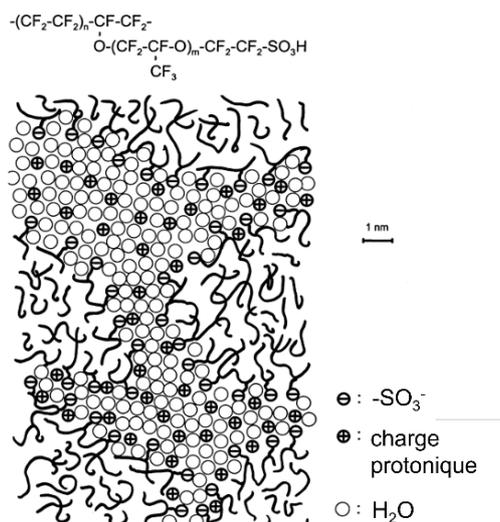


Figure 1.8 : Modèle nano-séparation de Kreuer [33]

1.2.1.2. Importance de la présence d'eau

La présence d'eau au cœur de la pile (plus précisément dans l'AME) est capitale pour le passage des ions H₃O⁺ de l'anode vers la cathode à travers la membrane qui donne lieu à une conductivité protonique élevée. Lorsque le taux d'humidité relative (HR) est faible aux deux électrodes (< 50%HR à 80°C), la tension de cellule est faible (< 400 V) due au dessèchement de la membrane [7]. La présence des groupements SO₃H particulièrement hydrophiles va permettre une meilleure rétention d'eau nécessaire pour assurer la conductivité protonique [34].

De plus, la présence d'eau a une influence importante sur la dimension de la membrane, car son absorption affecte le taux de gonflement qui ne doit pas excéder 30% [35].

1.2.1.3. Le mécanisme de conductivité protonique

La compréhension du mécanisme de conductivité protonique au sein de la membrane est d'une importance capitale dans l'objectif de son amélioration. Deux mécanismes de transport protonique sont jusqu'alors décrits dans la littérature [36] : le transport véhiculaire et le mécanisme de Grotthuss. Ces deux mécanismes sont en compétition et dépendent majoritairement de l'état d'hydratation de la membrane.

L'absorption de l'eau (λ) est définie par le nombre de molécules d'eau par rapport au nombre de groupements SO₃H. Lorsque cette valeur est faible ($\lambda < 5$ [35,37]), le flux de protons dirigé à travers la membrane de l'anode vers la cathode est régi par l'électro-osmose. Les molécules d'eau présentes vont alors se lier aux protons acides et ainsi traverser la membrane. Par conséquent, le coefficient de diffusion du proton acide ($D_{\text{H}_3\text{O}^+}$) et celui des protons de l'eau ($D_{\text{H}_2\text{O}}$) sont semblables. Il s'agit du transport véhiculaire (Figure 1.9.a).

Lorsque l'absorption d'eau par la membrane est élevée ($\lambda > 5$), les sites de groupements SO₃H sont fortement hydratés, ce qui engendre un transport du proton acide d'un site sulfoné à l'autre par formation et rupture de la liaison hydrogène (en passant par des réarrangements des ions Zundel

(H_5O_2^+) ou Eigen (H_9O_4^+) [38]). Le coefficient de diffusion du proton acide ($D_{\text{H}_3\text{O}^+}$) est alors supérieur à celui de l'eau ($D_{\text{H}_2\text{O}}$). Il s'agit du mécanisme de Grotthuss (**Figure 1.9.b**).

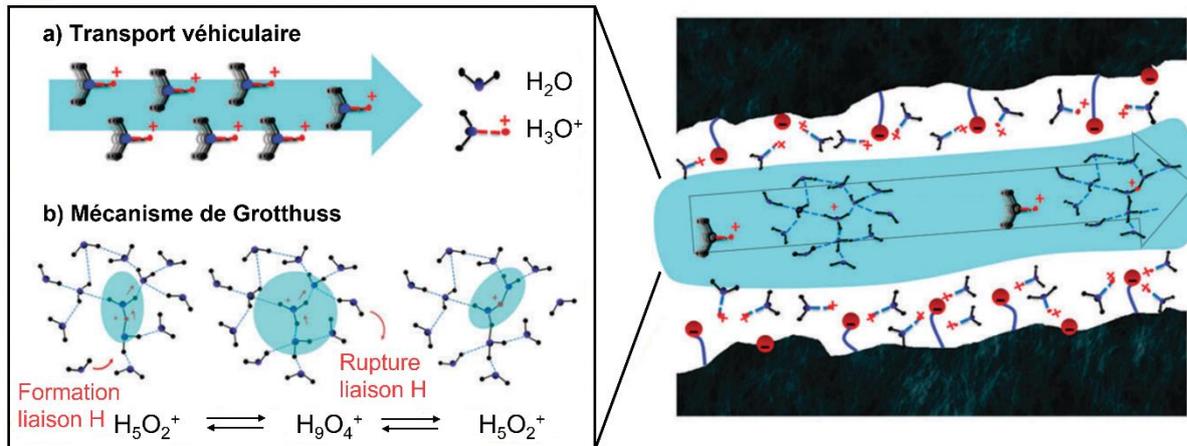


Figure 1.9 : Représentation des mécanismes de conductivité protonique dans la membrane de Nafion® **a)** transport véhiculaire ; **b)** mécanisme de Grotthuss [36]

1.2.1.4. Influence de l'épaisseur, de la température et du taux d'humidité relative

Les membranes de Nafion® commercialisées sont classées selon leur épaisseur (N112 50 μm , N1135 89 μm , N115 125 μm , N117 175 μm , et N120 250 μm). Cette épaisseur a une importance cruciale sur les propriétés de la PEM lors de son utilisation dans la PEMFC. En effet, il est bien établi que plus l'épaisseur est fine ($\approx 20\text{-}30 \mu\text{m}$), plus la résistance ohmique est faible et, par conséquent, plus la conductivité protonique est élevée, ce qui améliore les performances de la membrane [39]. Mais cela représente un dilemme majeur pour ce type de membrane puisque la stabilité mécanique est souvent diminuée avec la réduction de l'épaisseur de la membrane [35].

En plus de l'épaisseur de la membrane, la conductivité protonique dépend de plusieurs paramètres de fonctionnement, tels que la température d'utilisation (T) ou le taux d'HR (**Tableau 1.2**). La conductivité protonique augmente lorsque le taux d'HR augmente pour une même température (ex : N115 à 80°C, $0,8 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 40%HR et $12,9 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 100%HR), ou encore lorsque la température augmente pour un taux d'humidité relative identique (ex : N117 à 100%HR, de $5,2 \cdot 10^{-2}$ à $11,7 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ entre 30 et 80°C [40]). Mais lorsque la température continue d'augmenter, la conductivité protonique diminue (ex : N117 à 100%HR, σ vaut $9,7 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 100°C) dû à la déshydratation de la membrane.

Tableau 1.2 : Valeurs de conductivité protonique pour différentes membranes de Nafion® d'épaisseur variable, en fonction de la température et du taux d'humidité relative

Membrane	Epaisseur (μm)	T (°C)	Taux d'humidité relative (%)	Conductivité protonique (10 ⁻² S.cm ⁻¹)	Référence
N115	125	80	40	0,8	Rodgers <i>et al.</i> [41]
		80	100	12,9	<i>In situ</i> solgel, Costamagna <i>et al.</i> [42]
N117	175	30	100	5,2	<i>In situ</i> solgel, Kumar <i>et al.</i> [40]
		60	100	10,0	
		80	100	11,7	
		100	100	9,6	

Alberti *et al.* [12] ont étudié l'influence de la température et du taux d'HR sur la conductivité protonique du Nafion® (N117). Ils ont montré que plus le taux d'HR est bas (35%HR), plus la conductivité protonique est faible ($\sigma \approx 10^{-2}$ S.cm⁻¹). Cependant, ce taux d'HR minimum est nécessaire pour augmenter la température d'utilisation (110-160°C), tout en évitant une pression de vapeur d'eau trop élevée dans le système PEMFC et éviter la déshydratation de la membrane. Ils ont également observé une conductivité protonique constante d'environ $1,5 \cdot 10^{-1}$ S.cm⁻¹ pour une gamme de température comprise entre 80 et 115°C à 100%HR (**Figure 1.10**). Le fait que σ reste constant malgré l'augmentation de la température a été assimilé à la cristallisation irréversible au sein de la membrane, conduisant à une chute drastique de la conductivité protonique due à une déformation de la membrane. D'autres travaux ont montré une diminution de la conductivité protonique du Nafion® due à la déshydratation de la membrane à partir de 80°C [22,43,44].

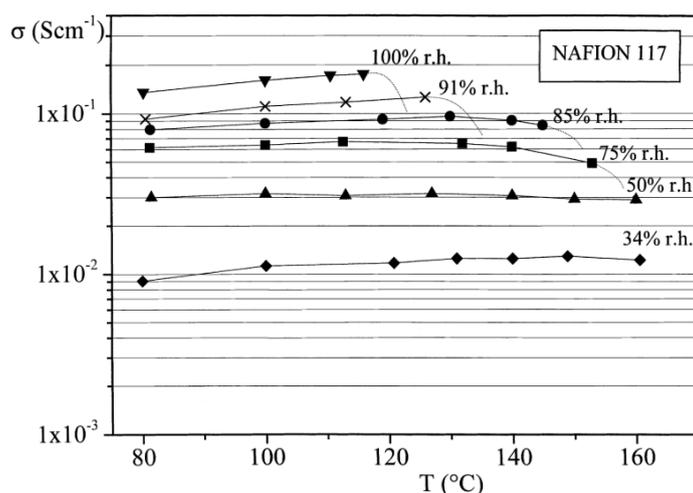


Figure 1.10 : Courbe de conductivité protonique du Nafion® en fonction de la température et de l'humidité relative [12]

1.2.1.5. La capacité d'échange ionique

La capacité d'échange ionique (CEI) est une propriété importante de la membrane PEM, puisqu'elle est liée à la conductivité protonique, à son taux de gonflement et, par conséquent, à son épaisseur. La CEI (en méq.g⁻¹, ou parfois en mmol.g⁻¹) est généralement déterminée par titration par retour et décrit le nombre d'équivalent de groupements SO₃H par gramme de polymère sec. Cette propriété est inversement proportionnelle au poids équivalent (EW) de la membrane polymère (en g.éq⁻¹) qui est utilisé pour comparer les propriétés physico-chimiques entre deux membranes différentes. Plus une membrane polymère aura un EW faible, plus la concentration en groupements SO₃H ainsi que la CEI seront élevées. Le Nafion[®] ayant un EW compris entre 1500 et 800 g.éq⁻¹ possède une valeur de CEI comprise entre 0,67 et 1,25 méq.g⁻¹ [29,39]. Toutefois, une CEI de la membrane trop élevée peut entraver sa stabilité mécanique.

1.2.1.6. La dégradation de la membrane

En plus d'une dégradation physique de la membrane Nafion[®] au-delà de 80°C, il est également possible d'observer une dégradation chimique [35,45]. En effet, Curtin *et al.* [29] ont démontré que la principale dégradation chimique de la membrane Nafion[®] pendant son utilisation en PEMFC est due à la formation de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) lors de la réduction du dioxygène en molécules d'eau. La mise en contact de la membrane de Nafion[®] avec la solution de H₂O₂ produit des ions fluorure, traduisant la dégradation de la membrane. Le mécanisme de dégradation proposé est le suivant : la décomposition du peroxyde d'hydrogène provoque la formation des radicaux [•]OH et [•]OOH qui vont attaquer les fins de chaînes protonées (par exemple les fins de chaînes -CF₂COOH formées durant la polymérisation du Nafion[®]) pour donner des fins de chaînes fluorées radicalaires (-CF₂[•]) qui amorcent la dégradation du polymère.

D'autres mécanismes de dégradation du Nafion[®] ont été mis en évidence par Takasaki *et al.* [46] en plaçant le Nafion[®] dans une cellule de test de charge-décharge, ou en l'exposant à des vapeurs de H₂O₂. Ils ont pu quantifier, par intégration des spectres RMN 1D ¹⁹F, la présence de six fragments (entre 0,01% et 1,57% en pourcentages massiques) obtenus par scission des chaînes pendantes de perfluorovinyléther acide sulfonique (**Figure 1.11**).

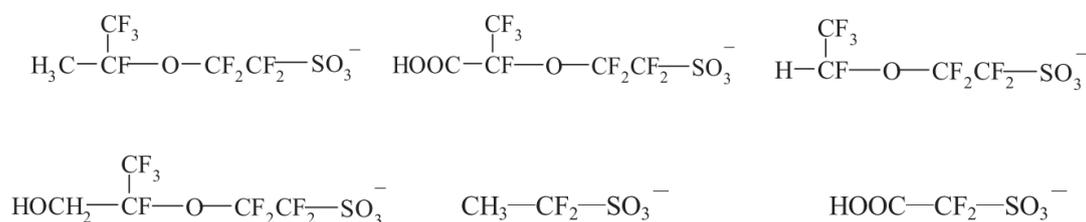


Figure 1.11 : Structures chimiques des 6 fragments obtenus après la dégradation du Nafion[®] [46]

1.2.1.7. Problématique

Le rendement énergétique du Nafion[®] est aujourd'hui l'argument principal qui justifie son utilisation encore majoritaire dans les PEMFC. Mais malheureusement, cette membrane possède de nombreux verrous technologiques empêchant l'expansion de sa commercialisation tels que :

- son taux de gonflement donc sa durée de vie diminuée, puisqu'au-delà de 25-30% le gonflement est préjudiciable pour le fonctionnement de l'AME dont les couches seraient comprimées [35] ;
- sa perte des performances au-delà de 80°C (diminution de la conductivité protonique passant de 180 mS.cm⁻¹ à 60 mS.cm⁻¹ à 80°C par déshydratation de la membrane [15], ou même parfois < 1 mS.cm⁻¹ à 100°C [44]) ;
- son coût de fabrication élevé (entre 400 \$.m⁻² et 1000 \$.m⁻² [5,6]).

Le problème de l'obtention d'une membrane efficace à un prix réduit reste donc entier et justifie la recherche intensive de membranes alternatives pour améliorer les performances des PEMFC. Un des paramètres le plus important à prendre en compte est le bon rendement électrique ($\approx 60\%$ pour 25% de la puissance nominale de la pile [11]), qui est dépendant des propriétés de conductivité protonique de la membrane. L'objectif des PEM aujourd'hui préparées doit se rapprocher d'une conductivité protonique de 0,1 S.cm⁻¹ à faible température (80°C et 100%HR [47]) ou à haute température (120°C et 50%HR comme stipulé par U.S. D.O.E [48]) pour assurer une performance en PEMFC satisfaisante. Cette conductivité protonique est assurée par la présence sur les chaînes de polymère de groupements d'acide sulfonique (SO₃H, pKa < 1 [49]), d'acide phosphonique (PO(OH)₂, pKa \approx 2,8-3,2) ou encore d'acide carboxylique (COOH, pKa \approx 3 [49]). Dans notre cas, nous nous sommes concentrés uniquement sur la présentation de quelques membranes sulfonées car les groupements SO₃H possèdent une acidité importante ce qui les rend fortement hydrophiles et favorisent ainsi une conductivité protonique efficace pour l'utilisation de la membrane sulfonée dans les PEMFC.

1.2.2. Les membranes sulfonées alternatives au Nafion®

La synthèse et le développement de membranes pour PEMFC alternatives au Nafion® a connu un accroissement très important au cours des dernières années [13,50,51]. Néanmoins, dans le cadre de ce chapitre, nous nous concentrerons seulement sur trois catégories des polymères : les polymères fluorés, les polymères partiellement fluorés, et les polymères non fluorés.

1.2.2.1. Les membranes de polymères fluorés

Les polymères fluorés sont envisagés comme membranes pour PEMFC, car ils sont plus robustes à l'oxydation que leurs analogues non fluorés. Ils présentent une bonne stabilité thermique (température de dégradation supérieure à 300°C) et mécanique (rupture à l'élongation plus élevée). Parmi ces polymères, la famille des polymères acide perfluorosulfonique (PFSA), dont fait partie le Nafion®, est connue pour leur utilisation en tant que membrane PEMFC [39,52]. Le Nafion® possède de longues chaînes pendantes (LSC) se terminant par des fonctions SO₃H pour permettre le transfert protonique. Mais d'autres polymères de la même famille, à longues (LSC-PFSA) ou courtes (SSC-PFSA) chaînes pendantes, ont été élaborés pour élargir l'éventail des possibilités alternatives (**Figure 1.12**, **Tableau 1.3**).

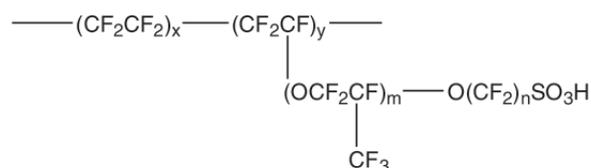


Figure 1.12 : Formule semi-développée du Nafion[®] et des polymères PFSA, avec x , y , m et n précisés dans le **Tableau 1.3**

Tableau 1.3 : Membranes PFSA à longues et courtes chaînes pendantes et leurs propriétés physico-chimiques [16,47,52,53]

Catégorie de la membrane	Structure (pour $y = 1$)	Nom commercial	EW (g.éq ⁻¹)	Epaisseur (μm)	Conductivité protonique
LSC-PFSA	$x = 5-13,5$; $m = 1$; $n = 2$	Nafion [®] (Dupont de Nemours, États-Unis)	800-1100	50-250	0,13 S.cm ⁻¹ à 75°C et 100%HR [51,54]
	$m = 0$ ou 1 ; $n = 1-5$	Flemion [®] (Asahi Glass Compagny, Japon)	1000	50-120	-
	$x = 1,5-14$; $m = 0-3$; $n = 2-5$	Aciplex [™] (Asahi Kasei, Japon)	100-1200	25-100	0,005 à 0,011 S.cm ⁻¹ à 30°C et 100%HR [55]
SSC-PFSA	$x = 3,6-10$; $m = 0$; $n = 2$	Dow [™] (DOW Chemical, États-Unis) Hyflon [®] ou Aquivion [®] (Solvay-Solexis, Belgique-Suisse)	800-1350	125	0,06 S.cm ⁻¹ à 120°C et 50%HR [56] 0,03 S.cm ⁻¹ à 120°C, 30%HR [47]
	$x = 4-9$; $m = 0$; $n = 4$	3M [®] (États-Unis)	580-1000	80-100	0,1 S.cm ⁻¹ à 80°C et 40%HR [57]

Les membranes Flemion[®] (Asahi Glass Compagny, Japon) et Aciplex[™] (Asahi Kasei, Japon) font partie de la catégorie des membranes LSC-PFSA, et malgré cette similarité avec le Nafion[®] ces membranes sont moins performantes du fait de leurs stabilités chimique et mécanique ainsi que leur conductivité protonique amoindries [35,58].

Afin d'augmenter la température d'utilisation des PEMFC au-delà de 80°C, les membranes SSC-PFSA ont été développées [56,59–61]. En effet, ces membranes ont l'avantage de posséder une température de transition vitreuse (T_g) élevée (jusqu'à 165°C), ce qui permet de maintenir à température élevée, leurs bonnes propriétés mécaniques [62].

La membrane Dow™ (DOW chemical, Etats-Unis) est la première membrane SSC-PFSA développée. Elle possède d'excellentes performances comparées au Nafion®, comme par exemple sa conductivité ionique (0,1-0,2 S.cm⁻¹), sa résistance à la traction (17-28 GPa), sa capacité d'absorption d'eau (38-60%) ou sa perméabilité au dihydrogène (5.10⁻⁹ cm³(STP*).cm.cm⁻².cmHg⁻¹.s⁻¹ équivalent à 50 Barrer**) et au dioxygène (2,5.10⁻⁹ cm³(STP*).cm.cm⁻².cmHg⁻¹.s⁻¹ équivalent à 25 Barrer**) [59]. Malheureusement, le procédé de synthèse du monomère utilisé pour obtenir cette membrane s'est avéré trop long, ce qui rendait le prix de fabrication de la membrane trop élevé (780 \$.m⁻²) [49].

Cette membrane a donc vite été abandonnée au profit de nouvelles membranes SSC-PFSA, telles que le Hyflon® (Solvay-Solexis, Belgique-Suisse) plus simple à synthétiser et qui présente de bonnes propriétés pour une application en PAC pour ce qui est de la stabilité dimensionnelle (< 20% de variations dimensionnelles) et de la résistance mécanique (résistance au déchirement, à l'initiation – 55-66 N.mm⁻¹ – et à la propagation – 1,3-1,4 N.mm⁻¹) [62]. De plus, la courbe de performance obtenue pour le Hyflon® est améliorée par rapport à celle du Nafion® (**Figure 1.13.a**).

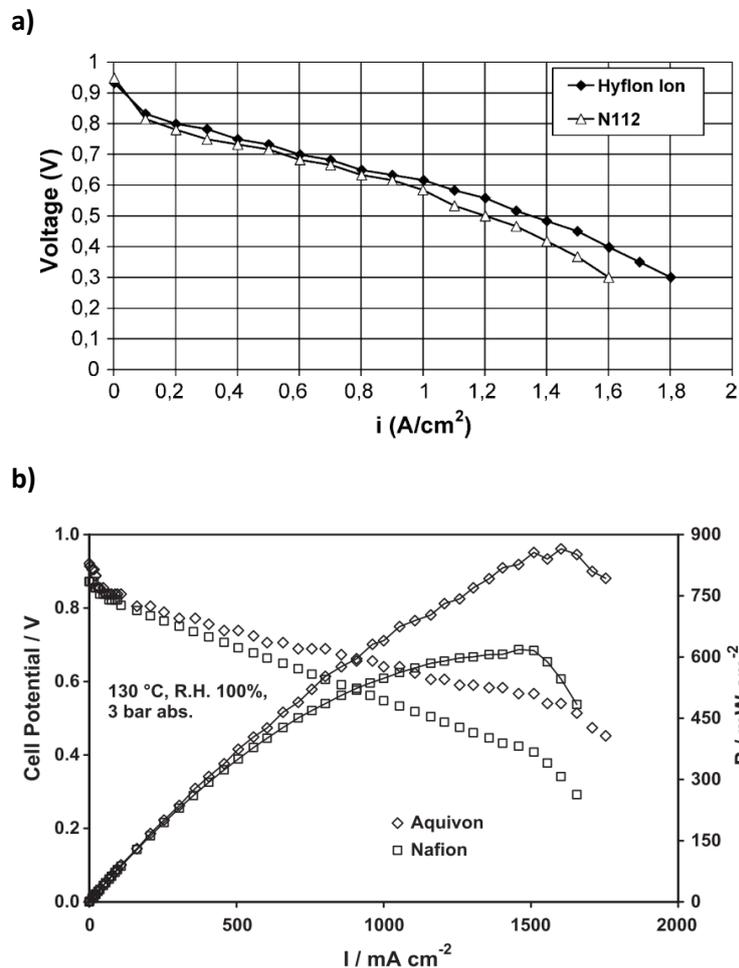


Figure 1.13 : **a)** Courbes de performance du Hyflon® et Nafion® [62] ; **b)** Courbes de performance (échelle de gauche) et de densité de puissance (échelle de droite) de l'Aquivon® et du Nafion® [63]

*STP : dans les conditions Standard de Température (273,15 K) et de Pression (1,013.10⁻⁵ Pa)

**1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP).cm.cm⁻².cmHg⁻¹.s⁻¹ et 1 cmHg = 1 333 Pa

La membrane Aquivion® (Solvay-Solexis, Belgique-Suisse) a montré les propriétés les plus intéressantes par rapport au Nafion®, telles qu'une meilleure rétention d'eau, une stabilité mécanique plus élevée (décrite par une plus grande cristallinité et une T_g plus élevée) ou encore une durée de vie en test de pile plus importante pour une température d'environ 100-110°C et un taux d'HR faible (18-33%HR) [64]. De plus, l'Aquivion® possède une conductivité protonique ($2,8 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 130°C et 100%HR) légèrement plus élevée que celle du Nafion® ($2,2 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 130°C et 100%HR) ce qui mène à une meilleure performance en test de pile [63] (**Figure 1.13.b**).

Néanmoins, ces membranes PFSA possèdent à l'heure actuelle une faible résistance mécanique à température élevée, et pour certaines d'entre elles, une conductivité protonique plus faible que celle du Nafion® à un faible taux d'hydratation, ce qui explique que le Nafion® reste la membrane commerciale de référence [54].

1.2.2.2. Les membranes de polymères non fluorés

Depuis plusieurs décennies, des membranes à base de polymères non fluorés sulfonés ont aussi été étudiées pour leur utilisation en tant que PEM [48]. Ces polymères sont pour la plupart composés de chaînes aromatiques puisque les polymères aliphatiques sont beaucoup moins résistants à l'oxydation [65]. De plus, le caractère nucléophile de ces fonctions aromatiques permet une sulfonation plus aisée par réaction de substitution électrophile aromatique (SEAr) (**Figure 1.14**). Mais comme pour les membranes partiellement fluorées, la subtilité de la sulfonation des polymères aromatiques réside dans l'obtention d'un degré de sulfonation (DS) optimum pour avoir une bonne conductivité protonique, et conserver des propriétés mécaniques et thermiques satisfaisantes. Une liste non exhaustive de ces membranes est représentée dans le **Tableau 1.4**.

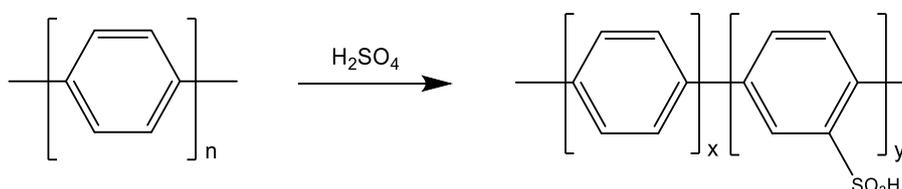
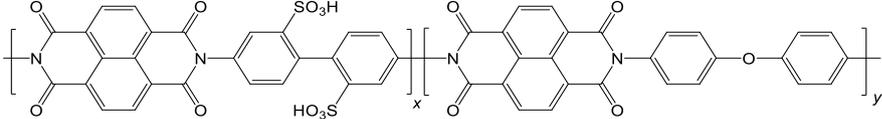
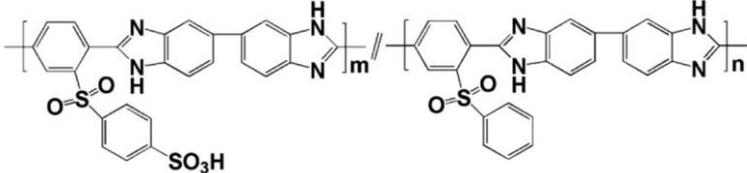
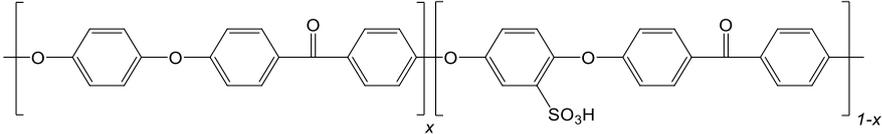
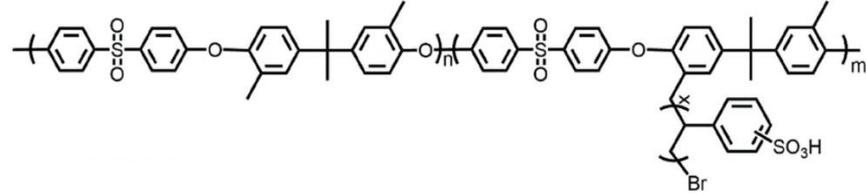
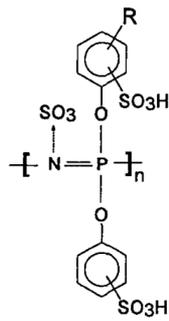
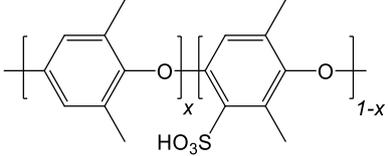


Figure 1.14 : Exemple de sulfonation d'un polymère aromatique par SEAr

L'utilisation de ces polymères aromatiques comme membrane présente l'avantage d'un coût de fabrication plus accessible [48]. En revanche, les valeurs de conductivité protonique (**Tableau 1.4**) moins importantes en comparaison aux PFSA et leur faible résistance à l'environnement oxydoréducteur au cœur de l'AME limitent l'utilisation de ces membranes.

Tableau 1.4 : Exemples de structures des polymères non fluorés pouvant être utilisés comme PEM

Nom et structure chimique de la PEM	Conductivité protonique
<p>Poly(imide) sulfoné (S-PI) [66]</p> 	<p>$4-11.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 80°C</p>
<p>Poly(benzimidazole) sulfoné (S-PBI) [67]</p> 	<p>$0,1-0,3.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 80°C</p>
<p>Poly(éther éther cétone) sulfoné (S-PEEK) [68,69]</p> 	<p>$2,9.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C</p>
<p>Poly(arylene éther sulfone) sulfoné (S-PAES) [70]</p> 	<p>$12-16.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 85°C</p>
<p>Poly(phosphazène) sulfoné (S-PPh) [71]</p> 	<p>$8,2.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 65°C</p>
<p>Poly(oxyde de phénylène) sulfoné (S-PPO) [72]</p> 	<p>$1,2.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C</p>

1.2.2.3. Les membranes de polymères partiellement fluorés

Parmi les membranes polymères partiellement fluorés, nous pouvons citer le poly(fluorure de vinylidène) sulfoné (S-PVDF) et ses copolymères sulfonés qui ont été envisagés en tant que membrane pour la PEMFC [73,74].

Le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) se situe entre le polyéthylène (PE) (chaîne de polymère « 100% » protonée) et le PTFE (chaîne de polymère « 100% » fluorée). La forte électronégativité de l'atome de fluor influe sur les cohésions inter-chaines grâce aux liaisons hydrogène, ce qui confère au PVDF une résistance chimique aux bases faibles, aux oxydants et acides forts [75,76], ainsi qu'une stabilité thermique importante, puisque sa décomposition n'a lieu qu'à partir de 400°C. Toutefois, le PVDF est altéré par les bases fortes [77], amines, esters et cétones [78].

Le PVDF est synthétisé par polymérisation radicalaire en chaîne du monomère asymétrique, le fluorure de vinylidène, faisant intervenir un amorceur qui a un rôle important sur la composition des fins de chaîne du polymère synthétisé [79]. À titre d'exemples, le persulfate d'ammonium est à l'origine de la formation des fins de chaînes carboxyliques alors que l'ammonium perfluorooctanoate est responsable de la formation des fins de chaînes amides. À l'échelle industrielle, le PVDF est synthétisé soit par émulsion, soit par suspension pour obtenir une fine poudre ou des granules de polymère [80].

Pour être utilisé en tant que PEM, il est important de mentionner que le PVDF doit contenir des groupements d'acide sulfonique (SO_3H) greffés sur sa chaîne polymère. La morphologie attendue pour des membranes préparées à partir du S-PVDF se rapprocherait des membranes SSC-PFSA. Le S-PVDF est généralement obtenu par post-sulfonation du PVDF (section 1.3.2). Les propriétés du PVDF combinées à l'apport des fonctions SO_3H font du S-PVDF une membrane intéressante et susceptible de résister aux conditions extrêmes de fonctionnement en PEMFC (environnements électrochimiques, oxydation et haute tension électrique).

Plusieurs études de développement de membranes à base de S-PVDF [73,81] et de ses copolymères [82,83] ont été réalisées dans le but de proposer des membranes avec de meilleures propriétés que celles du Nafion[®]. Le copolymère de PVDF et d'hexafluoropolymère sulfoné (S-PVDF-co-HFP) est un des copolymères le plus étudié [84–88], car l'introduction du motif de HFP permet d'insérer des segments flexibles, et donc de diminuer la cristallinité par rapport au PVDF. Cela représente un avantage pour augmenter la conductivité protonique au sein de la membrane. Les membranes obtenues présentent une bonne rétention d'eau ($\approx 20\%$), une stabilité dimensionnelle ($\approx 21\%$), mécanique et thermique ($\approx 200^\circ\text{C}$). Toutefois, la conductivité protonique reste limitée pour les PEMFC (de $4 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 50°C , comparée au Nafion[®] – $9,5 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

D'autres polymères partiellement fluorés et comportant des groupements SO_3H ont été envisagés comme membranes de PEMFC. Ces polymères ont été obtenus par la polymérisation de monomères fluorovinyls aromatiques pour combiner les avantages dues aux caractéristiques de l'atome de fluor, notamment la bonne résistance chimique et thermique, avec celles des groupes aromatiques permettant une fonctionnalisation plus aisée du polymère par sulfonation [44].

Les deux monomères les plus souvent employés sont le α,β,β -trifluorostyrène (TFS) et le $[(\alpha,\beta,\beta\text{-trifluorovinyl})\text{oxy}]\text{benzène}$ (TFVOB) (**Figure 1.15**) [65].

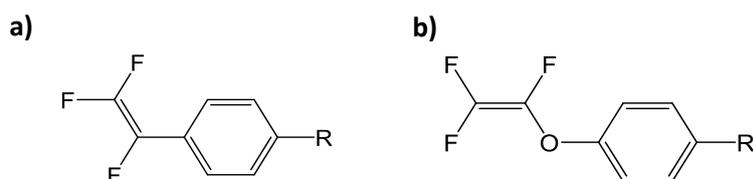


Figure 1.15 : Monomères fluorovinyls aromatiques les plus utilisés **a)** TFS et **b)** TFVOB

Un autre exemple concerne un copolymère sulfoné d'arylène vinylène éther fluoré (FAVE) et de perfluorocyclobutyl semi-fluoré (PFCB) (S-FAVE/PFCB) (**Figure 1.16**) [89]. Avec un degré de sulfonation (DS) maximal de 27% (déterminé par CEI) cette membrane a une conductivité protonique de $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 80°C et 100%HR, comparable à celle du Nafion® à 40%HR. Mais malheureusement, lorsque le DS augmente, le polymère se solubilise dans l'eau.

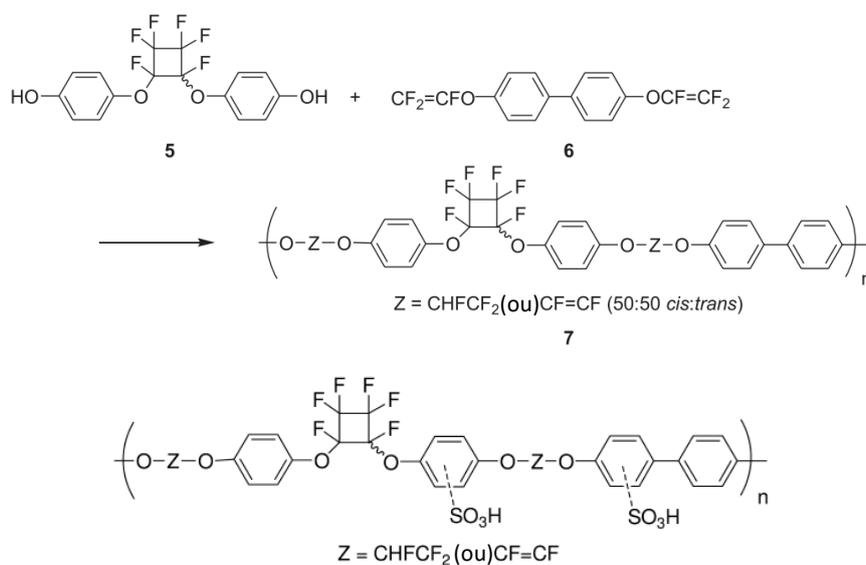


Figure 1.16 : Formule semi-développée du S-FAVE/PFCB [89]

1.3. La sulfonation des polymères

1.3.1. Généralités

Deux grandes voies de synthèse sont possibles pour procéder à la sulfonation de polymères, l'une ou l'autre sera avantagée selon les propriétés initiales des polymères.

La première méthode consiste à polymériser des monomères déjà sulfonés. Ce protocole possède les avantages de pouvoir contrôler le degré de sulfonation souhaité et d'être plus facilement applicable dans le domaine industriel [90,91], mais il reste assez coûteux du point de vue du prix et du temps de mise en place puisqu'il nécessite davantage d'étapes de synthèse. De plus, sont généralement obtenus des polymères sulfonés de faibles masses molaires, aussi appelés oligomères [92].

La deuxième méthode consiste à sulfoner le polymère une fois qu'il a été synthétisé. Pour cela, il est possible soit d'utiliser ce polymère tel quel en le solubilisant dans le milieu réactionnel, soit de former un film de polymère qui sera ensuite sulfoné en surface. Néanmoins, selon les propriétés

physico-chimiques du polymère, la post-sulfonation est parfois difficile à aboutir étant donné l'encombrement stérique des chaînes. De plus, il est souvent difficile de trouver les bonnes conditions de modification (agent de sulfonation, température, durée de réaction...) pour obtenir un DS raisonnable (40-60%) pour un fonctionnement optimal de la PEMFC.

À l'heure actuelle, il existe trois grandes catégories d'agents de sulfonation [44] :

- les réactifs électrophiles, tels que les dérivés du trioxyde de soufre (SO_3) ou encore les dérivés halogénés de l'acide sulfurique (H_2SO_4) (l'acide chlorosulfonique (ClSO_3H), par exemple) ;
- les réactifs nucléophiles, tels que le dioxyde de soufre (SO_2) ou les composés contenant des ions hydrogénosulfite (HSO_3^-) ;
- et les réactifs radicalaires comme le chlorure de sulfuryle (SO_2Cl_2) ou des mélanges de SO_2 avec du dioxygène (O_2) ou du dichlore (Cl_2) gazeux.

Les deux agents de sulfonation principalement utilisés sont l'acide chlorosulfonique (ClSO_3H) et l'acide sulfurique (H_2SO_4). Ces composés possèdent un fort caractère électrophile étant donné leurs faibles liaisons soufre-chlore ($277 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour ClSO_3H et soufre-oxygène ($266 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour H_2SO_4 .

L'acide sulfurique ($\text{pK}_{a1} = -3,0$; $\text{pK}_{a2} = 1,9$ à 25°C [93]) est généralement utilisé pour la sulfonation des polymères non fluorés aromatiques [44,65], excepté le polyimide (PI) plus difficile à sulfoner avec cet agent [65]. En effet, son acidité est suffisamment forte pour pouvoir substituer un proton au sein d'une fonction aromatique, tout en évitant la rupture des chaînes de polymère. Le mécanisme de sulfonation de certains polymères aromatiques a été étudié par des calculs théoriques (énergie d'activation de la sulfonation et états de transition calculés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)) [94,95]. Les énergies d'activation calculées ont permis de prédire une régiosélectivité de la sulfonation en fonction des groupements chimiques présents dans le polymère (**Figure 1.17**). Ainsi, le greffage d'un groupement SO_3H est activé par effet électro-donneur (ex : fonction éther) et désactivé par effet électro-attracteur (ex : fonction sulfonyle, carbonyle).

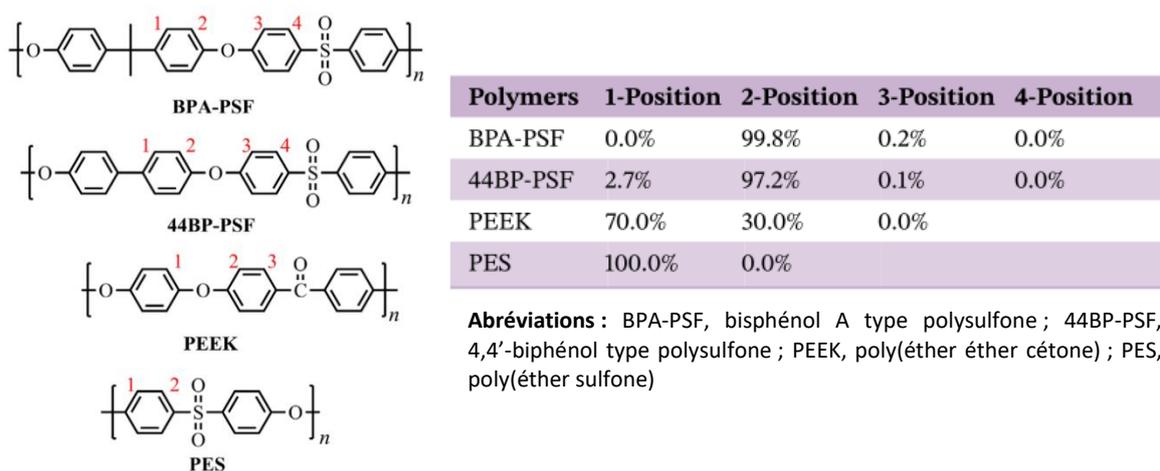


Figure 1.17: Exemples de pourcentages de probabilité des sites sulfonés calculés par DFT pour différents polymères aromatiques non fluorés [95]

Le ClSO_3H ($\text{pK}_a = -5,9$ à 25°C [93]), plus puissant que le H_2SO_4 , peut parfois être envisagé pour la sulfonation des polymères aromatiques non fluorés [34,96,97]. Mais cet acide est majoritairement

employé pour la sulfonation des polymères fluorés et partiellement fluorés, chimiquement plus résistants.

L'avancement de la réaction de sulfonation des polymères est évaluée par le DS qui représente le nombre de groupements SO_3H par unité de répétition dans le polymère sulfoné. Le degré de sulfonation est principalement déterminé à partir de la CEI calculée par mesure de titration par retour [98]. Néanmoins, l'analyse élémentaire (AE) [99,100], l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) [84], ou encore l'analyse thermogravimétrique (ATG) [101] sont des méthodes alternatives utilisées pour la détermination du degré de sulfonation d'un polymère. À toutes ces techniques, s'ajoute la spectroscopie RMN qui est de plus en plus utilisée dans la littérature pour déterminer le DS des polymères sulfonés [102–104]. En effet, la plupart du temps, l'intégration des nouveaux signaux relatifs aux protons des groupements affectés par la sulfonation sont utilisés pour suivre l'avancement de l'étape de sulfonation.

1.3.2. La sulfonation du PVDF et de ses copolymères

L'analyse de la littérature montre que la sulfonation du PVDF et de ses copolymères s'effectue principalement à l'aide de l'acide chlorosulfonique avec des conditions de températures, de durées de réaction ou de concentrations en ClSO_3H variables [73,81,102,103,105,106]. Les DS rapportés sont obtenus par CEI, XPS, RMN ou ATG et sont compris entre 0% et 13% toutes études confondues.

L'équipe de Prakash *et al.* [87] ont montré l'obtention de membranes à base de PVDF-co-HFP sulfoné avec un DS de 12 à 18% (déterminé par RMN). Ces membranes présentent des conductivités protoniques intéressantes (jusque $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 80°C) pour les PEMFC, avec une stabilité thermique jusque 200°C et une bonne absorption d'eau jusqu'à 12%. Il est important de signaler que dans les travaux concernant la sulfonation du PVDF [81,102,103] ou de ses copolymères [87], le DS est déterminé par RMN en considérant, sans aucune vérification, que les nouveaux signaux sur le spectre 1D ^1H du polymère, ou copolymère sulfoné, sont liés au greffage d'un groupement SO_3H (**Figure 1.18**).

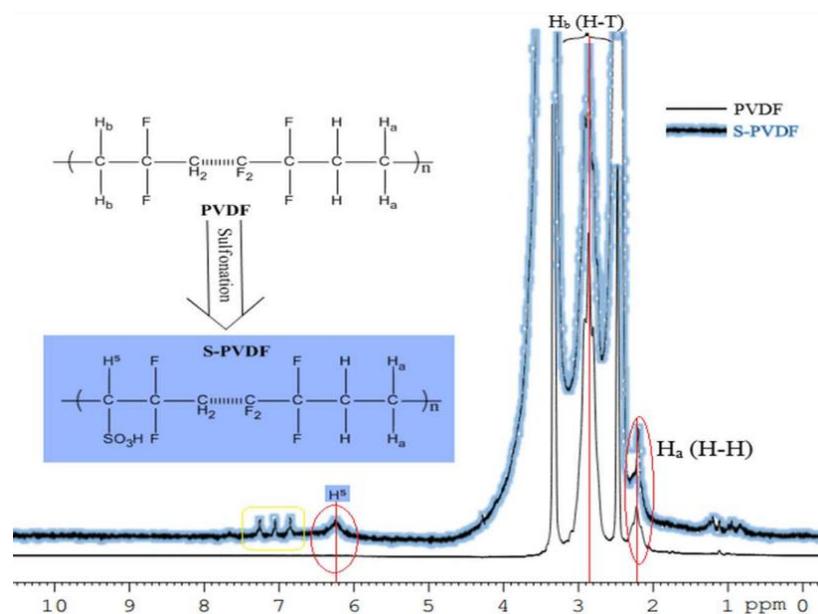


Figure 1.18 : Spectres RMN 1D ^1H obtenus pour le PVDF et le S-PVDF [103]

Dans le but de permettre une meilleure pénétration de l'acide au sein du copolymère et augmenter le degré de sulfonation, Lei *et al.* [107] ont utilisé le 1,2-dichloroéthane (DCE) comme agent de gonflement lors de la sulfonation du copolymère de PVDF et de polystyrène (PVDF-co-PS) par H₂SO₄. Ils ont obtenu des DS pouvant atteindre 80% (calculés à partir de la CEI). Les membranes obtenues ont montré une capacité de rétention d'eau de 35%, ce qui provoque une légère instabilité dimensionnelle observée par une déformation de la PEM sous sa forme acide SO₃H – d'environ 12%.

Lors de la sulfonation du PVDF et ses copolymères à l'aide de H₂SO₄ ou ClSO₃H, il est possible d'observer la réticulation des groupements SO₃H en formant des groupements de sulfone (-SO₂-) (**Figure 1.19**). Cette réticulation est d'autant plus favorisée lorsque la durée de réaction est trop longue ou si la température de la réaction est trop élevée [84,108,109].

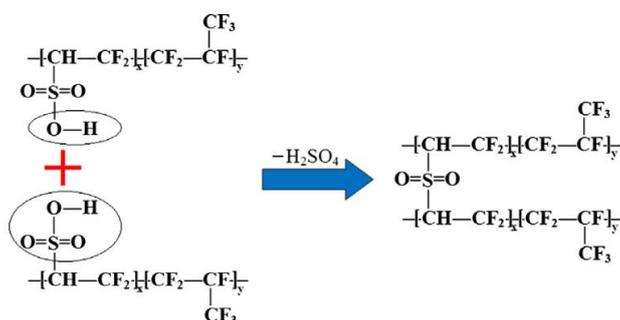


Figure 1.19 : Exemple de réticulation des groupements SO₃H par formation de sulfone dans le S-PVDF-co-HFP [84]

La concentration de l'agent de sulfonation est également à prendre en compte, car elle provoque la formation de ramification au sein du polymère sulfoné, voire même la coupure des chaînes si la concentration est excessive [110].

Il est aussi possible de former des groupements carbonyle par des réactions secondaires durant la sulfonation [73]. Mais ce type de groupements n'altère pas vraiment la stabilité chimique de la membrane, contrairement aux fonctions d'éthylène produites par élimination d'acide hydrofluorique qui, par conséquent, sont sensibles aux oxydants (**Figure 1.20**). En effet, leur oxydation peut mener à des fins de chaînes de type carbonyle fluoré, se transformant en acide carboxylique en présence d'eau.

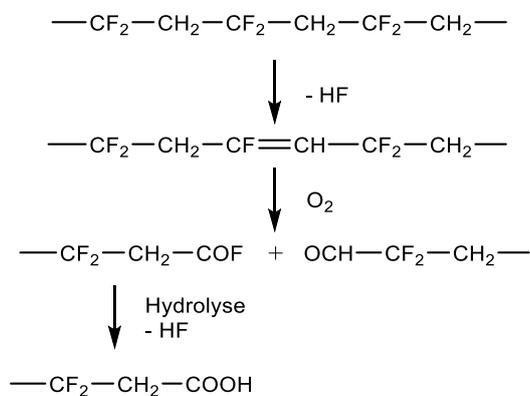


Figure 1.20 : Dégradation d'une membrane S-PVDF par attaque d'un oxydant au niveau d'une liaison éthylénique, en formant des fins de chaînes carbonyle et acide carboxylique [73]

1.4. La spectroscopie RMN appliquée à la caractérisation des membranes polymères

La caractérisation détaillée de la microstructure des membranes polymères sulfonés est essentielle, car il existe une relation directe entre les caractéristiques structurales des polymères et leurs propriétés chimiques, physiques et mécaniques [16].

Parmi les nombreuses applications de la spectroscopie RMN, une des plus importantes est la caractérisation structurale des PEM à l'aide d'expériences RMN uni- (1D) et bi-dimensionnelles (2D) en solution et à l'état solide. Il est parfois utile d'employer un découplage sur un ou plusieurs noyaux – symbolisé par $\{^1\text{H}\}$ pour le découplage du proton ou $\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ pour le découplage du proton et du fluor par exemple – afin de supprimer ses couplages avec le noyau d'intérêt et ainsi permettre de simplifier l'attribution des spectres RMN de ce noyaux d'intérêt. La spectroscopie RMN triple résonance $\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}\}$ s'est avérée très efficace pour étudier les fluoropolymères en simplifiant l'attributions des signaux [111].

1.4.1. Caractérisation structurale de polymères fluorés

La technique de RMN est appliquée à l'étude de fluoropolymères depuis une cinquantaine d'années et représente aujourd'hui l'une des techniques de caractérisation structurale les plus importantes. Battiste et Newmark [112] ont résumé les expériences RMN ^{19}F multidimensionnelles les plus utilisées dans la littérature telles que l'expérience de corrélations homonucléaires par couplage scalaire (^{19}F - ^{19}F COSY), utilisée en routine pour l'attribution de structures de fluoropolymères. Cette même expérience découplée du proton ($^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - ^{19}F COSY) a été employée sur un PVDF pour permettre une meilleure résolution et ainsi simplifier l'attribution de signaux ^{19}F situés au sein de zones encombrées du spectre ^{19}F (vers -90 et -115 ppm) [113]. Bien que l'expérience ^{19}F - ^{19}F COSY soit intéressante pour l'attribution des signaux ^{19}F , les corrélations observées correspondant aux couplages $^3J_{\text{FF}}$ ou $^5J_{\text{FF}}$ ne peuvent être différenciées. C'est pour cela qu'il est préférable d'utiliser en complément l'expérience de corrélations homonucléaires par relaxation croisée (^{19}F - ^{19}F NOESY), puisque les couplages dipolaires entre deux atomes de fluor vicinaux (éloignés par 3 liaisons covalentes) sont bien plus intenses que les couplages dipolaires entre deux atomes de fluor éloignés de plus de 3 liaisons (4 ou 5 liaisons).

L'expérience de corrélations hétéronucléaires par couplage scalaire entre les fluors et les protons (^{19}F - ^1H HETCOR et ^{19}F - ^1H HeteroCOSY) est parfois utilisée pour déterminer des enchainements de chaînes dans les fluoropolymères [114].

L'équipe de Rinaldi *et al.* [115] a utilisé des expériences 2D sélectives (expérience de corrélations hétéronucléaires à un quantum entre le fluor 19 et le carbone 13 (^{19}F - ^{13}C HSQC) à une ou deux liaisons ($^1J_{\text{CF}}$ ou $^2J_{\text{CF}}$) et l'expérience ^{19}F - ^{19}F COSY et ses variantes sélectives) pour élucider la structure du poly(oxyde d'hexafluoropropylène) (PHFPO) dont la difficulté de caractérisation structurale réside en la présence de trois atomes de carbone asymétriques, ce qui provoque la formation de 8 stéréoisomères (**Figure 1.21**). Grâce aux expériences 2D combinées (^{19}F - ^{13}C HSQC sélectives à $^1J_{\text{CF}}$ et $^2J_{\text{CF}}$) et à l'expérience ^{19}F - ^{19}F COSY avec filtre par un état de cohérence à deux quanta (^{19}F - ^{19}F DQF-

COSY), ils ont pu identifier dans le PVDF des séquences de chaîne polymère à 13 atomes de carbone possédant un ou plusieurs retournements (**Figure 1.22**).

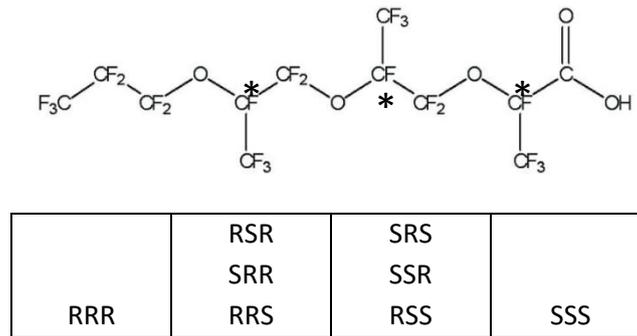


Figure 1.21 : Structure chimique du poly(oxyde d'hexafluoropropylène) (PHFPO) et les 8 stéréoisomères possibles

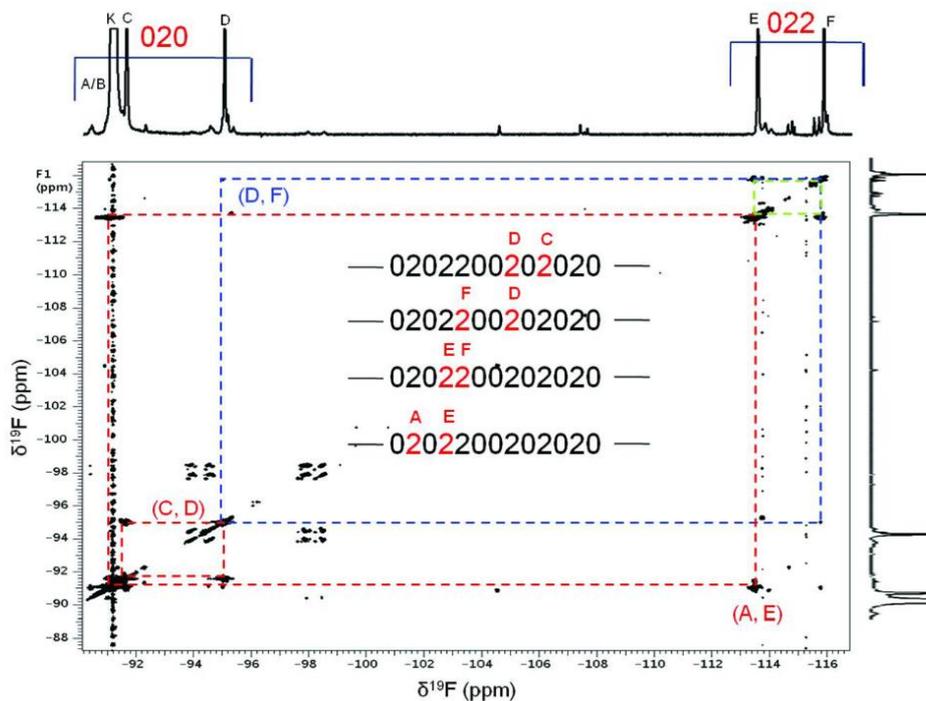


Figure 1.22 : Carte RMN 2D ^{19}F - ^{19}F DQF-COSY du PVDF, 4 séquences comprenant 13 atomes de carbone avec un ou plusieurs retournements sont représentées au centre, avec 0 et 2 correspondants respectivement aux CH_2 et aux CF_2 [115]

Le PVDF est un polymère obtenu après polymérisation en chaîne du monomère fluorure de vinylidène. Mais puisque ce monomère est asymétrique, certains défauts dans le polymère peuvent s'immiscer lors de l'étape de propagation. En effet, le monomère peut se greffer soit par le côté protoné, soit par le côté halogéné et ainsi donner lieu à des retournements dans la chaîne polymère (**Figure 1.23**). Il existe deux types de retournements appelés « tête-tête » ou « queue-queue ». Parfois, l'ajout du monomère retourné peut se faire de manière successive, ce qui provoque un enchaînement de retournements dans la chaîne polymère.

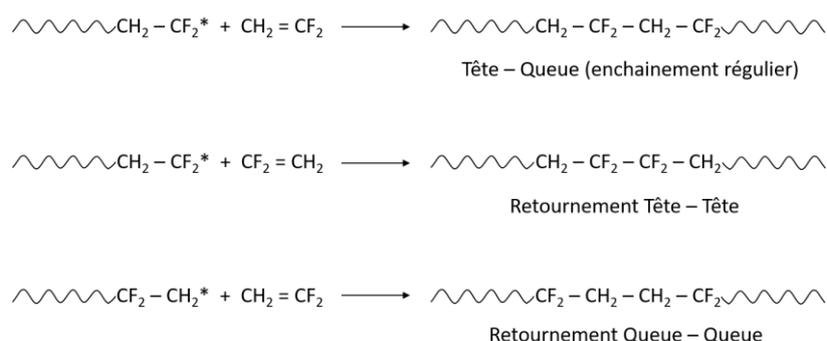


Figure 1.23 : Représentation de la formation des retournements

D'autres défauts, notamment les sites de ramification, peuvent également se former à cause de transferts de chaîne intramoléculaires ou intermoléculaires. Les mécanismes de ces transferts, dans le cas du PVDF, ont été plusieurs fois détaillés dans la littérature [79,116–118] et sont représentés en **Figure 1.24**. Ceux-ci jouent un rôle sur la formation des différents fins de chaînes du polymère. De plus, les amorceurs présents pour amorcer la réaction ou les solvants potentiellement utilisés vont aussi agir sur la formation de ces fins de chaînes [116,118,119]. Ces défauts et fins de chaînes sont intéressants à analyser, car ils influencent les propriétés physico-chimiques du polymère.

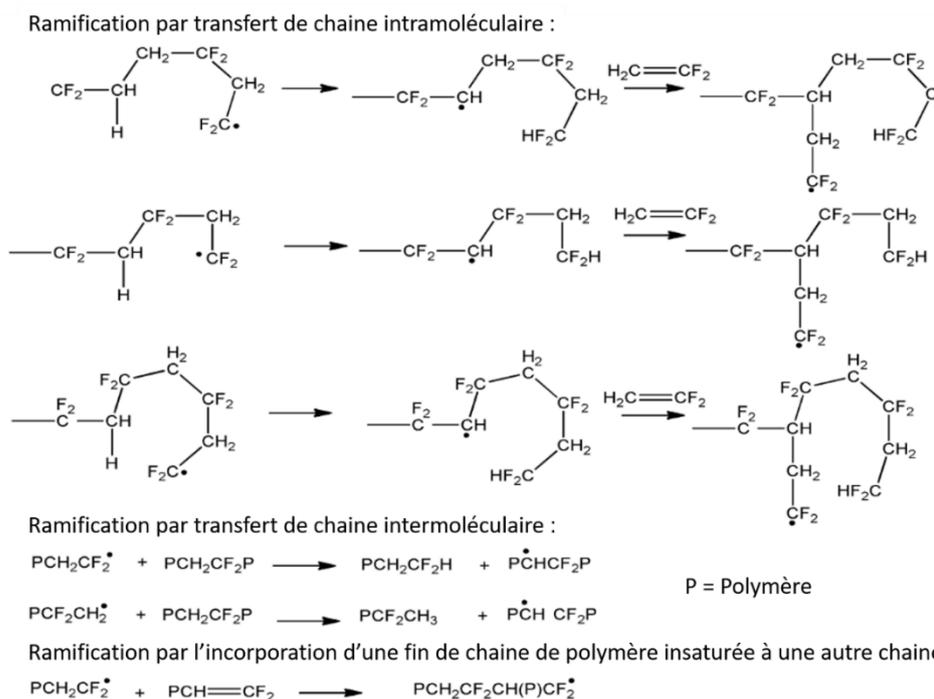


Figure 1.24 : Formation des fins de chaînes et ramifications dans le PVDF [120]

Les retournements au sein du PVDF ont été caractérisés de manière précise et sont attribués à l'inversion du monomère au cours de l'étape de propagation lors de la polymérisation [121]. Les fins de chaînes de plusieurs fluoropolymères, y compris le PVDF, ont été étudiées par l'équipe de Pianca *et al.* [79] en utilisant principalement des expériences de RMN 1D et l'expérience 2D ^{19}F - ^{19}F COSY. Ces données sur le PVDF ont été complétées par Hedhli *et al.* [122] qui ont étudié les ramifications.

Plus récemment, Twum *et al.* [120,123] ont étudié la structure du PVDF en détail à l'aide de plusieurs expériences RMN 2D classiques ($^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ HSQC à une liaison ($^1J_{\text{CF}} = 260$ Hz) ou deux liaisons ($^2J_{\text{CF}} = 30$ Hz), la $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-}^{19}\text{F}$ gDQF-COSY, la $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}$ gHETCOR, la $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-}^{19}\text{F}$ COSY sélective). Les signaux de séquences jusqu'à 9 enchainements d'atomes de carbone ont été attribués à la chaîne principale du PVDF et aux retournements (**Tableau 1.5**), et les signaux concernant les fins de chaîne du polymère telles que $\text{-O}2\text{H}$ ou $\text{-}22\text{CH}_3$ ont également été attribués. À la suite de cette attribution, le pourcentage d'inversion dans le PVDF (de l'ordre de 5%) a été déterminé à l'aide de l'intégration des signaux sur le spectre RMN 1D ^{19}F .

Tableau 1.5 : Identification de séquences jusqu'à 9 atomes de carbone dans le PVDF (0 et 2 correspondants aux CH_2 et aux CF_2 , respectivement) [120]

<i>CF₂ Centered Sequences</i>			
<i>5-carbons</i>	<i>7-carbons</i>	<i>9-carbons</i>	
202 <u>0</u> 2	0202 <u>0</u> 20	20202 <u>0</u> 202	20202 <u>0</u> 200
202 <u>0</u> 0	0202 <u>0</u> 22	00202 <u>0</u> 220	20202 <u>0</u> 220
022 <u>0</u> 2	2202 <u>0</u> 02	02202 <u>0</u> 020	02202 <u>0</u> 022
022 <u>0</u> 0	0202 <u>0</u> 02	20202 <u>0</u> 020	20202 <u>0</u> 022
	2022 <u>0</u> 20	02022 <u>0</u> 200	02022 <u>0</u> 202
	0022 <u>0</u> 20	20022 <u>0</u> 202	20022 <u>0</u> 200
	2022 <u>0</u> 02	02022 <u>0</u> 022	02022 <u>0</u> 020
	0022 <u>0</u> 02	20022 <u>0</u> 020	20022 <u>0</u> 022

1.4.2. Etude des propriétés de polymères par la spectroscopie RMN en solution

Un autre type d'application de la spectroscopie RMN concerne la caractérisation des propriétés dynamiques des protons et des molécules d'eau directement liées à la mobilité des protons et au transport macroscopique de l'eau, en termes de diffusion et d'électro-osmose.

La mobilité hétérogène au sein des polymères peut être étudiée par l'expérience de diffusion appelée initialement PFG (Pulse Field Gradient) par Stejskal et Tanner en 1965 [124], puis DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) par Morris et Johnson en 1992 [125]. En effet, la mesure de la diffusion moléculaire permet de distinguer les signaux des fins de chaînes des signaux des chaînes principales de polymère [126], ou encore des signaux de structures ramifiées [116]. En effet, le coefficient de diffusion apparent est plus élevé pour les parties les plus mobiles (telles que les fins de chaînes) et plus faible pour les parties moins mobiles (telles que les chaînes principales ou liées à des ramifications) dont la mobilité est réduite par l'encombrement stérique.

Néanmoins, l'expérience $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ DOSY nécessite de prendre certaines précautions au moment de l'acquisition pour que les résultats obtenus soient correctement interprétés [127]. En effet, pour l'observation du fluor 19, l'utilisation d'impulsions 180° adiabatiques est nécessaire pour pouvoir exciter la large gamme spectrale du fluor 19 d'environ 150 ppm (correspondant à environ 72 kHz sur

un spectromètre opérant à 500 MHz). Le problème de distorsion de phase rencontré dans cette expérience dû aux constantes de couplages homonucléaires ($^nJ_{FF}$) peut être amélioré en introduisant dans la séquence : i) des impulsions de gradients de champ statique (hsg pour homospoil gradient pulse) en début de séquence pour éliminer la magnétisation transversale et ii) un délai LED (Longitudinal Eddy current Delay) pour atténuer les pertes du signal de RMN dues aux courants de Foucault (**Figure 1.25**).

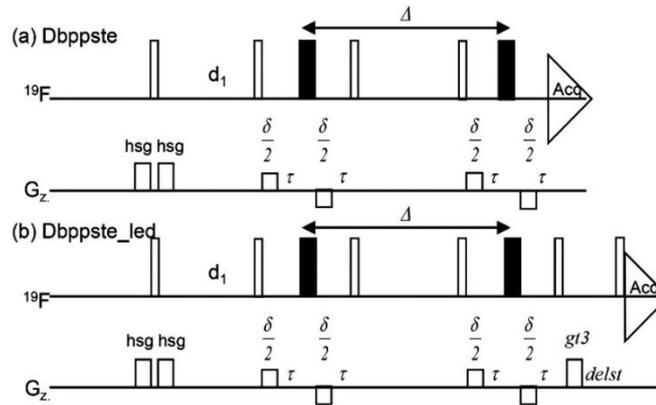


Figure 1.25 : Séquence ^{19}F DOSY avec des impulsions de gradients de champ statique : **a)** séquence classique, **b)** séquence avec un délai LED [127]

Zhao *et al.* [128] ont réalisé des mesures de diffusion des molécules d'eau au sein du Nafion[®] en fonction de la température et de l'activité de l'eau (a_w , correspondant aussi à la teneur en eau λ , en molécules $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}$). Ces expériences ont montré une augmentation rapide du coefficient de diffusion $D_{\text{H}_2\text{O}}$ ($1,7 \cdot 10^{-7}$ à $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 70°C) jusque $\lambda \approx 4$ molécules $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}$, puis une augmentation plus lente de ce $D_{\text{H}_2\text{O}}$ ($3,4 \cdot 10^{-6}$ à $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 70°C), qui correspond à la diffusion de l'eau entre les sites hydrophiles (**Figure 1.26.a**). Puisque la diffusion est liée à la tortuosité, ils ont pu modéliser le réseau de diffusion de l'eau dans le Nafion[®] en fonction de l'état d'hydratation de la membrane (**Figure 1.26.b**). Ils ont donc observé une diminution de tortuosité des zones hydrophiles lorsque la teneur en eau est augmentée ($\lambda > 4$ molécules $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}$ ou $a_w > 0,5$).

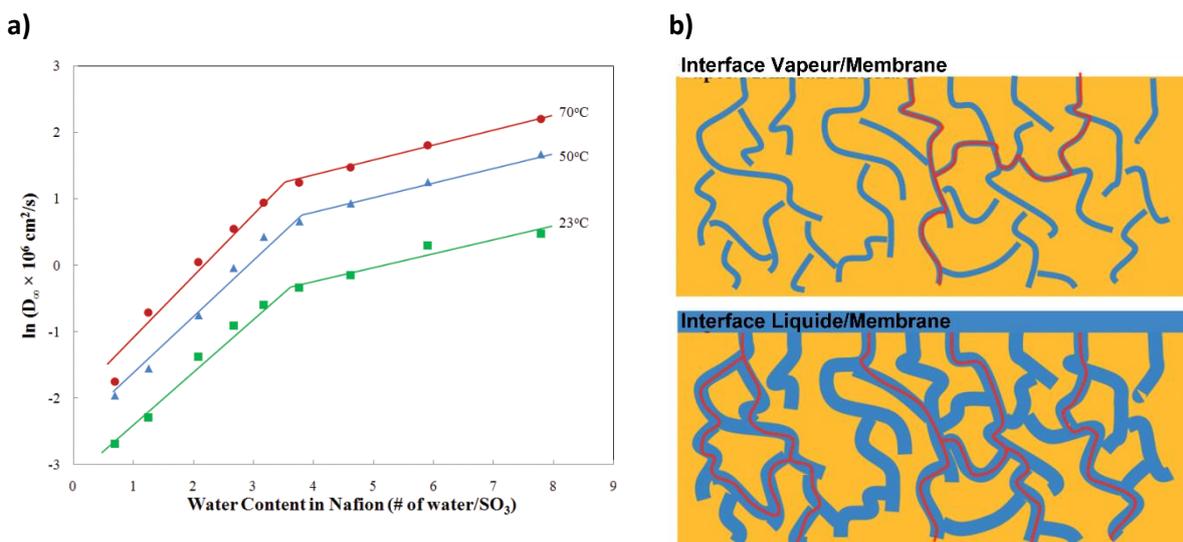


Figure 1.26 : **a)** Coefficient de diffusion de l'eau mesuré par RMN en fonction de la teneur en eau dans le Nafion[®] ; **b)** Représentation du réseau hydrophile pour la diffusion de l'eau (en rouge) dans le Nafion[®] en

fonction de la teneur en eau : en haut, faible teneur en eau ($\lambda \approx 0,5$ molécules H_2O/SO_3H ou $a_w \approx 0,02$) et en bas, forte teneur en eau ($\lambda > 4$ molécules H_2O/SO_3H ou $a_w > 0,5$) [128]

Li *et al.* ont démontré par la spectroscopie RMN que la diffusion de l'eau à travers une membrane de Nafion® (N112) était dépendante de la mise en forme de celle-ci [129]. Pour une membrane obtenue par extrusion, les coefficients de diffusion de l'eau (D_{H_2O}) étaient dépendants de l'orientation des chaînes. En effet, pour N112 avec 22% de teneur en eau, le D_{H_2O} dans la direction de l'extrusion ($D_{xx} = 5,48 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) était 14% plus rapide que D_{H_2O} perpendiculaire à la direction de l'extrusion ($D_{yy} = 4,81 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et 18% plus rapide que D_{H_2O} à travers plan ($D_{zz} = 4,64 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Cette diffusion anisotrope est également observée lorsque la membrane est moins hydratée (8% H_2O). Alors que pour une membrane préparée par coulage, dont l'orientation des chaînes est aléatoire, les coefficients de diffusion de l'eau mesurés (pour $\lambda \approx 3-18$) étaient similaires quel que soit le sens de mesure pour la membrane n'ayant pas été étirée (coefficient d'étirement $L = 1$), ce qui correspond donc à une diffusion isotrope ($D_{xx} = D_{yy} = D_{zz}$). Mais lorsque cette membrane est étirée ($L = 4$), la diffusion de l'eau redevient anisotrope ($D_{yy} \approx D_{zz}$ mais $D_{xx} \approx 2D_{yy}$) [130].

1.4.3. Etude des propriétés de polymères par la spectroscopie RMN à l'état solide

La spectroscopie RMN en phase solide est de plus en plus employée pour déterminer des propriétés de polymères ou les composés inorganiques [131]. Dans le cadre des membranes polymères utilisées pour les PEMFC, cette technique d'analyse est très utile pour étudier la microstructure, l'organisation des chaînes de polymères, la proportion de différentes phases dans un polymère polycristallin ou encore pour étudier le transport protonique au sein de la membrane polymère.

1.4.3.1. Caractérisation structurale

Bien que la technique de choix pour la caractérisation de la microstructure des polymères soit plutôt la RMN en solution, la RMN en phase solide reste incontournable pour les polymères insolubles (dérivés fluorés par exemple). Elle est de plus en plus utilisée même quand les composés sont solubles et que l'on souhaite avoir des informations sur leur structure à l'état solide. A titre d'exemple, le PVDF est très largement étudié par RMN en solution [123,132,133] et en phase solide [134–139]. Toutefois, les spectres RMN en phase solide présentent une bien plus faible résolution, à même champ magnétique, qu'un spectre obtenu par RMN en solution. C'est pour cela que la caractérisation structurale d'un polymère est souvent privilégiée par RMN en solution.

1.4.3.2. La dynamique des protons et des molécules d'eau

Goward *et al.* [140] ont utilisé, pour la première fois, la spectroscopie RMN 1D 1H en phase solide avec la rotation à angle magique (MAS) afin d'étudier la conductivité protonique d'oligomères d'oxyde d'éthylène se terminant par des fonctions imidazole (Im-nEO), de longueurs plus ou moins longues (n compris entre 1 et 5). Ainsi, ils ont pu mettre en évidence trois phases ayant des mobilités protoniques différentes, dépendantes des interactions effectuées par le proton lié à l'azote des fonctions

imidazoles (N-H) (**Figure 1.27**). D'autre part, ils ont étudié le temps de relaxation transversale (T_2^*) des protons N-H de la phase mobile (associé à la mobilité protonique microscopique) ainsi que la conductivité protonique (σ) (associée à la mobilité protonique macroscopique), pour des températures comprises entre 7 et 137°C. Dans le cas de l'échantillon polycristallin (Im-1EO), les mesures de T_2^* et σ montrent une évolution selon la loi d'Arrhenius, avec cependant une énergie d'activation calculée par conductivité protonique ($E_{a\sigma}$) plus importante que celle calculée par RMN solide ($E_{a_{RMN}}$, déterminée à partir du T_2^*) ($E_{a\sigma} \approx 4 E_{a_{RMN}}$). Ils ont aussi analysé le Nafion® et le S-PEEK, par spectroscopie RMN 1D 1H en phase solide pour mettre en évidence les interactions par liaisons hydrogène entre les groupements SO_3H et les molécules d'eau, et ainsi proposer un modèle de transport protonique dans ces membranes [141].

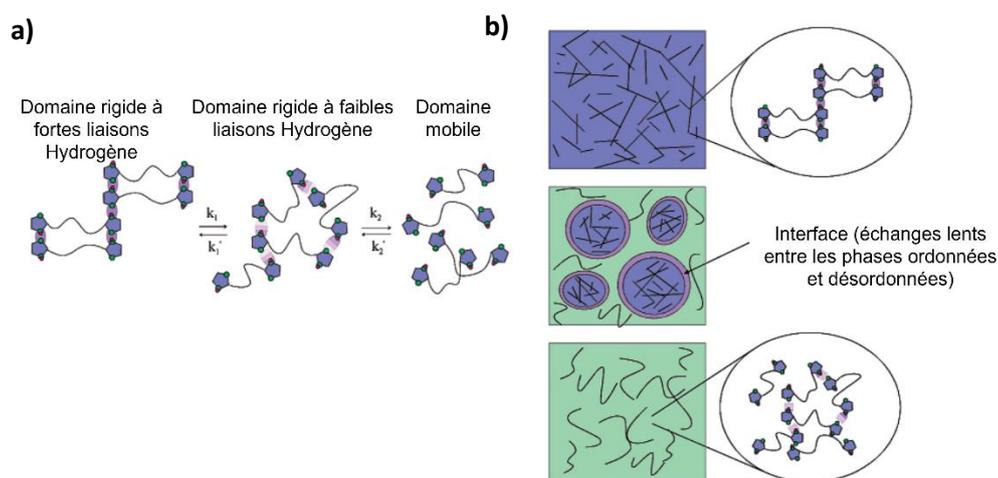


Figure 1.27 : a) Représentation de l'organisation des chaînes d'oligomères Im-nEO et b) visualisation des domaines ordonnés (en bleu) et désordonnés (en vert)

La RMN 1D ^{19}F solide a été utilisée par Robert *et al.* [142] pour déterminer la CEI (800-1 000 méq.g $^{-1}$) de membranes de Nafion® et d'évaluer la dégradation chimique des membranes après leur utilisation en conditions de piles PEMFC.

L'équipe de Goward [143] a étudié l'influence de l'épaisseur de la membrane de Nafion® (10 ou 160 nm), de la température (37 à 77°C) et du taux d'humidité (20 à 95%HR) sur la dynamique moléculaire des protons au sein de cette membrane. Les résultats ont montré un échange protonique rapide à travers des liaisons hydrogène, puisque le temps de relaxation transversale de ces protons ($T_2(^1H)$) restait inchangé malgré les différents paramètres testés.

Nosaka et Nosaka [144] ont étudié les molécules d'eau confinées dans une membrane de Nafion®. Ils ont pu mettre en lien les résultats obtenus par RMN avec les changements morphologiques observés au sein du Nafion® (en fonction de la température et du taux d'humidité). Dans un premier temps, ils ont analysé l'influence de la température. À 24°C, un unique signal est détecté sur le spectre RMN 1D 1H solide (vers 7-8 ppm) traduisant un échange rapide de proton mobile au sein de la membrane (**Figure 1.28.A(a)**). Puis lorsque l'échantillon a été chauffé à 85°C pendant 1 h, 2 h et 3 h (**Figure 1.28.A(b)**, **A(c)** et **A(d)**), ils ont remarqué une réorganisation des molécules d'eau au sein de la membrane entraînant un déplacement du signal vers les hautes fréquences (9-14 ppm) et une diminution de l'aire du signal (jusqu'à 80%) à mesure que l'eau s'évapore. Enfin, lorsque la température

est ramenée à 24°C (**Figure 1.28.A(e)**), le reste des molécules d'eau confinées dans les parties rigides de la membrane sont tellement dispersées que le signal est élargi et confondu avec la ligne de base.

Dans un second temps, ils ont étudié l'influence de l'état d'hydratation de la membrane Nafion®. La membrane initialement hydratée présente au départ un unique signal à 7 ppm (**Figure 1.28.B(a)**). Lorsque le taux d'humidité est augmenté (**Figure 1.28.B(b)**), un dédoublement du signal est observé indiquant une incorporation des molécules d'eau dans les zones hydrophiles (correspondantes aux zones SO₃H) et à leur diffusion dans la membrane, en plus des molécules d'eau déjà confinées. Après 20 h en présence d'eau (**Figure 1.28.B(c)**), la proportion des molécules d'eau libres a augmenté, provoquant un déplacement du signal vers 4-5 ppm. La membrane initialement sèche (N112) présente une dispersion de déplacements chimiques puisque plusieurs signaux sont détectés (**Figure 1.28.C(a)**), traduisant une organisation hétérogène des molécules d'eau au sein de la membrane. Lorsque la membrane est plongée dans l'eau pendant 24 h à 25°C (**Figure 1.28.C(b)**), les 3 signaux sont toujours distincts, avec tout de même une augmentation d'intensité pour le signal des molécules dans les zones hydrophiles (≈ 10 ppm). C'est-à-dire que malgré un temps de contact important entre l'eau et la membrane (24 h), les molécules d'eau sont confinées dans les zones hydrophiles et ne diffusent pas à travers la membrane. Le chauffage à 75°C est nécessaire pour retrouver le signal des molécules d'eau libres dans la membrane à 7 ppm (**Figure 1.28.C(c)**).

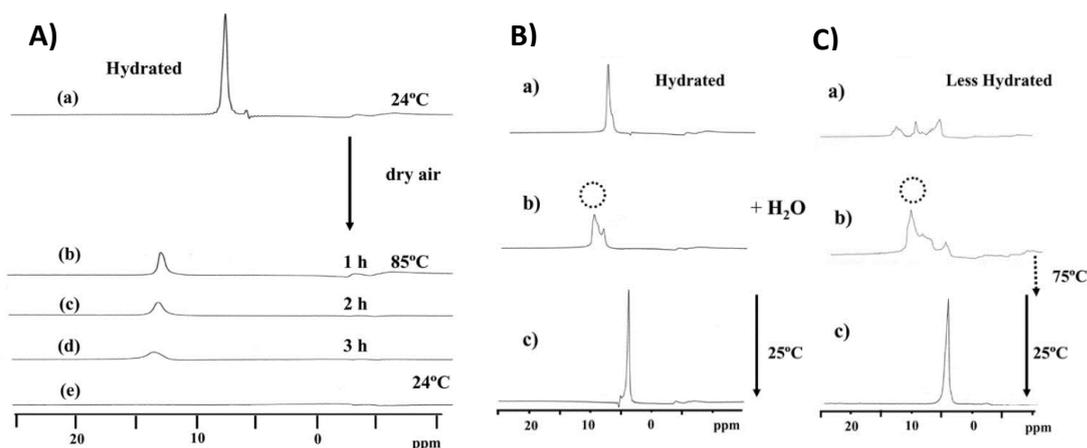


Figure 1.28 : Evolution des spectres RMN solide 1D ¹H : **A)** en fonction de la température pour le Nafion® initialement hydraté ; et en fonction de l'état d'hydratation initial de la membrane Nafion® **B)** hydraté et **C)** faiblement hydraté [144]

1.5. Conclusion

La technologie des PEMFC est déjà implémentée dans le domaine des transports. Pour envisager de diminuer le prix des voitures à hydrogène et améliorer leur performance, il faudrait pouvoir remplacer la membrane (Nafion®). C'est pour cela que depuis plusieurs décennies, les recherches se sont tournées vers des membranes alternatives au Nafion®, telles que des polymères fluorés (à courtes et longues chaînes pendantes), partiellement fluorés, ou non fluorés de type aromatique.

Ces membranes nécessitent la présence de groupements hydrophiles afin de faciliter la conductivité protonique. La plupart du temps, les groupements hydrophiles sont des groupements SO₃H puisqu'ils sont présents dans la membrane de référence, le Nafion®. La sulfonation des polymères est généralement aisée à mettre en place et les nombreuses études de polymères sulfonés

se concentrent majoritairement sur les propriétés macroscopiques pour l'application en PEMFC, avec une explication plus ou moins détaillée concernant l'influence des groupements SO_3H . Or ces propriétés macroscopiques sont régies par la microstructure du polymère qui devient donc primordiale à étudier de manière plus approfondie.

La spectroscopie RMN des polymères est un très bon outil pour suivre les modifications apportées sur un polymère. De plus, il est possible de déterminer des changements de mobilité au sein des chaînes de polymères et de les corréler avec les propriétés macroscopiques (changements de propriétés thermiques, mécaniques, ...).

De nos jours, le PVDF est le deuxième polymère fluoré le plus produit, juste après le PTFE [53], et lorsqu'il est sulfoné, ce polymère (S-PVDF) est envisagé en tant que membrane alternative au Nafion® pour les PEMFC. Malheureusement, il existe jusqu'alors trop peu de travaux sur la compréhension à l'échelle moléculaire du mécanisme de la sulfonation de la chaîne du PVDF. Nous avons pour objectifs d'étudier la sulfonation du PVDF par l'acide chlorosulfonique de manière précise grâce notamment à la spectroscopie RMN multinoyaux $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}\}$ et cela dans le but de quantifier le degré de sulfonation du S-PVDF par RMN. C'est dans ce contexte que notre travail de recherche s'est implanté.

Chapitre 2. Partie expérimentale

Dans ce chapitre, les protocoles de modifications chimiques effectuées sur le PVDF et les techniques d'analyse physico-chimiques des produits obtenus seront présentées. La préparation de films polymères sera détaillée et les séquences des différentes expériences réalisées par spectroscopie RMN seront exposées.

2.1. Matériels

Le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) utilisé nous a été fourni par la société Arkema sous forme de poudre (référéncé sous le nom de Kynar® HSV900 PWD).

Les produits utilisés sont les suivants : acide chlorhydrique (HCl) (37%, Fisher Scientific), acide chlorosulfonique (ClSO_3H) (97%, Thermo Scientific), chlorotriméthylsilane (TMSCl) (98%, Fisher Scientific), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) (98%, Aldrich), dichlorométhane (DCM) (99,8%, Fisher Scientific), 1,2-dichloroéthane (DCE) (99,8%, Thermo Scientific), éthanol (EtOH) (96%, VWR), imidazole (Im) (99%, Aldrich), méthanol (MeOH) (99,9%, Fisher Scientific), *N,N*-diméthylacétamide (DMAc) (99%, Fisher Scientific), *N,N*-diméthylformamide (DMF) (99,8%, Fisher), diméthylsulfoxyde (DMSO) (99,9%, Fisher Scientific). Tous les produits ont été employés tels quels, excepté pour l'acide chlorosulfonique qui a été distillé au préalable pour éliminer toutes les impuretés.

Les solvants deutérés utilisés, à savoir le diméthylsulfoxyde deutéré ($\text{DMSO-}d_6$) (99,8%) et l'acide sulfurique deutéré (D_2SO_4) (99%), sont commercialisés par Eurisotop.

2.2. Préparation de films

Les films de PVDF et de PVDF modifié ont été préparés par la méthode de coulage (**Figure 2.1**).

Afin de faciliter le décollement du film une fois séché de la plaque en verre (10 cm x 10 cm), la surface de la plaque a été hydrophobisée au préalable. Pour cela, les plaques en verre ont été immergées pendant 12 h dans une solution contenant 300 mL de DMF, 38 g d'Im et 36 g de TMSCl. Les plaques en verre ont ensuite été rincées avec de l'eau MilliQ et séchées à l'air comprimé.

Une solution contenant 10% en masse de PVDF dans le DMF a été préparée en dissolvant 1 g de poudre de PVDF (préalablement séché à 75°C pendant 24 h) dans 10 mL de DMF sous chauffage (80°C) et agitation magnétique pendant 2 h. Puis, un prélèvement de 5 mL de cette solution a été coulé sur la plaque en verre hydrophobisée (10 cm x 10 cm) à l'aide d'un DoctorBlade™ réglé sur une épaisseur de 400 µm. Enfin la plaque en verre a été placée sur une plaque chauffante à une température de 60°C. Après une nuit d'évaporation, les films obtenus ont été séchés à 100°C pendant 24 h au dessiccateur chauffant pour enlever toute trace de solvant résiduel. L'épaisseur finale des films de PVDF est de 30 µm.

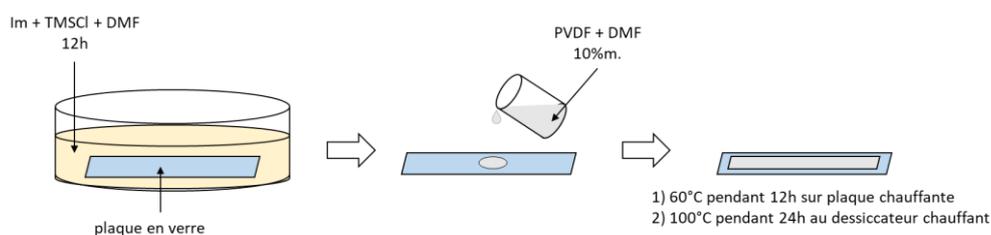


Figure 2.1 : Schéma du procédé de préparation des films

2.3. Déhydrofluoration du PVDF

La déhydrofluoration du PVDF (**Figure 2.2**) a été obtenue par l'attaque d'une base forte, la DBU [145], dans les conditions suivantes.

Dans un premier temps, une solution de DBU (0,9 M dans un mélange DMF:EtOH en proportions volumiques 2:3) a été préparée en mélangeant 29,9 mL de DBU dans 80 mL de DMF et 120 mL d'EtOH.

Ensuite, 1,6 g de PVDF, préalablement séché à 75°C pendant 24 h, ont été introduit dans un ballon de 100 mL et 50 mL de la solution DBU 0,9 M y ont été ajoutés. La réaction est maintenue sous agitation magnétique à 70°C pendant une durée variable (15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 5 h ou 16 h). Le produit obtenu est ensuite lavé au méthanol et filtré sur fritté jusqu'à pH neutre de la solution résiduelle. Le pH a été contrôlé par papier pH.

Cette réaction de déhydrofluoration a été répétée pour une température fixe de 70°C et pendant une durée fixe de 30 min en diminuant la concentration de la solution de DBU (0,75 M, 0,5 M, 0,25 M ou 0,1 M). Une fois rincés, tous les produits déhydrofluorés (d_PVDF) ont été séchés au dessiccateur chauffant à 90°C pendant 24 h.

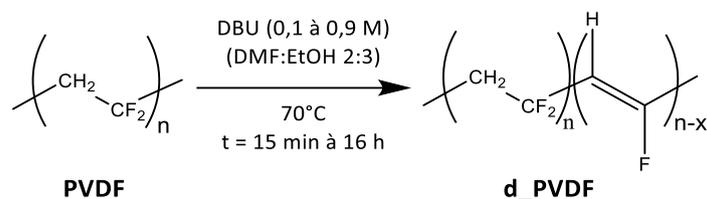


Figure 2.2 : Réaction de déhydrofluoration du PVDF par la DBU dans le DMF et l'EtOH

2.4. Sulfonation du PVDF et d_PVDF

Les réactions de sulfonation du PVDF et du PVDF déhydrofluoré (d_PVDF) ont été réalisées à l'aide de l'acide chlorosulfonique (ClSO₃H) concentré ou dilué dans le DCE (**Figure 2.3**) utilisant un protocole adapté de la littérature [81,84,102,107].

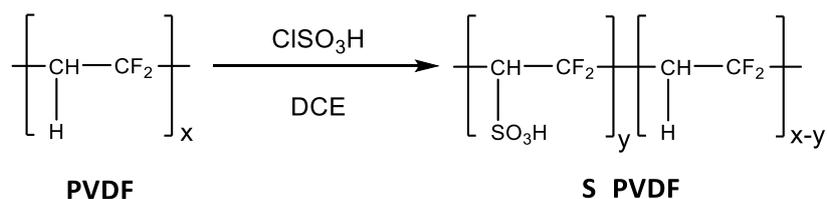


Figure 2.3 : Réaction de sulfonation du PVDF par le ClSO₃H dans le DCE

Sulfonation de PVDF sous forme de poudre :

500 mg de PVDF, préalablement séché à 75°C pendant 24 h, ont été introduits dans un ballon de 250 mL, puis 10 mL de ClSO₃H distillé ont été ajoutés. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à une température fixe de 40°C ou 60°C sous reflux, et pendant une durée fixée à 3 h, 5 h, 16 h ou 24 h.

Sulfonation de PVDF sous forme de film :

100 mg des films de PVDF préparés ($\approx 30 \mu\text{m}$ d'épaisseur) (section 2.2) ont été introduits dans un ballon de 250 mL. Puis 10 mL de solution contenant l'acide chlorosulfonique ont été ajoutés avec différentes proportions volumiques de ClSO_3H dans DCE (50%vol., 75%vol. ou 100%vol.). Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à une température fixe de 60°C sous reflux, et pendant une durée fixe de 5 h.

Sulfonation de PVDF déhydrofluoré :

Le protocole de sulfonation des échantillons de d_PVDF (section 2.3) est similaire à celui décrit précédemment. 500 mg de d-PVDF ont été introduits dans un ballon de 250 mL, 10 mL de ClSO_3H distillé ont été ajoutés, et le mélange a été maintenu à 40°C pendant une durée fixe (5 h, 16 h ou 24 h) sous agitation magnétique et sous reflux.

Après la réaction de sulfonation du PVDF et d_PVDF, un premier lavage des produits avec 80 mL de DCE est nécessaire. En effet, l'ajout d'eau directement au milieu réactionnel provoquerait une réaction très exothermique qui risque de dégrader les chaînes de polymère et donc provoquer leur passage en solution [146]. Les produits ont été lavés plusieurs fois à l'eau distillée, en agitation pendant 1 h à chaque fois, jusqu'à pH neutre afin de s'assurer de l'élimination totale de ClSO_3H . Le pH des solutions résiduelles a été contrôlé à l'aide de papier pH. Une fois lavés, tous les produits sulfonés (S_PVDF, S_PVDF films et S_d_PVDF) ont été séchés au dessiccateur chauffant à 90°C pendant 24 h.

2.5. Méthodes de caractérisation

2.5.1. Analyse élémentaire (AE)

L'AE permet de déterminer les pourcentages massiques des éléments de carbone (C), hydrogène (H), azote (N) et soufre (S) présents dans le composé analysé et d'en déduire sa formule chimique brute.

Protocole expérimental :

L'échantillon est pesé précisément dans un creuset en étain. Après combustion de la matière, les molécules dégagées entrant en contact avec le flux de dioxygène vont se condenser en molécules de dioxyde de carbone (CO_2), d'eau (H_2O), de dioxyde d'azote (NO_2) et de dioxyde de soufre (SO_2) qui seront ensuite détectées par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatogramme obtenu permet de quantifier précisément les pourcentages massiques initiaux en carbone, hydrogène, azote et soufre.

L'appareil utilisé est le FLASH 2000 série (ThermoFisher). La masse de polymère prélevée est d'environ 1 mg et les résultats obtenus ont une précision absolue de $\pm 0,4\%$.

2.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectroscopie IRTF contribue à l'identification des différents groupements chimiques constituant la structure chimique d'une molécule. Cette analyse est qualitative et peut

parfois être utilisée de manière quantitative. Cette technique consiste à irradier l'échantillon à l'aide d'un faisceau infrarouge à large bande de fréquences. Ce faisceau infrarouge est auparavant décomposé par un interféromètre en plusieurs longueurs d'ondes. Puis le faisceau est dirigé à travers l'échantillon, où certaines longueurs d'ondes caractéristiques des liaisons chimiques qui composent cet échantillon vont être absorbées. Le signal obtenu nommé interférogramme est mesuré par un détecteur, et l'application de la transformation de Fourier à ce signal permet d'obtenir un spectre décrivant l'intensité d'absorbance en fonction de la longueur d'onde absorbée.

Protocole expérimental :

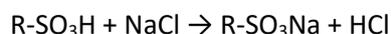
Les analyses IRTF sur les échantillons de PVDF, S_PVDF et d_PVDF ont été effectuées en utilisant un spectromètre IRTF Nicolet™ iS™ 50 (Thermo Scientific™) équipé de l'accessoire Smart iTX ATR (Thermo Scientific™) d'un cristal de germanium. Les spectres ont été enregistrés à l'aide du logiciel Omnic™ (Thermo Scientific™) avec 128 scans et une résolution de 2 cm⁻¹ entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹. Nous avons choisi de présenter les spectres en absorbance.

2.5.3. Capacité d'échange ionique (CEI)

La CEI correspond au nombre maximum de groupements fonctionnels responsables d'un échange ionique entre le matériau et son milieu extérieur (en équivalent de quantité de matière par unité de masse du matériau). Celle-ci peut être déterminée par titration acido-basique en retour, en supposant que la réaction d'échange entre le matériau et la solution titrée est une réaction totale.

Protocole expérimental :

Dans un premier temps, une masse connue de polymère sulfoné (sous forme de poudre ou sous forme de film) est plongée dans 20 mL d'acide chlorhydrique 1 M pendant 24 h afin de s'assurer que tous les groupements d'acide sulfonique (SO₃H) soient bien sous leur forme acide. Puis le produit est rincé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à pH neutre des eaux de lavage afin d'éliminer l'excès d'acide chlorhydrique. Le polymère sulfoné est ensuite séché dans une étuve à 75°C pendant 24 h, le temps nécessaire pour que sa masse ne varie plus. Une masse sèche connue de polymère (environ 10 mg) est ajoutée à 20 mL d'une solution de NaCl 2 M pour échanger tous les ions hydronium des groupements SO₃H par des ions sodium selon la réaction :



Pour finir, les ions hydronium en solution sont titrés par une solution de NaOH à 5.10⁻⁴ M par titrage pH-métrique manuel.

La CEI de la membrane est exprimée en milliéquivalents de groupements SO₃H par gramme de polymère sec (en méq.g⁻¹) et est définie par la relation suivante :

$$CEI = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH(éq)}}{m_s} \tag{2.1}$$

avec C_{NaOH} la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium (en mol.L⁻¹), V_{NaOH (éq)} le volume de soude versé pour atteindre l'équivalence (en L) et m_s la masse sèche de polymère (en g).

2.5.4. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La CES par perméation sur gel est une méthode de chromatographie en phase liquide utilisée pour déterminer les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) des polymères. Cette technique de chromatographie sépare les macromolécules selon leur taille en solution, et plus particulièrement selon leur volume hydrodynamique. La phase stationnaire de la colonne chromatographique est constituée d'un gel ayant des pores de différents diamètres qui va plus ou moins retenir les macromolécules. En effet, celles qui sont de plus petites tailles vont pénétrer la phase stationnaire, et donc seront éluées en dernier alors que les macromolécules de plus grande taille ne seront pas retenues et seront éluées en premier. Un étalonnage préalable de la colonne est réalisé à l'aide de différents échantillons de polystyrène de masses molaires connues (entre 162 g.mol^{-1} et 6570 kg.mol^{-1}).

Les masses molaires moyenne en poids et en nombre ainsi mesurées nous renseignent sur la dispersité des masses molaires (\mathfrak{D}) de l'échantillon grâce à la formule ci-dessous :

$$\mathfrak{D} = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.2)$$

avec M_w la masse molaire moyenne en poids (en g.mol^{-1}) et M_n la masse molaire moyenne en nombre (en g.mol^{-1}).

Protocole expérimental :

Puisque nous ne disposons pas de colonne adéquate pour pouvoir analyser nos échantillons au laboratoire, les analyses de CES ont été effectuées sur nos échantillons de PVDF et S_PVDF par la société PEAKEXPERT. Les échantillons ont été préalablement solubilisés à environ 2 g.L^{-1} dans un mélange diméthylacétamide et bromure de lithium (5 g.L^{-1}) pendant 6 h à 95°C . Puis ces échantillons refroidis ont été filtrés sur disque en PTFE $0,45 \mu\text{m}$. Le volume d'injection était de $50 \mu\text{L}$, le débit de solvant était fixé à 1 mL.min^{-1} et la température d'analyse était fixée à 50°C . L'appareil de CES utilisé est équipé d'une précolonne PSS GRAM $10 \mu\text{m}$ ID $8,0 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, et de deux colonnes PSS GRAM $10 \mu\text{m}$, 1000 \AA , ID $8,0 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$. La détection a été effectuée par un détecteur réfractomètre différentiel.

2.5.5. Analyse thermique

2.5.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG permet de déterminer la stabilité thermique d'un matériau. Pour cela, deux méthodes d'analyse peuvent être employées. La méthode dynamique consiste à soumettre l'échantillon à un chauffage linéaire et sa perte massique est détectée par la microbalance en fonction de la température, alors que la méthode statique consiste à appliquer un isotherme à l'échantillon et la perte massique est détectée pendant la durée d'exposition. Lorsque l'échantillon a perdu un certain pourcentage de sa masse initiale, le matériau est alors considéré comme dégradé, et la température correspondante est nommée température de dégradation (T_{deg}). Dans notre cas, nous avons choisi de fixer ce pourcentage de perte massique à 5%.

Il est possible de tracer la dérivée (DTG) du thermogramme ATG de manière à mettre en évidence les températures maximales de chaque perte massique observée sur le thermogramme ATG (T_{d1} et T_{d2} , par exemple) (**Figure 2.4**).

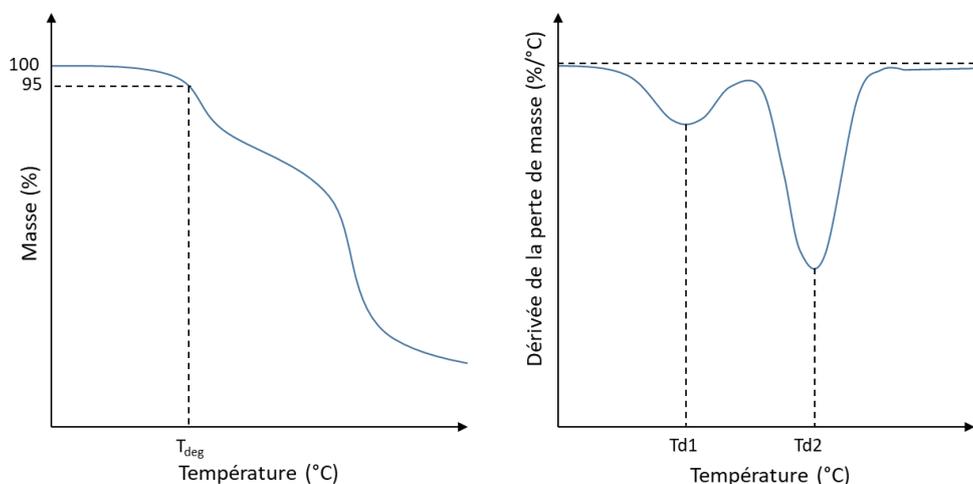


Figure 2.4 : Exemple d'un thermogramme ATG (à gauche) et de sa dérivée DTG (à droite)

Protocole expérimental :

Les analyses ATG ont été effectuées sur un appareil TG 209 F1 Libra® (Netzsch). Cet appareil est composé d'une microbalance très sensible couplée à un four régulé en température. La microbalance est capable de détecter une variation de 0,1 μg pour une capacité maximale de 2 g. L'échantillon est placé dans une coupelle en alumine.

Les masses de polymère prélevées sont comprises entre 1 et 5 mg et les thermogrammes ont été enregistrés entre 25°C et 800°C avec une vitesse de montée en température fixée à 10°C.min⁻¹ et sous flux de diazote (débit 10 mL.min⁻¹). Le traitement des données a été effectué à l'aide du logiciel Proteus® (Netzsch).

2.5.5.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (ACD)

L'ACD est une analyse thermique qui permet de caractériser de manière qualitative et quantitative des changements énergétiques liés aux transitions de phase au sein d'un matériau en fonction de la température appliquée.

Le principe de mesure de l'ACD est basé sur la mesure de différence des flux de chaleur entre la coupelle de l'échantillon et la coupelle de référence. Lorsque le four subit une rampe linéaire, ascendante ou descendante en température, les températures de l'échantillon (T_E) et de la référence (T_R) sont mesurées grâce à des thermocouples fixés en dessous des plateaux supportant ces coupelles. La température T_0 du four est mesurée grâce à un thermocouple placé entre ces deux coupelles. Les flux de chaleur Q_R (ou Q_E) échangés entre le four et la référence (ou l'échantillon) sont ainsi calculés. Le thermogramme tracé à la suite de cette analyse est obtenu par le calcul de la différence des flux de chaleur entre l'échantillon et la référence ($\Delta Q = Q_E - Q_R$) en fonction de la température appliquée.

Les phénomènes énergétiques ainsi détectés sont soit endothermiques (transition vitreuse ou fusion), soit exothermiques (cristallisation) et sont associés, respectivement, à la température de transition vitreuse T_g , la température de fusion T_f et la température de cristallisation T_c (**Figure 2.5**). De plus, la variation d'enthalpie de fusion (ΔH_f) permet de calculer le taux de cristallinité (X_c) du matériau à l'aide de la formule suivante :

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (2.3)$$

avec ΔH_f la variation d'enthalpie de fusion du polymère (en $J.g^{-1}$) et ΔH_f^0 la variation d'enthalpie de fusion théorique du polymère supposé 100% cristallin, qui vaut $104,7 J.g^{-1}$ pour le PVDF [147].

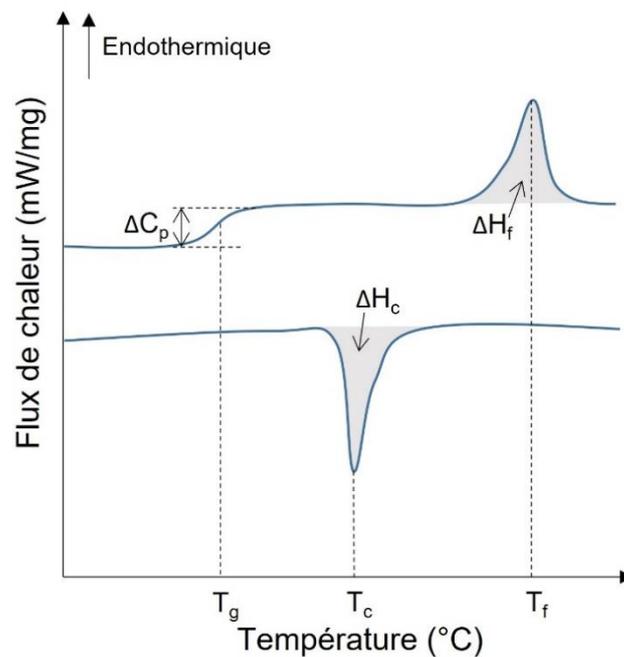


Figure 2.5 : Thermogramme de ACD représentatif pour un polymère semi-cristallin, courbes du chauffage (en haut) et du refroidissement (en bas)

Protocole expérimental :

L'appareil utilisé pour l'ACD est un appareil DSC 200 F3 Maia® (Netzsch). Ce système est équipé d'un module de refroidissement fonctionnant à l'azote liquide. L'étalonnage en température et en énergie a été effectué avec pour standard l'indium ($T_f = 156,6^\circ C$ et $\Delta H_f = 28,45 J.g^{-1}$).

Une certaine masse de produit (PVDF, S_PVDF ou d_PVDF), comprise entre 5 et 12 mg, est prélevée et placée dans une capsule en aluminium. Le produit est tassé pour être le plus possible en contact avec la paroi de la capsule. Puis le couvercle de la capsule est placé sur la capsule, face convexe vers l'extérieur, et cet ensemble est scellé sous une presse hydraulique aux dimensions de la capsule.

Dans un premier temps, l'échantillon est refroidi de $25^\circ C$ à $-150^\circ C$ avec une vitesse de refroidissement de $10^\circ C.min^{-1}$. Un premier cycle de chauffage-refroidissement est appliqué. Il est composé d'un isotherme à $-150^\circ C$ pendant 10 min, puis d'un chauffage de $-150^\circ C$ à $200^\circ C$ à $10^\circ C.min^{-1}$ et enfin d'un refroidissement de $200^\circ C$ à $-150^\circ C$ à $10^\circ C.min^{-1}$. Un deuxième cycle de chauffage-refroidissement est appliqué, composé d'un isotherme à $-150^\circ C$ pendant 10 min, d'un chauffage de $-150^\circ C$ à $200^\circ C$ à

10°C.min⁻¹ et enfin d'un refroidissement de 200°C à 115°C à 10°C.min⁻¹. Toutes les analyses ont été réalisées sous flux de diazote (débit 50 mL.min⁻¹).

Les caractéristiques thermiques ont été déterminées à partir du 2ème cycle de chauffage-refroidissement. Les températures de transition vitreuse T_g ont été mesurées au milieu du palier de transition vitreuse, les températures de fusion T_f et de cristallisation T_c ont été déterminées au maximum des pics endothermiques et exothermiques, respectivement. Le traitement des données a été effectué à l'aide du logiciel Proteus® (Netzsch). Les valeurs de températures sont précises à $\pm 1^\circ\text{C}$.

2.5.6. Degré de sulfonation (DS)

Le DS est défini comme le nombre moyen de groupements d'acide sulfonique (SO_3H) greffés sur le polymère par unité de répétition. Généralement, selon la littérature, il est mentionné qu'un seul proton labile au sein du motif de polymère peut être substitué par un groupement SO_3H . C'est à partir de cette information qu'il est possible de calculer le DS_{CEI} approximatif (en %) à partir de la CEI à l'aide de la relation suivante :

$$\text{DS}_{\text{CEI}} = \frac{M_0 \times \text{CEI}}{1 - M_{\text{SO}_3\text{H}} \times \text{CEI}} \quad (2.4)$$

avec CEI la capacité d'échange ionique de la membrane (en eq.g^{-1}), M_0 la masse molaire du motif de répétition du PVDF (64 g.mol^{-1}) et $M_{\text{SO}_3\text{H}}$ la masse molaire du groupement acide sulfonique SO_3H (80 g.mol^{-1}).

Dans le cas de notre polymère PVDF, il est possible de substituer plusieurs fois le motif de répétition. Donc nous prendrons surtout en compte l'évolution générale du DS_{CEI} pour comparer les produits sulfonés entre eux.

Il est également possible de déterminer le DS à partir du pourcentage de soufre (%S) obtenu par AE [100]. En effet, connaissant la masse molaire moyenne en nombre M_n du polymère (déterminée par la CES), le degré de polymérisation (DP_n) de notre polymère est déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$\text{DP}_n \approx \frac{M_n}{M_0} \quad (2.5)$$

avec M_n la masse molaire moyenne en nombre du PVDF et M_0 la masse molaire du motif de répétition (64 g.mol^{-1}).

Puis, avec la valeur de M_n du PVDF et du pourcentage massique du soufre (%S), il est possible de calculer le nombre de soufre présents dans le polymère grâce à la formule suivante :

$$\text{nombre d'élément } S = \frac{\%S \times M_n}{100 \times M_S} \quad (2.6)$$

avec %S le pourcentage massique du soufre obtenu par AE (en %), M_n la masse molaire moyenne en nombre du PVDF et M_S la masse molaire du soufre (en g.mol^{-1}).

Enfin, en ayant calculé le DP_n du polymère (correspondant au nombre d'unité de répétition) à l'aide de l'équation (2.5), et le nombre de soufre présents après la sulfonation à l'aide de l'équation (2.6), nous pouvons calculer le DS_{AE} (en %) avec la formule suivante :

$$DS_{AE} = \frac{\text{nombre de soufre}}{\text{nombre d'unité de répétition}} \times 100 \quad (2.7)$$

D'autre part, le DS peut être calculé à l'aide de l'analyse ATG [68,148], puisque les premiers groupements à se dégrader sont les groupements SO_3H greffés sur le polymère. Afin de déterminer le pourcentage de perte massique associé au départ des groupements SO_3H ($\%SO_3H$), nous avons tracé la dérivée (DTG) du thermogramme obtenu par ATG (Figure 2.6). L'élimination par chauffage thermique de tous les groupements SO_3H est terminée lorsque le premier signal retourne à la ligne de base. La température obtenue après le départ SO_3H (T_{SO_3H}) est relevée sur la DTG (Figure 2.6.b), pour ensuite déterminer le $\%SO_3H$ correspondant sur le thermogramme ATG (Figure 2.6.a).

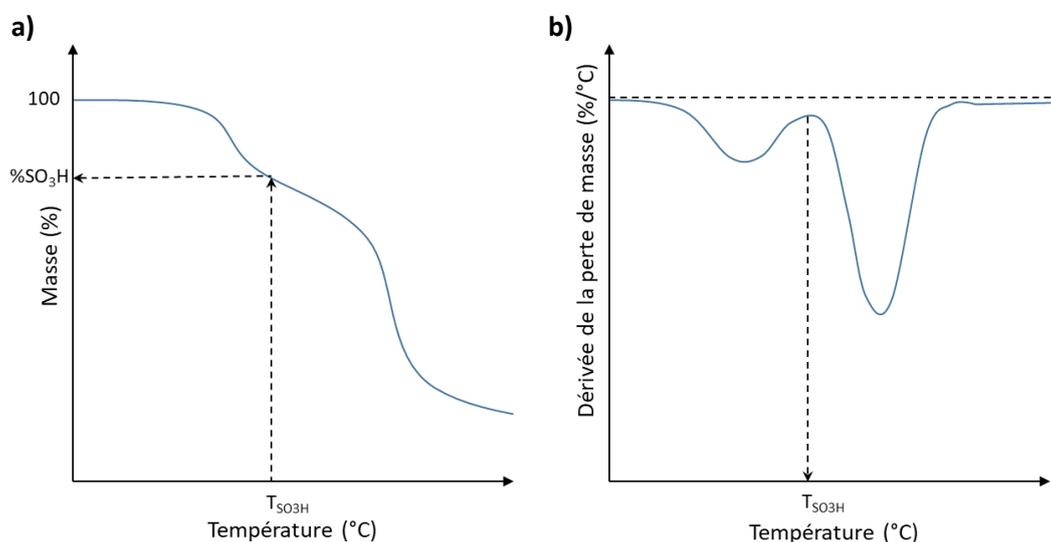


Figure 2.6 : a) Thermogramme ATG et b) sa dérivée DTG

Le DS_{ATG} (en %) peut ensuite être calculé à partir de ce pourcentage $\%SO_3H$ grâce à la relation suivante :

$$DS_{ATG} = \frac{M_{PVDF}}{\left\{ \left(\frac{100\%}{\%SO_3H} \right) - 1 \right\} \times M_{SO_3H}} \times 100 \quad (2.8)$$

avec M_{PVDF} la masse molaire du motif de répétition du PVDF (64 g.mol^{-1}), $\%SO_3H$ le pourcentage de perte massique correspondant à la dégradation des groupements acide sulfonique (en %) et M_{SO_3H} la masse molaire des groupements d'acide sulfonique (81 g.mol^{-1}).

2.5.7. Conductivité protonique

La conductivité protonique σ mesurée sur la surface d'un électrolyte solide (membrane PEM) traduit la capacité de cette PEM à laisser circuler les ions pour une température et un taux d'humidité fixés. Pour ces mesures, une cellule de mesure composée de quatre électrodes parallèles (méthode

des quatre points) est utilisée. Les deux électrodes externes permettent d'amener le courant au sein de la cellule de mesure, et l'impédance réelle est mesurée entre les deux électrodes centrales.

Protocole expérimental :

Ces mesures ont été effectuées par un spectromètre d'impédance (M2 Materials Mates 7620, Italie) composé d'une cellule de mesure dans laquelle circule de la vapeur d'eau générée par un humidificateur numérique GF-HU (M2 Materials Mates, Italie). La membrane (1 cm x 3 cm) a été placée sur les 4 électrodes en platine parallèles dans la cellule de mesure. La pression de diazote a été ajustée à 0,5 MPa. Le taux d'humidité relative (HR) a d'abord été réglé à 80% et la température d'étude a été fixée à 70°C puis 100°C. Puis le taux d'HR a été fixé à 100% et la température d'étude à 70°C. Le spectre d'impédance a été enregistré dans le plan Nyquist et pour des fréquences comprises entre 0,1 et 5 MHz à l'aide du logiciel ZedScope (M2 Materials Mates, Italie). Puis, les données obtenues ont été analysées à l'aide du logiciel ZView. La conductivité protonique a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{d}{l \times e} \quad (2.9)$$

avec d la distance entre les électrodes internes (en cm), R la résistance électrique mesurée à la surface de la membrane (en Ω), l la largeur de la membrane (en cm) et e son épaisseur (en cm).

2.5.8. Angle de contact à l'eau

L'analyse de l'angle de contact à l'eau permet d'étudier le caractère hydrophile ou hydrophobe d'un film afin de corrélérer avec sa microstructure.

Protocole expérimental :

Les mesures d'angle de contact à l'eau ont été effectuées à $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ grâce à un goniomètre Multiskop (Optrel, Allemagne). Les membranes ont été déposées sur une lame de verre et fixée à l'aide de ruban adhésif. La méthode de la goutte tombante a été utilisée pour déposer une goutte de 3 à 5 μL d'eau MilliQ sur la surface du film. L'angle formé entre la goutte d'eau et le support est mesuré au bout de 5 s de stabilisation grâce au logiciel CAM, la moyenne des angles mesurés est calculée sur environ 10 gouttes posées à des endroits différents du film.

2.5.9. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

2.5.9.1. RMN en solution

La spectroscopie RMN permet d'étudier la structure chimique des composés. Le principe général de cette méthode d'analyse est simple. Dans un premier temps, l'échantillon est placé au centre d'un champ magnétique \vec{B}_0 pour aligner tous les spins d'intérêt avec ce champ. Un deuxième champ radiofréquence \vec{B}_1 est ensuite appliqué à l'aide d'une impulsion d'excitation 90° , de sorte à orienter ces spins perpendiculairement au champ \vec{B}_0 et dans le plan du récepteur. Lorsque l'impulsion 90° est arrêtée, les spins reviennent à leur état d'équilibre en émettant un signal électromagnétique détecté en fonction du temps (en s) et transformé en signal dépendant de la fréquence (en Hz) par la

transformation de Fourier. L'environnement chimique des spins influe sur leur vitesse de précession autour de \vec{B}_0 , ce qui se traduira sur le spectre par des signaux à différentes fréquences.

2.5.9.1.1. Expériences à une dimension (RMN 1D)

2.5.9.1.1.1 Expériences RMN 1D ^1H , ^{19}F , $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ et $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$

Les spectres RMN 1D ^1H et ^{19}F ont été enregistrés à l'aide de la séquence RMN 1D classique (**Figure 2.7**). La séquence est composée d'une période de préparation, suivi d'une impulsion d'excitation 90° , et enfin d'une période d'acquisition du signal de précession libre (FID) avec ou sans découplage. La durée de l'impulsion 90° est optimisée pour chaque expérience.

Les spectres $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ et $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ont été enregistrés sur le spectromètre 500 MHz. Le découplage proton $\{^1\text{H}\}$ a été effectué à l'aide de la séquence de découplage WALTZ16, adaptée aux noyaux de faible gamme spectrale. Le découplage fluor $\{^{19}\text{F}\}$ a été appliqué grâce à la séquence de découplage GARP, plus adaptée aux noyaux de large gamme spectrale.

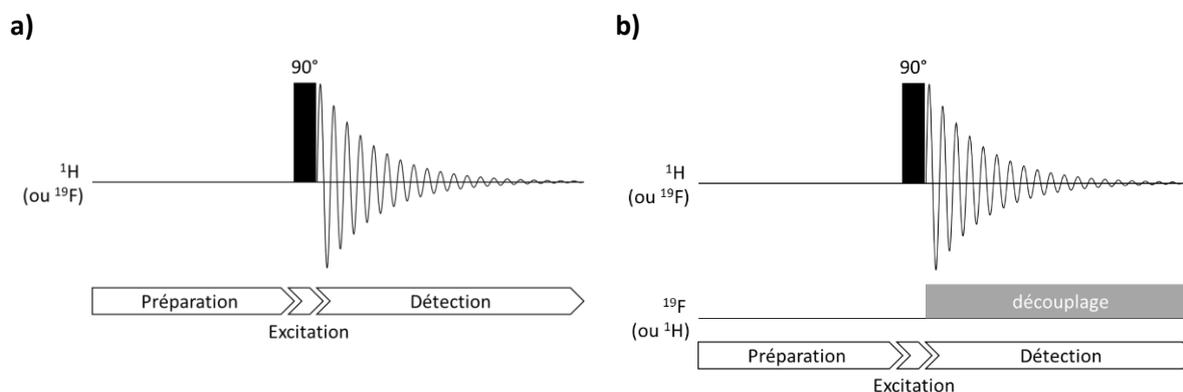


Figure 2.7 : Séquences d'acquisition d'une expérience RMN 1D pour l'obtention des spectres ^1H (ou ^{19}F) : **a)** sans découplage et **b)** avec découplage ^{19}F (ou ^1H)

2.5.9.1.1.2 Expérience RMN 1D $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

L'enregistrement d'un spectre ^{13}C s'effectue, en général, en ayant recours à une séquence de découplage des protons appliquée pendant les périodes de préparation et de détection (**Figure 2.8**). Le découplage pendant la période de détection permet de supprimer la multiplicité due au couplage scalaire carbone-proton et l'obtention d'un seul signal par atome de carbone inéquivalent. De plus, l'irradiation pendant la période de préparation permet une augmentation de l'intensité des signaux de carbone par effet nOe (relaxation croisée) et d'améliorer ainsi le rapport signal/bruit (S/B) du spectre de ce noyau dont la sensibilité est faible (abondance naturelle $\approx 1\%$, rapport gyromagnétique égal à $6,73 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ pour le ^{13}C [149]).

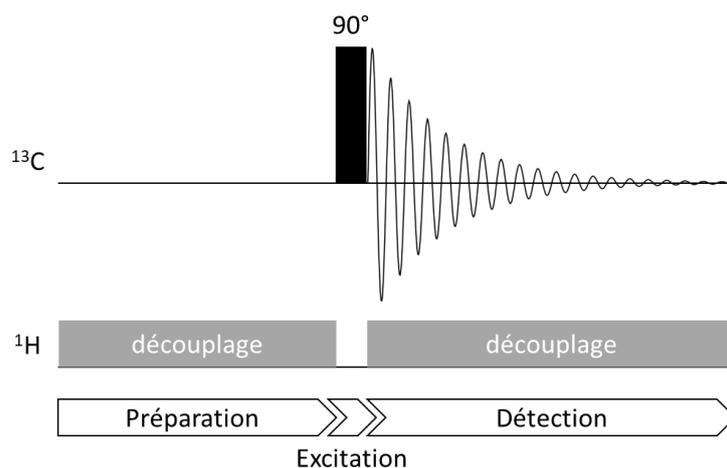


Figure 2.8 : Séquence d'acquisition d'une expérience RMN 1D $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Par conséquent, l'enregistrement d'un spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ quantitatif nécessite d'éviter l'augmentation de l'intensité du signal par effet nOe, en appliquant le découplage ^1H uniquement pendant la période de détection (**Figure 2.9**).

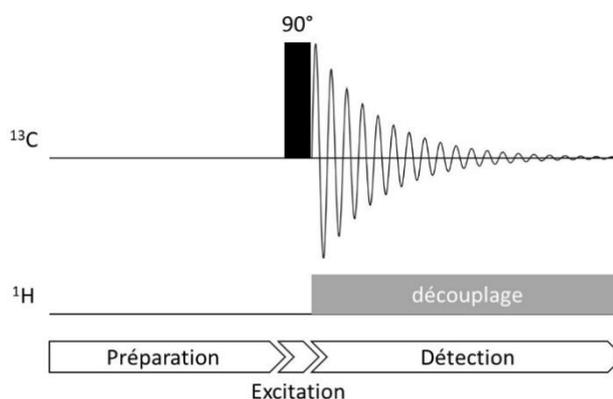


Figure 2.9 : Séquence d'acquisition d'une expérience RMN 1D $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ quantitative

2.5.9.1.1.3 Expérience RMN 1D ^1H TOCSY sélective

En spectroscopie RMN, il est possible de sélectionner un signal particulier du spectre pour mettre en évidence son appartenance à un système de spins, grâce à l'expérience 1D ^1H TOCSY sélective dont la séquence est représentée sur la **Figure 2.10**.

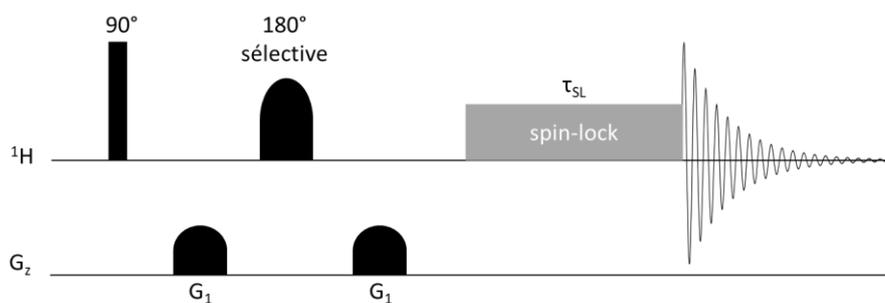


Figure 2.10 : Séquence d'impulsions de l'expérience 1D ^1H TOCSY sélective

Une impulsion à une fréquence donnée pourra, selon sa puissance, s'appliquer à l'ensemble de la gamme spectrale (haute puissance) ou à une gamme de fréquences plus restreinte (basse puissance). On parle dans ce dernier cas d'une impulsion sélective. La séquence 1D TOCSY sélective nécessite donc l'optimisation d'une impulsion 180° sélective pour sélectionner uniquement le signal désiré. Ainsi, le spectre finalement obtenu ne fera apparaître que les résonances des protons couplés, directement ou indirectement, à la résonance du signal sélectionné [150]. La sélectivité de l'impulsion 180° dépend de la forme de l'impulsion et de sa durée qui peut atteindre quelques centaines de millisecondes. La durée de cette impulsion 180° sélective et l'atténuation correspondante doivent être optimisées au préalable à l'aide d'une expérience 1D classique où l'impulsion 90° à forte puissance est remplacée par une impulsion 180° sélective de manière à récupérer sur le spectre le maximum du signal ^1H que l'on a sélectionné. Pour réaliser le transfert de polarisation entre spins couplés scalairement, une période de spin-lock (τ_{SL}) est appliquée à l'aide d'un train d'impulsions composites MLEV17 avec une puissance d'impulsion suffisante pour couvrir toute la gamme spectrale du proton ($\approx 9 \text{ kHz}$).

2.5.9.1.2. Expériences à deux dimensions (RMN 2D)

Lorsque les signaux se superposent sur les spectres RMN 1D, il est difficile de procéder à leur attribution. Dans ce cas, les expériences RMN 2D sont à envisager pour augmenter la résolution et permettre l'attribution des signaux du spectre.

La séquence d'impulsions d'une expérience RMN 2D classique est composée de 4 périodes [151,152] :

- une première période de préparation où le système de spins est à l'équilibre (l'aimantation globale longitudinale M_z est donc maximale) avant d'être perturbé par une (ou plusieurs) impulsion(s) pour créer l'aimantation transversale M_{xy} ;
- une période d'évolution t_1 au cours de laquelle les spins vont évoluer en fonction de leur fréquence de résonance et de leurs couplages scalaires ;
- une période de mélange au cours de laquelle les couplages scalaires ou dipolaires avec les autres spins (homo ou hétéronucléaires) pourront s'effectuer ;
- les échanges entre les différentes populations de spins pourront alors être enregistrés lors de la période de détection.

Une expérience RMN 2D consiste à acquérir plusieurs expériences RMN 1D qui diffèrent par la période d'évolution t_1 incrémentée après chaque spectre d'un délai d'incrément, à l'origine de la création de la deuxième dimension.

2.5.9.1.2.1 Expériences RMN 2D homonucléaires

Les expériences COSY (COrrélation SpectroscopY) (**Figure 2.11.a**) et TOCSY (Total Correlation SpectroscopY) (**Figure 2.11.b**) permettent d'observer des corrélations homonucléaires (^1H - ^1H) au travers du couplage scalaire (i) direct pour l'expérience COSY ou (ii) indirect à travers des relais de transfert d'aimantation pour l'expérience TOCSY. La différence principale entre ces 2 expériences est l'utilisation d'un spin-lock pendant la période de mélange dans l'expérience TOCSY. Le transfert d'aimantation entre 2 spins dépend de la constante de couplage (J_{HH}) existante entre ces 2 spins, mais également de la durée du spin-lock (τ_{SL}). Si nous voulons observer uniquement des corrélations entre

deux spins directement couplés, le temps de spin-lock (τ_{SL}) doit être relativement court, de l'ordre de $1/(10 \cdot J_{HH})$ (≈ 10 ms). À l'inverse, pour observer des corrélations entre deux spins non couplés scalairement mais couplés à un même spin intermédiaire, il est nécessaire d'appliquer un champ de spin-lock pendant une durée suffisamment longue pour permettre le transfert d'aimantation par relais au travers de l'ensemble du système de spins (τ_{SL} de l'ordre de $1/(2 \cdot J_{HH}) \approx 60-100$ ms)[152].

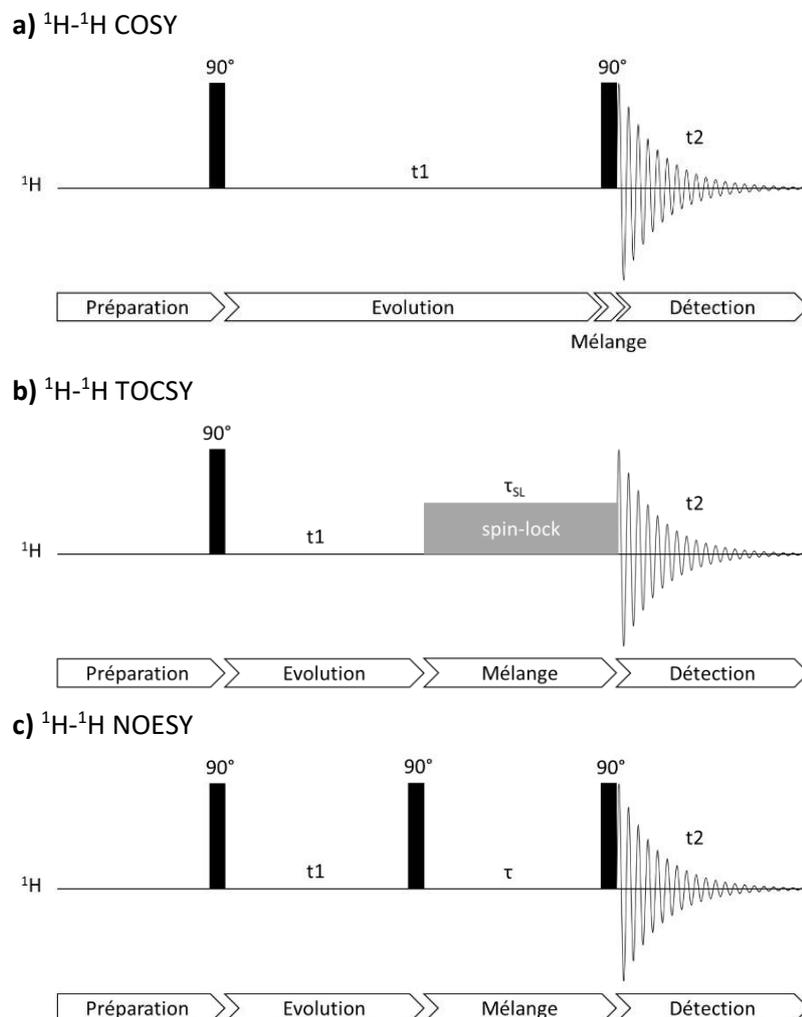


Figure 2.11 : Séquences des expériences RMN 2D : **a)** ^1H - ^1H COSY, **b)** ^1H - ^1H TOCSY et **c)** ^1H - ^1H NOESY

En complément des expériences basées sur le couplage scalaire homonucléaire, l'expérience NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) (**Figure 2.11.c**) basée sur le couplage dipolaire homonucléaire, permet de déterminer des proximités spatiales entre différents noyaux au sein d'une molécule. L'expérience ^1H - ^1H NOESY s'appuie sur le transfert d'aimantation ayant lieu par relaxation croisée, et met donc en évidence les corrélations homonucléaires entre signaux de protons proches dans l'espace ($d_{HH} < 5 \text{ \AA}$). Idéalement, le temps de mélange (τ) doit être égal au temps de relaxation longitudinale moyen des protons (T_1 ^1H) au sein d'une structure chimique. Dans le cas des polymères, ce temps de relaxation T_1 ^1H est de l'ordre de 0,1-0,2 s.

2.5.9.1.2.2 Expériences RMN 2D hétéronucléaires

L'expérience ^1H - ^{13}C HSQC (Heteronuclear Single-Quantum Correlation) (**Figure 2.12.a**) met en évidence les corrélations hétéronucléaires de couplage scalaire entre les protons et carbones directement liés (corrélations hétéronucléaires à une liaison, $^1J_{\text{CH}} = 125\text{-}175\text{ Hz}$ [123]). Dans l'expérience ^1H - ^{13}C HSQC, le délai τ est égal à $1/(4 \cdot ^1J_{\text{CH}})$ pour que l'écho de spin soit optimal et que l'intensité du signal obtenu soit maximale. Nous avons donc fixé la constante $^1J_{\text{CH}}$ à 145 Hz [153–155]. Il est possible de différencier les corrélations proton-carbone correspondant à des CH_2 de celles relatives aux CH et CH_3 grâce à l'introduction d'un bloc comprenant des impulsions 180° simultanées sur le ^1H et le ^{13}C suivie d'un délai supplémentaire τ_2 égal à $1/(2 \cdot ^1J_{\text{CH}})$ (**Figure 2.12.b**). Ce bloc permet la modulation de l'intensité des taches de corrélations en fonction de la multiplicité du carbone (phases positives pour les CH/CH_3 et négatives pour les CH_2). Cette expérience est appelée ^1H - ^{13}C HSQC-ED (^1H - ^{13}C HSQC avec édition de la multiplicité).

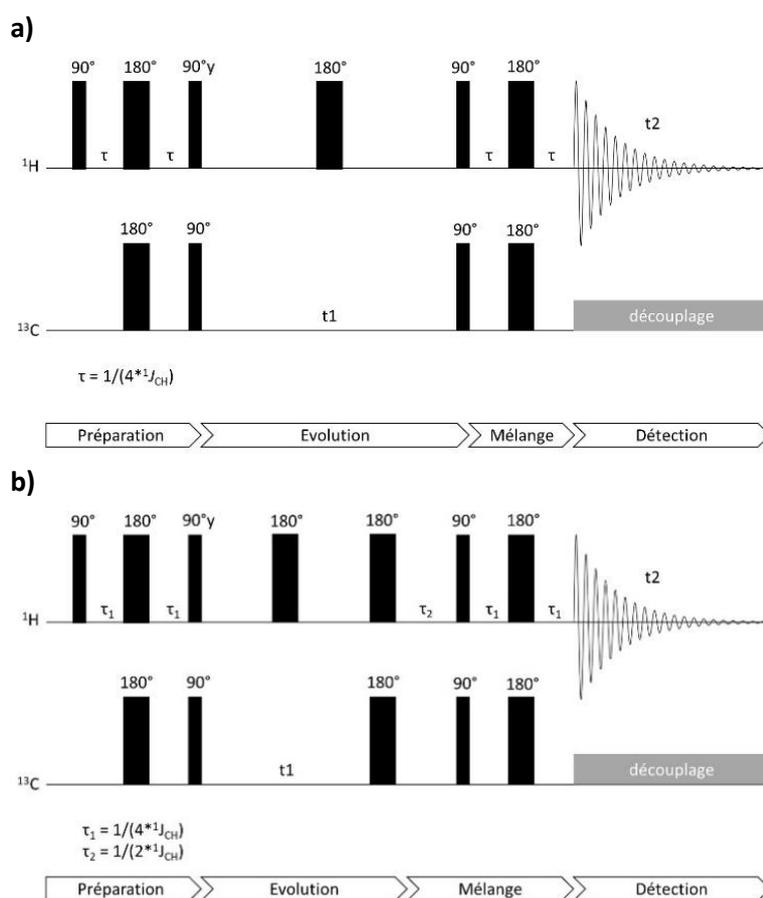


Figure 2.12 : Séquence des expériences RMN 2D : **a)** ^1H - ^{13}C HSQC avec $\tau = 1/(2 \cdot ^1J_{\text{CH}})$, **b)** ^1H - ^{13}C HSQC-ED avec $\tau_1 = 1/(4 \cdot ^1J_{\text{CH}})$ et $\tau_2 = 1/(2 \cdot ^nJ_{\text{CH}})$

L'expérience ^1H - ^{13}C HMBC (Heteronuclear Multiple-Bond Correlation) (**Figure 2.13**) met en évidence les corrélations de couplage scalaire hétéronucléaires entre les protons et carbones en α ou β (corrélations hétéronucléaires à plusieurs liaisons : $^2J_{\text{CH}} = 0\text{-}5\text{ Hz}$ et $^3J_{\text{CH}} = 3\text{-}8\text{ Hz}$ [123]). En ce qui concerne cette expérience, le délai τ est dépendant de la constante de couplage à plusieurs liaisons $^nJ_{\text{CH}}$ ($\tau = 1/(2 \cdot ^nJ_{\text{CH}})$). Ce couplage est malheureusement faible et sa valeur est dépendante de plusieurs paramètres, tels que la nature de la liaison carbone-carbone, les substituants portés par le carbone ou encore l'angle dièdre dans le cas du couplage à $^3J_{\text{CH}}$. Il est donc souvent nécessaire de faire varier la

valeur de ce délai τ pour optimiser l'observation de certaines corrélations entre un proton et un carbone qui peuvent s'avérer fondamentales.

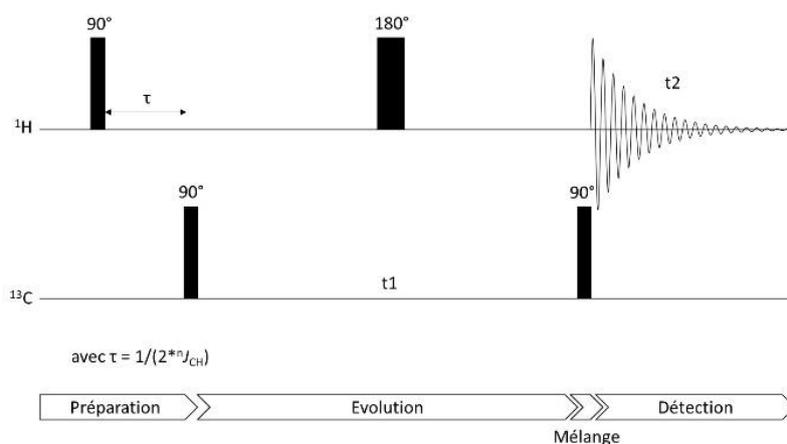


Figure 2.13 : Séquence de l'expérience RMN 2D ^1H - ^{13}C HMBC avec $\tau = 1/(2 \cdot J_{CH})$

L'expérience ^1H -X HeteroCOSY (Heteronuclear COrelation Spectroscopy) permet de mettre en évidence les corrélations hétéronucléaires *via* le couplage scalaire entre un proton et un hétéronoyau X (**Figure 2.14**). Dans le cas du couplage proton-fluor (^1H - ^{19}F), cette expérience est très sensible et la détection peut se faire indifféremment sur le ^1H ou le ^{19}F (présentant tous deux une abondance naturelle de 100% et des rapports gyromagnétiques du même ordre de grandeur – d'environ $26 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ [149]). Cependant, dans le cas des polymères fluorés où les temps de relaxation transversale (T_2) sont courts, il est préférable de placer le ^{19}F , qui possède une gamme de fréquence 20 fois plus importante que celle du proton, en dimension indirecte afin de minimiser l'incrément et donc la durée de la période d'évolution t_1 [114].

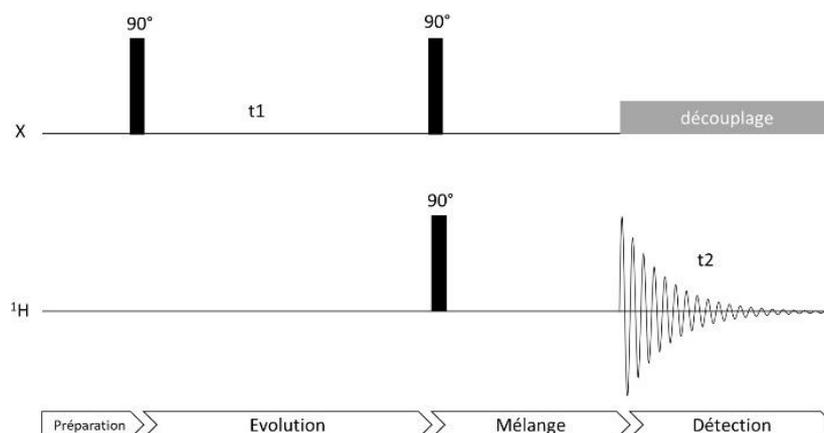


Figure 2.14 : Séquences de l'expérience RMN 2D ^1H -X HeteroCOSY

2.5.9.1.3. Préparation de l'échantillon

Une masse de produit d'environ 12 mg est introduite dans un pilulier en verre et dissoute dans un volume de 0,6 mL de DMSO- d_6 et le pilulier est fermé à l'aide de bouchons en polyéthylène. Dans le cas de l'échantillon du PVDF, la solution est placée à l'étuve à 50°C pendant 10 min pour permettre une meilleure solubilisation avant le transfert dans le tube RMN 5 mm. Pour les échantillons S_PVDF, les solutions sont chauffées à environ 80°C pendant 5 min dans le sonicateur, et le surnageant est

prélevé et introduit dans le tube RMN 5 mm. Afin de déplacer le signal de l'eau présent dans l'échantillon hors de la zone des signaux d'intérêts (3-7 ppm) sur le spectre RMN 1D ^1H , et après optimisation, un ajout de 10 μL d'acide sulfurique deutéré (D_2SO_4) a été nécessaire. Cela a permis de déplacer la résonance du signal de l'eau vers les champs faibles (9 à 11 ppm).

Les spectres RMN (1D et 2D) ont été enregistrés sur les spectromètres Bruker suivants : un spectromètre Bruker AVIII HD 400 MHz équipé d'une sonde 5 mm BBFO, un spectromètre Bruker AVIII 500 MHz équipé d'une sonde 5 mm triple résonance TXI $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}\}$ ou encore un spectromètre Bruker AVIII 600 MHz équipé d'une cryosonde 5 mm CPTXI $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}\}$. Ces sondes sont toutes équipées de bobine de gradients de champ z pouvant fournir une intensité maximale de $50 \text{ G}\cdot\text{cm}^{-1}$. Nous avons utilisé le logiciel Topspin® (Bruker) pour l'acquisition et le traitement des données. Selon le spectromètre et la sonde utilisée, la température d'analyse a été fixée à 298 K, 313 K ou 323 K (25°C, 40°C ou 50°C). Les paramètres d'acquisition et de traitement utilisés pour chaque expérience RMN 1D et 2D en solution sont résumés en **Annexe 2.1**.

2.5.9.2. RMN en phase solide

La spectroscopie RMN à l'état solide est une technique très utile pour l'étude des matériaux polymères. En effet, cette technique a l'avantage de permettre d'obtenir des informations morphologiques et dynamiques dans le cas des matériaux insolubles, mais aussi d'étudier les propriétés d'un matériau en se rapprochant des conditions d'applications. Ce qui en fait un atout par rapport à la spectroscopie RMN en solution.

La spectroscopie RMN haute résolution dans les liquides est un excellent moyen d'étudier des produits solubles. Grâce à la sélectivité des spectres, de multiples composés organiques ont été caractérisés sur le plan de leur structure chimique et de leur dynamique moléculaire. Les informations obtenues en appliquant cette technique à l'étude des matériaux solides sont beaucoup plus limitées. Les interactions physiques, telles que l'anisotropie de déplacement chimique (Chemical Shift Anisotropy, CSA) ou les couplages dipolaires homo- et hétéro-nucléaires, sont en effet moyennées par le mouvement brownien en solution. Alors que dans les solides, ces interactions élargissent considérablement les raies et provoquent leurs recouvrements. Le but des méthodes de la spectroscopie RMN en phase solide est donc (i) d'une part, de réduire l'importance de ces phénomènes, afin d'accéder à une résolution de spectres à l'état solide comparable à celle des spectres en solution ; (ii) et d'autre part, d'améliorer la sensibilité des mesures dans le cas des spins rares de faible rapport gyromagnétique, tels que le ^{13}C .

2.5.9.2.1. Interactions et techniques de la RMN haute résolution dans les solides

2.5.9.2.1.1 Anisotropie de déplacement chimique (CSA) et rotation rapide à l'angle magique (MAS)

Lorsque l'échantillon est en solution, la CSA est moyennée par les mouvements moléculaires et seul le déplacement chimique isotrope (σ_{iso}) est observé. Les spectres RMN sont alors constitués de signaux fins et bien résolus. A l'état solide, du fait de l'absence de mouvement moléculaires dans l'échantillon, le déplacement chimique est anisotrope. Ainsi, le spectre RMN présente des signaux très larges et de faible résolution.

Le développement de la rotation rapide de l'échantillon solide (**Figure 2.15**) permet de moyenniser cette anisotropie de déplacement chimique. La moyenne de la constante d'écran $\langle \sigma \rangle$ est définie par la relation (2.10). Or, lorsque l'on fait tourner l'échantillon sur lui-même selon un axe faisant un angle θ_m de $54,7^\circ$ par rapport à l'axe du champ magnétique \vec{B}_0 (rotation à l'angle magique (MAS)), le terme $(3\cos^2\theta_m - 1)$ est moyenné à zéro et le terme $3/2 \sin^2\theta_m$ vaut alors 1. Ainsi, la moyenne de la constante d'écran $\langle \sigma \rangle$ est égale à σ_{iso} . Cependant, la rotation rapide de l'échantillon introduit dans le spectre RMN des bandes de rotation à $n*\omega_r$ (avec n étant un entier et ω_r correspond à la fréquence de la vitesse de rotation de l'échantillon). Il est donc nécessaire d'avoir une vitesse de rotation rapide pour pouvoir éloigner les bandes de rotation en dehors de la gamme de fréquence observée.

$$\langle \sigma \rangle = \frac{3}{2} \sigma_{iso} \sin^2 \theta_m + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_m - 1) \sum_i \sigma_{ii} \quad (2.10)$$

avec σ_{iso} le déplacement chimique isotropique correspondant à la moyenne des déplacements chimiques dans les 3 dimensions ($\sigma_{iso} = 1/3 (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$), θ_m l'angle magique égal à $54,7^\circ$ et σ_{ii} le déplacement chimique selon une direction (x, y ou z).

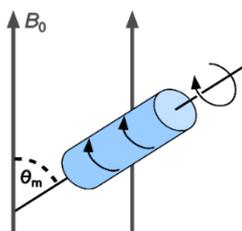


Figure 2.15 : Représentation de la rotation du rotor à l'angle magique (MAS) avec $\theta_m = 54,7^\circ$

2.5.9.2.1.2 Interaction dipolaire et découplage à haute puissance des protons

La relation qui définit le couplage dipolaire D entre deux noyaux A et B dans un réseau rigide est représentée ci-dessous :

$$D = \frac{\hbar \gamma_A \gamma_B}{2\pi r_{AB}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.11)$$

avec \hbar la constante de Planck, γ_A et γ_B les rapports gyromagnétiques des deux noyaux A et B, r_{AB} la distance entre ces deux noyaux et θ l'angle que fait l'axe de l'interaction dipolaire entre ces deux noyaux (A-B) par rapport à la direction du champ magnétique \vec{B}_0 .

A l'état solide, toutes les orientations θ et toutes les distances internucléaires r_{AB} sont possibles. Les signaux sont alors composés d'une multitude de doublets superposés conduisant à des signaux larges et très mal résolus sur le spectre RMN. De la même façon qu'en spectroscopie RMN en solution où l'on supprime le couplage scalaire par un découplage des protons, il est possible en spectroscopie RMN en phase solide de moyenniser à zéro l'interaction dipolaire hétéronucléaire par une irradiation des protons à leur fréquence de résonance par un champ magnétique. Cependant, la puissance requise dans ce cas est nettement plus importante que celle qui annule le couplage scalaire (≈ 50 kHz pour les polymères amorphes, ≈ 100 kHz pour les polymères rigides et cristallins [156]).

2.5.9.2.1.3 Polarisation croisée

En spectroscopie RMN, la sensibilité d'un noyau faiblement abondant et possédant un faible rapport gyromagnétique, tel que le ^{13}C , peut être améliorée par l'expérience de polarisation croisée (CP). En effet, Hartmann et Hahn [157] ont montré qu'il était possible de transférer l'aimantation d'un spin A sensible (^1H ou ^{19}F) vers un spin X peu sensible (^{13}C), même s'ils possèdent des fréquences de Larmor différentes, à condition que les aimantations de ces deux spins A et X précessent à la même vitesse dans le repère tournant (**Figure 2.16**). Pour se faire, il est nécessaire d'appliquer simultanément à la fréquence des spins A (^1H ou ^{19}F) et X (^{13}C) des champs radiofréquences \vec{B}_{1A} et \vec{B}_{1X} dont les intensités respectent la condition d'Hartman et Hahn ci-dessous :

$$\omega_{1A} = \omega_{1X} \leftrightarrow \gamma_A \vec{B}_{1A} = \gamma_X \vec{B}_{1X} \quad (2.12)$$

avec ω_{1A} et ω_{1X} les fréquences de précession des spins A et X dans le repère tournant, γ_A et γ_X les rapports gyromagnétiques des spins A et X ; \vec{B}_{1A} et \vec{B}_{1X} les champs de spin-lock appliqués aux spins A et X.

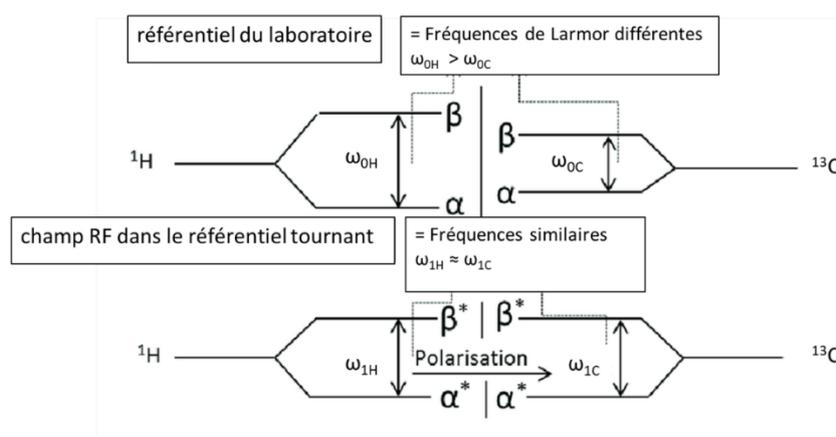


Figure 2.16 : Illustration de la condition de Hartmann-Hahn pour la paire de noyaux ^1H et ^{13}C [158]

La séquence de la polarisation croisée avec rotation à l'angle magique (^1H - ^{13}C CP-MAS) est représentée en **Figure 2.17**. Le transfert de polarisation des spins ^1H vers les spins ^{13}C se produit grâce au train d'impulsions spin-lock appliqués sur les deux noyaux pendant la période de contact (τ_{SL}) et respectant la condition de Hartmann-Hahn (équation (2.12)).

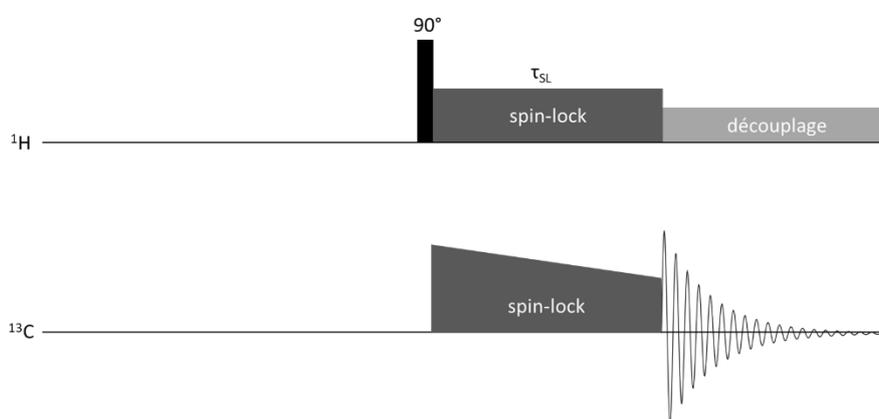


Figure 2.17 : Séquence de l'expérience de polarisation croisée ^1H - ^{13}C CP-MAS

L'augmentation de la polarisation du carbone dépend de la durée du temps de contact (τ_{SL}) et également des propriétés de mobilité du polymère (**Figure 2.18**). En effet, les atomes de carbone d'une phase rigide se polarisent plus rapidement que ceux d'une phase amorphe. Généralement, un τ_{SL} de l'ordre de 1-2 ms [159] est appliqué dans le cas des polymères vitreux ou cristallins. Le temps d'acquisition (AQ) ne doit pas excéder 50 ms.

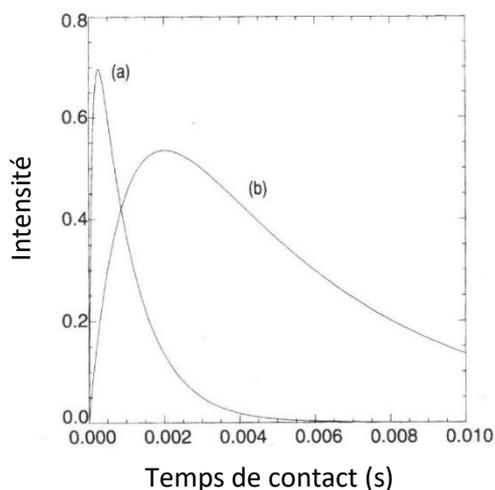


Figure 2.18 : Tracé de l'évolution de l'intensité du signal ^{13}C par polarisation croisée en fonction du temps de contact (τ_{SL}) appliqué pour (a) un polymère rigide et (b) un polymère mobile, la montée de polarisation du ^{13}C est plus rapide pour la phase rigide (ou cristalline) que pour la phase mobile (ou amorphe) [156]

2.5.9.2.2. Détection directe

Nous avons utilisé des expériences RMN 1D ^1H , ^{13}C et ^{19}F en détection directe et avec la rotation de l'échantillon à l'angle magique afin de caractériser les phases amorphes et cristallines de nos échantillons.

Expérience 1D « onepulse »

Pour obtenir des spectres RMN 1D ^1H (ou ^{19}F) en phase solide, nous avons utilisé la séquence classique « onepulse » (**Figure 2.19**). Nous avons fixé la durée de l'impulsion 90° à $2,5 \mu\text{s}$ pour $167,75 \text{ W}$ dans le cas du ^1H (ou $2,8 \mu\text{s}$ pour $127,53 \text{ W}$ dans le cas du ^{19}F) et la durée de la période de préparation à 5 s pour s'assurer de la bonne relaxation de tous les spins entre deux scans.

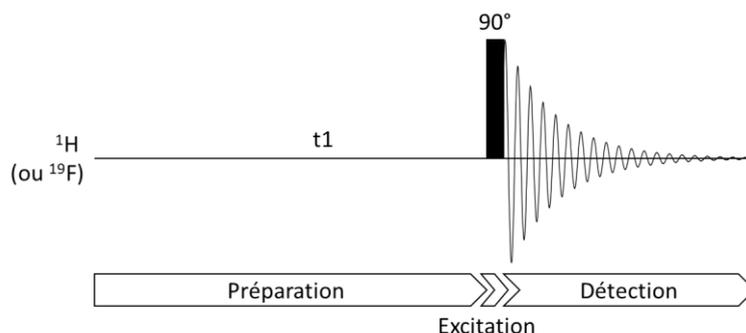


Figure 2.19 : Séquence RMN 1D ^1H (ou ^{19}F) « onepulse »

L'intégration des signaux a été obtenue après la déconvolution des signaux des spectres à l'aide du logiciel DmFit [160].

2.5.9.2.3. Etude de la mobilité moléculaire

Depuis quelques années, la spectroscopie RMN du ^{13}C haute résolution dans les solides (qui fait appel aux méthodes de la polarisation croisée, du découplage dipolaire des protons et de la rotation rapide de l'échantillon à l'angle magique) s'est révélée être une technique puissante d'identification des mouvements moléculaires dans les composés organiques. En effet, cette technique (qui conduit à l'obtention de spectres bien résolus, présentant une raie par atome de carbone magnétiquement inéquivalent) permet de suivre le comportement individuel de chacun des groupements chimiques portés par la molécule grâce à sa sélectivité. De plus, les paramètres spectraux sensibles aux mouvements moléculaires sont nombreux en spectroscopie RMN en phase solide. Parmi ces paramètres, les temps de relaxation sont susceptibles d'apporter des renseignements sur la dynamique locale.

Il existe 3 phénomènes de relaxation pour décrire le retour à l'équilibre de l'aimantation d'un spin en spectroscopie RMN en phase solide [161,162] :

- la relaxation longitudinale (ou relaxation spin-réseau), représentée par le temps de relaxation T_1 , permet de décrire l'évolution exponentielle du retour de l'aimantation à son état d'équilibre selon l'axe z (M_z , aimantation longitudinale) ; le temps de relaxation T_1 est sensible aux mouvements de fréquence proche de la fréquence de Larmor du noyau étudié – d'une dizaine de MHz à quelques centaines de MHz ;
- la relaxation longitudinale dans le repère tournant, représentée par le temps de relaxation $T_{1\rho}$, décrit la disparition exponentielle de l'aimantation lorsqu'un champ magnétique de spin-lock est appliqué à la fréquence du noyau ; le temps de relaxation $T_{1\rho}$ est sensible aux mouvements moléculaires dont la fréquence est similaire à celle du spin-lock – de l'ordre d'une dizaine kHz à quelques dizaines de kHz ;
- la relaxation transversale (ou relaxation spin-spin), représentée par le temps de relaxation T_2 , décrit la disparition exponentielle de l'aimantation dans le plan de la détection (M_{xy} , aimantation transversale) lorsque l'aimantation globale retourne à son état d'équilibre ; le temps de relaxation T_2 est sensible aux mouvements de faible fréquence – de l'ordre de la fréquence d'excitation équivalente à une centaine de kHz.

En général, dans les polymères semi-cristallins, les temps de relaxation T_1 et $T_{1\rho}$ des noyaux des chaînes de la phase amorphe sont plus faibles que ceux de la phase cristalline [163]. Il est alors possible d'utiliser cette différence d'échelle temporelle pour isoler ou identifier les signaux correspondant aux noyaux dans l'une ou l'autre de ces deux phases.

2.5.9.2.3.1 Expérience de polarisation croisée avec filtre en τ_{SL}

Dans l'expérience de polarisation croisée, la vitesse de montée de polarisation des carbones en fonction du temps de spin-lock dépend de la force de l'interaction dipolaire carbone-hydrogène. Les atomes de carbone de la phase rigide (ou cristalline) polarisent donc plus rapidement que ceux de la phase mobile (ou amorphe) (**Figure 2.18**), car l'interaction dipolaire n'est pas moyennée par le

mouvement des chaînes. Il est donc possible d'observer les signaux des atomes de carbone présents dans la chaîne de polymère de la phase rigide (ou cristalline) en utilisant l'expérience de polarisation croisée avec un faible temps de contact (τ_{SL}) (**Figure 2.20**).

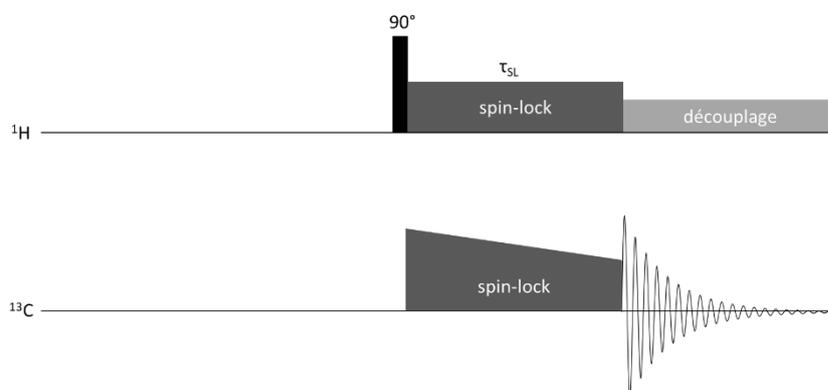


Figure 2.20 : Séquence RMN 1H - ^{13}C CP

2.5.9.2.3.2 Expérience de polarisation croisée avec filtre en $T_1(^{13}C)$

L'utilisation de l'expérience de polarisation croisée avec filtre en $T_1(^{13}C)$ (séquence CPXT1 en **Figure 2.21**) avec un temps de contact fixe (τ_{SL}) et une période de relaxation τ comprise entre les temps de relaxation du noyau du carbone de la phase mobile et de la phase rigide ($T_1(^{13}C)_{mobile} < \tau < T_1(^{13}C)_{rigide}$). Il est possible d'observer sur le spectre ^{13}C uniquement les signaux caractéristiques de la phase cristalline.

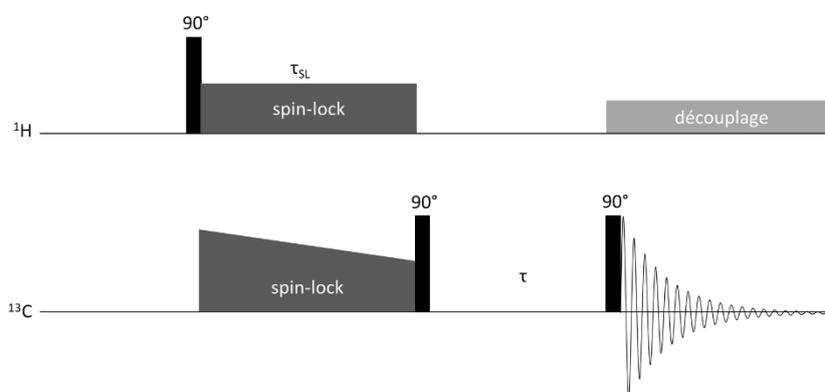


Figure 2.21 : Séquence d'inversion-récupération par polarisation croisée (1H - ^{13}C CPXT1)

2.5.9.2.3.3 Expérience 1D « onepulse » avec filtre en $T_{1\rho}$

Un spectre RMN ^{19}F avec seulement les signaux de la phase cristalline peut être obtenu à l'aide de la séquence d'impulsions 1D « onepulse » avec un filtre en $T_{1\rho}$ appliqué à l'aide d'un train d'impulsions spin-lock (**Figure 2.22**) [164]. Dans cette séquence, une impulsion 90° selon l'axe y est d'abord appliquée pour faire basculer l'aimantation longitudinale selon l'axe x (axe de la détection), puis un champ RF intense de spin-lock (≈ 30 kHz) est appliqué selon l'axe x pour bloquer l'aimantation dans l'alignement de ce champ RF. L'évolution des aimantations pendant la période de spin-lock ne dépend alors que de leur relaxation le long de l'axe de spin-lock ($T_{1\rho}$). Dans ces conditions, une détection, après une durée de spin-lock (τ_{SL}) comprise entre les temps de relaxation des atomes de fluor de la phase mobile (ou amorphe) et de la phase rigide (ou cristalline) ($T_{1\rho}(^{19}F)_{mobile} < \tau_{SL} <$

$T_{1p}(^{19}\text{F})_{\text{rigide}}$, permettra d'obtenir un spectre où seuls les signaux associés aux atomes de fluor des chaînes de la phase rigide (ou cristalline) seront détectés.

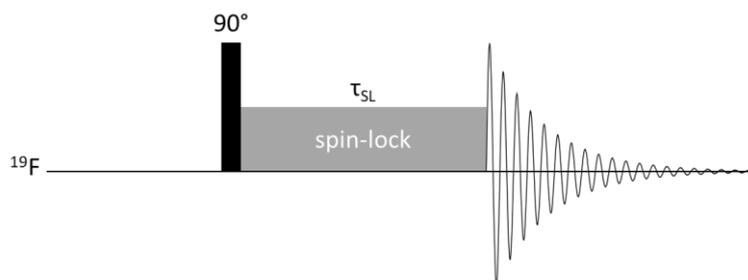


Figure 2.22 : Séquence RMN 1D ^{19}F « onepulse » avec filtre T_{1p}

2.5.9.2.3.4 Expérience ^1H « solidecho »

Grâce à l'expérience RMN ^1H « solidecho » (**Figure 2.23**) en mode statique, il est possible d'évaluer les temps de relaxation transversale pour les protons ($T_2(^1\text{H})$) présents dans différentes phases du polymère semi-cristallin, et de déterminer les proportions de ces phases associées. L'impulsion 90° est fixée pour une durée suffisante pour irradier la totalité de la gamme de fréquence du proton (≈ 80 kHz en mode statique). Le délai de l'écho (t_{se}) est compris entre $10 \mu\text{s}$ et $50 \mu\text{s}$. Le délai τ qui suit l'impulsion 90°_y de refocalisation doit être suffisamment court pour pouvoir observer le sommet de l'écho, tout en incluant le temps mort de la sonde où aucun signal n'est enregistré ($\approx 12 \mu\text{s}$ dans notre cas) [161].

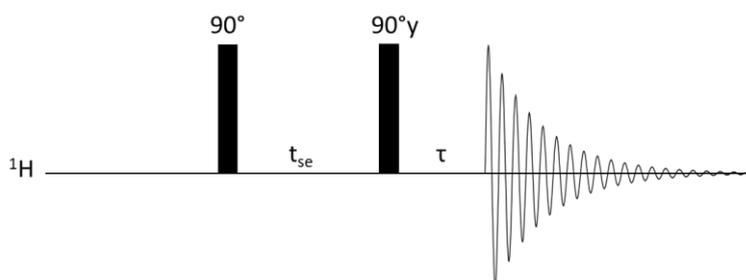


Figure 2.23 : Séquence RMN 1D ^1H « solidecho »

Pendant l'acquisition, la correction de la phase doit être optimisée afin d'annuler la partie imaginaire. Une fois l'expérience enregistrée, le signal de précession libre (FID) est extrait, la courbe de magnitude en fonction du temps ($M_t = f(t)$) peut être tracée et une simulation utilisant une combinaison linéaire d'une fonction gaussienne, d'une fonction exponentielle étirée et d'une fonction exponentielle correspondant à l'équation (2.13) est appliquée [165]. La fonction gaussienne permet de simuler le domaine rigide (phase cristalline) du polymère, la fonction exponentielle permet de simuler la phase amorphe libre présente dans le polymère, et la fonction exponentielle étirée permet d'impliquer le domaine amorphe contraint du polymère.

$$M_t = A \times e^{-0,5 \times (t/T_{2s})^2} + (1 - A - B) \times e^{-(t/T_{2i})^\alpha} + B \times e^{-(t/T_{2i})} \quad (2.13)$$

avec le coefficient A correspondant au pourcentage de protons dans la phase rigide (ou cristalline), le coefficient B correspondant au pourcentage de protons dans la phase mobile (ou amorphe) et la valeur $(1-A-B)$ correspondant au pourcentage de protons dans la phase mobile contrainte ; T_{2s} , T_{2i} ou T_{2i} (en

ms) correspondants au T_2 de la phase rigide, mobile ou mobile contrainte, respectivement ; et α correspondant à l'exposant d'étirement de la fonction exponentielle étirée [131,166].

Il est alors possible de déterminer les différentes proportions des protons de chaque phase :

- les protons dans la phase amorphe (^1H am. libres) au T_2 long ;
- les protons dans la phase mobile contrainte (^1H am. contraints) au T_2 intermédiaire ;
- et les protons de la phase cristalline (^1H rigides) au T_2 court.

2.5.9.2.4. Préparation de l'échantillon

Une masse de produit (30 à 50 mg) est broyée manuellement dans un mortier pour obtenir une poudre la plus fine possible. Le rotor de 4 mm (ou 3,2 mm lors des premières expériences) de diamètre est ensuite rempli au fur et à mesure, en tassant bien entre chaque ajout de produit pour compresser et homogénéiser la matière et éviter une éventuelle déviation du rotor une fois qu'il sera en rotation dans le spectromètre. Le rotor est fermé par un bouchon en Kel-F[®] (gamme de température : 263 à 343 K).

Les expériences de RMN à l'état solide ont été effectuées sur un spectromètre Bruker NEO 600 MHz équipé d'une sonde solide CP-MAS 4 mm (vitesse de rotation maximale de 15 kHz) ou CP-MAS 3,2 mm (vitesse de rotation maximale de 24 kHz). Pour la sonde CP-MAS 4 mm, la limite maximale de température d'analyse a été fixée en tenant compte de la $T_{g, \text{RMN}}$ du bouchon en Kel-F (343 K en mode statique et 323 K en rotation de l'échantillon à 15 kHz puisque pour ces paramètres la température ressentie par l'échantillon est de 339 K). Les paramètres d'acquisition et de traitement utilisés pour chaque expérience RMN à l'état solide sont résumés en **Annexe 2.2**.

Chapitre 3. Sulfonation du PVDF

Dans ce troisième chapitre, nous allons aborder les résultats obtenus pour la sulfonation du PVDF par l'acide chlorosulfonique (ClSO_3H) (**Schéma 3.1**). Nous verrons dans un premier temps l'influence des différents paramètres de sulfonation (concentration de ClSO_3H), durée, température, forme initiale du PVDF) sur les propriétés physico-chimiques des produits sulfonés. Puis la caractérisation structurale par RMN en solution et à l'état solide du PVDF (Kynar® HSV900 PWD) et des PVDF sulfonés sera évoquée.

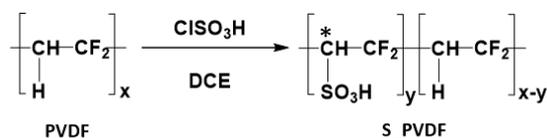


Schéma 3.1 : Sulfonation du PVDF par ClSO_3H dans le DCE pour obtenir le PVDF sulfoné (S_PVDF)

3.1. Influence des conditions de sulfonation sur les propriétés physico-chimiques des PVDF sulfonés

Etant donné que notre objectif est de sulfoner le PVDF pour pouvoir par la suite identifier les nouveaux signaux obtenus en spectroscopie RMN, nous avons dans un premier temps étudié différentes conditions pour pouvoir obtenir des degrés de sulfonation satisfaisants.

Pour déterminer l'influence des conditions de sulfonation sur le degré de sulfonation des PVDF sulfonés (S_PVDF) et leurs propriétés physico-chimiques, plusieurs paramètres ont été étudiés, tels que la forme initiale du PVDF utilisé (en poudre ou en film), la concentration de ClSO_3H introduite (50%vol., 75%vol. ou 100%vol. dans le DCE), la température de réaction (40°C ou 60°C), ou encore la durée de la réaction (3 h, 5 h, 16 h ou 24 h) (**Tableau 3.1**).

Tableau 3.1 : Conditions utilisées pour la sulfonation du PVDF

Produit	Forme initiale du PVDF	%vol. $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{DCE}$	T (°C)	Durée (h)
S-3h_PVDF	Poudre	100/0	40	3
S-5h_PVDF				5
S-16h_PVDF				16
S-24h_PVDF				24
S-5h-60°C_PVDF			60	5
S-2h-40°C_PVDF film	Film	100/0	40	2
S-5h-40°C_PVDF film				5
S-5h-60°C-100%vol. ClSO_3H _PVDF film		100/0	60	5
S-75%vol. ClSO_3H _PVDF film		75/25		
S-50%vol. ClSO_3H _PVDF film		50/50		

3.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Sur le spectre IRTF du PVDF (**Figure 3.1.a**), nous retrouvons les bandes d'élongation des liaisons C-H (ν_{C-H}) dans la chaîne polymère à 3027 et 2986 cm^{-1} . Les bandes de déformation de ces liaisons C-H (δ_{C-H}) sont situées en-dessous de 1450 cm^{-1} avec les principales à 1402, 1179, 1067 et 872 cm^{-1} [167–169]. Mais étant donné que le PVDF comprend plusieurs phases cristallines, plusieurs bandes caractéristiques de ces phases sont visibles sur le spectre IRTF. En effet, la phase cristalline α (TGTG' avec T correspondant à la conformation trans et G correspondant à la conformation gauche, **Figure 3.1.b**) majoritairement présente possède des bandes de déformation à 1428, 1383, 977 (déformation C-H hors du plan), 796 (rotation plane des CH_2), 763 et 613 (déformation CF_2) et 531 cm^{-1} (déformation CF_2). Nous retrouvons également certaines bandes de déformation à 1280 (déformation C-F hors du plan) et 841 cm^{-1} (rotation plane des CH_2) concernant la phase cristalline β (TTT).

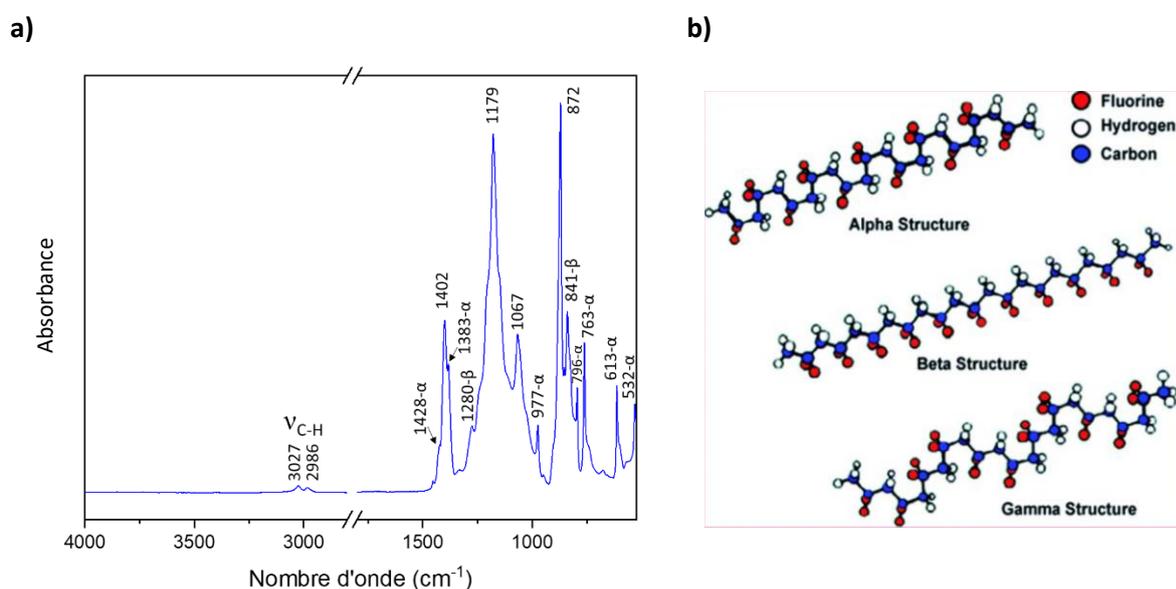


Figure 3.1 : a) Spectre IRTF du PVDF et b) représentation des 3 phases cristallines principales dans le PVDF [170]

Les spectres obtenus par analyse en IRTF des produits de S_PVDF sont représentés en **Figure 3.2**. La sulfonation fait apparaître un épaulement du signal vers 1030 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons S=O des groupements SO_3H [84,148,171], ce qui traduit la présence de ces groupements sur la chaîne polymère. Cependant, la bande de vibration d'élongation de la liaison O-H du SO_3H n'est visible vers 3400 cm^{-1} que pour un seul des produits sulfonés (S-24h_PVDF), suggérant que les groupements SO_3H sont de plus en plus présents lorsque la sulfonation dure plus longtemps.

Nous avons également observé l'apparition de signaux à 1729 cm^{-1} et 1647 cm^{-1} correspondant, respectivement, aux vibrations d'élongation des liaisons carbonyle ($\nu_{C=O}$) et éthylène ($\nu_{C=C}$). Ces fonctions ont déjà été observées dans de précédentes études, et sont assimilées à des enchainements issus de réactions secondaires [73,102].

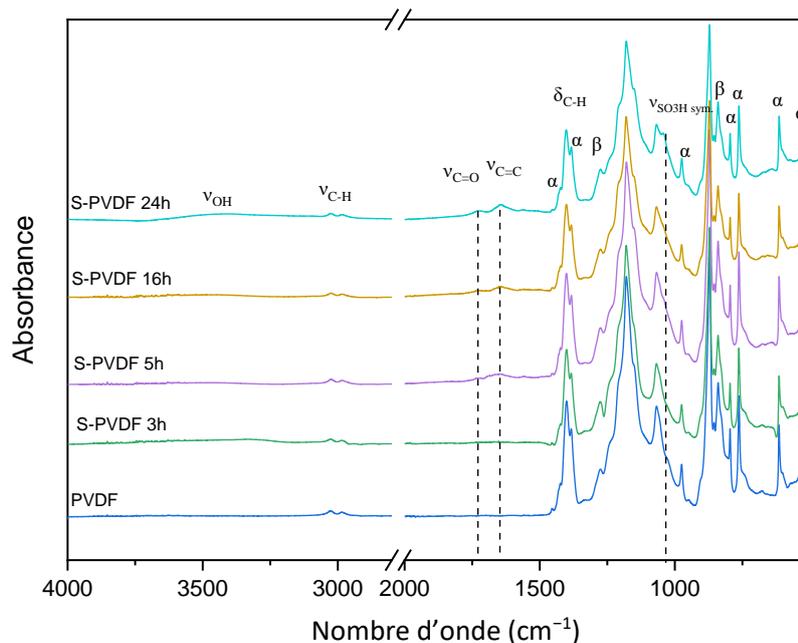


Figure 3.2 : Spectres IRTF des produits S_PVDF sulfonés à 40°C et avec 100%vol. ClSO₃H en fonction de la durée de sulfonation (3 h, 5 h, 16 h et 24 h)

3.1.2. Chromatographie d'exclusion stérique

Nous avons pu déterminer la masse molaire moyenne en nombre (M_n) environ égale à 483 000 g.mol⁻¹ pour notre gamme de PVDF. Les résultats en CES ont montré une diminution des masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_w) au fur et à mesure de la sulfonation (**Tableau 3.2**).

Tableau 3.2 : Masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) et dispersité des masses molaires (\mathfrak{D}) déterminés par CES

Produit	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	\mathfrak{D}
PVDF	482724	767832	1,6
S-3h_PVDF	223231	634835	2,8
S-16h_PVDF	103858	224118	2,2
S-24h_PVDF	55900	84460	1,5

La dispersité des masses molaires (\mathfrak{D}) augmente légèrement de 1,6 pour le PVDF non traité, à 2,8 après 3 h de sulfonation, ce qui indique une hétérogénéité dans les longueurs des chaînes de polymère. Puis \mathfrak{D} diminue pour atteindre 1,5 au bout de 24 h de sulfonation, ce qui traduit une coupure plus prononcée des chaînes et donc une homogénéisation de la longueur de chaînes. Ainsi, cette analyse nous renseigne sur la potentielle dégradation du PVDF lors de sa sulfonation en conditions super acide.

3.1.3. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire (AE) nous a permis de déterminer des pourcentages massiques des éléments (C, H, N et S) dans le polymère initial (PVDF) et les produits sulfonés (S_PVDF). Ainsi, il est possible de quantifier le DS_{AE} (en %) (équation (2.7)) [100,172]. La masse molaire moyenne en nombre du PVDF ($482\,724\text{ g.mol}^{-1}$) obtenue par CES (Tableau 3.2) nous a permis de calculer un degré de polymérisation (DP_n) (équation (2.5)) de notre échantillon de PVDF, égal à 7500. Puis, le nombre de soufre dans chacun des S_PVDF et leur DS_{AE} associé ont pu être calculés à l'aide des équations (2.6) et (2.7). Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Résultats obtenus par AE des produits de PVDF sulfonés

Produit	C (%m.)	H (%m.)	N (%m.)	S (%m.)	Nombre de soufre	DS_{AE} (%)
PVDF	39,8	3,3	1,8	0,0	0	0,0
S-3h_PVDF	35,9	3,0	0,0	0,0	0	0,0
S-5h_PVDF	39,3	2,9	0,0	1,4	208	2,8
S-16h_PVDF	36,3	3,0	0,0	2,6	388	5,2
S-24h_PVDF	36,0	2,9	0,0	3,4	511	6,8
S-5h-60°C_PVDF	35,6	2,9	0,0	2,1	314	4,2
S-2h-40°C_PVDF film	38,7	2,8	0,0	3,6	545	7,3
S-5h-40°C_PVDF film	33,7	3,1	1,3	6,4	964	12,9
S-5h-60°C-100%vol. ClSO ₃ H_PVDF film	31,3	2,5	0,0	4,9	723	9,6
S-75%vol. ClSO ₃ H_PVDF film	35,6	2,5	0,0	1,7	253	3,4
S-50%vol. ClSO ₃ H_PVDF film	36,3	2,5	0,0	1,4	216	2,8

Les analyses élémentaires des produits de PVDF sulfonés ont permis de déterminer un degré de sulfonation compris entre 2,8% et 12,9%. Lorsque la sulfonation est prolongée de 3 h jusque 24 h, le DS_{AE} passe de 0% à 6,8%. La température a également un impact sur la sulfonation du PVDF puisque le DS_{AE} obtenu augmente légèrement de 2,8% à 4,2% lorsque nous augmentons la température de 40°C à 60°C, dans le cas du PVDF sous forme de poudre. Cependant, il est préférable de sulfoner le PVDF à 40°C pour éviter la dégradation du polymère.

Le DS_{AE} diminue de 9,6% (S-5h-60°C-100%vol. ClSO₃H_PVDF film) à 3,4% et 2,8% en utilisant des proportions de ClSO₃H moins importantes (75%vol. et 50%vol. ClSO₃H dans le DCE, respectivement). Cependant, malgré un meilleur DS_{AE} obtenu pour les produits sulfonés sous forme de film, ceux-ci étaient en morceaux à la fin du lavage, excepté pour S-2h 40°C_PVDF film qui reste tout de même fragile, probablement à cause des conditions de sulfonation extrême et d'une épaisseur trop fine (30 µm).

L'analyse élémentaire nous permet d'estimer globalement le pourcentage de SO₃H compris dans nos produits, mais le DS_{AE} obtenu peut donc s'avérer surestimé car il prend aussi en compte le reste d'acide resté piégé entre les chaînes macromoléculaires malgré les nombreux lavages.

3.1.4. Analyse thermogravimétrique

Dans un premier temps, la stabilité thermique du PVDF sous atmosphère inerte a été analysée par ATG. Le PVDF possède une très bonne stabilité thermique puisqu'il commence seulement à se dégrader aux alentours de 437°C (T_{deg} à 5% de perte massique) (**Figure 3.3.a**). La majorité de sa dégradation se produit vers 467°C (soit à 36% de perte massique) entraînant la formation des produits dégradés volatiles, toxiques et corrosifs comme le fluorure d'hydrogène (HF), des oxydes de carbones (monoxyde de carbone $CO_{(g)}$ avant 500°C et dioxyde de carbone $CO_{2(g)}$ après 500°C) et d'autres composés organiques. À 800°C, nous pouvons constater qu'il ne reste qu'environ 11% de la masse initiale du PVDF.

Pour certains produits, nous avons observé une légère augmentation du pourcentage massique ($\approx 1\%$ m.) au début du chauffage, cela est expliqué par le fait qu'il peut parfois y avoir des vapeurs de produits qui se recondensent au fur et à mesure de la chauffe.

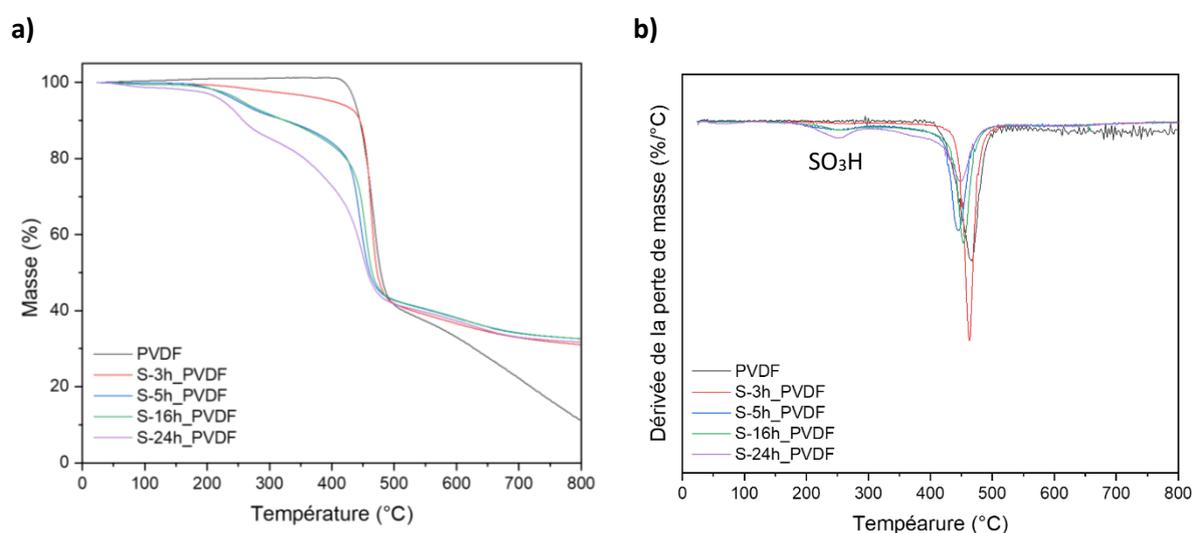


Figure 3.3 : a) Thermogrammes ATG des produits S_PVDF obtenus en fonction de la durée de sulfonation et b) DTG

L'ATG nous renseigne sur le greffage des groupements SO_3H (**Figure 3.3.a**). En effet, lorsque ces groupements SO_3H sont présents dans le polymère, la température de dégradation se retrouve diminuée et un premier départ de matière se fait aux alentours de 250°C. Puis vers 400°C, nous observons la dégradation thermique des chaînes de polymère PVDF. Après avoir procédé à la sulfonation du PVDF, nous pouvons constater que la masse restante des produits S_PVDF à 800°C est légèrement supérieure ($\approx 30\%$ m.) à celle du PVDF (11% $m.$). Cette différence de masse restante observée peut s'expliquer par la dégradation de matière sulfonée, en plus de la dégradation des chaînes de PVDF non modifiées. En effet, à cause de la présence des groupements d'acide sulfonique, des modifications au niveau de la chaîne de polymère peuvent être à l'origine de changements de morphologie du polymère. Ces modifications peuvent consolider le matériau et ainsi augmenter le pourcentage restant de produit dégradé.

Lorsque nous avons fait varier la concentration en $ClSO_3H$ (50%vol., 75%vol. et 100%vol.) au cours de la sulfonation, l'allure des thermogrammes ATG des produits S_PVDF obtenus est sensiblement similaire. Nous avons pu observer une sulfonation pour le S-50%vol. $ClSO_3H$ _PVDF film

puisque le signal de départ des groupements SO_3H est présent vers 252°C toutefois en faible proportion (DS_{ATG} 4,1%).

Détermination du DS par ATG :

Il est possible de calculer un DS (en %) à partir de la courbe dérivée de la perte massique (DTG) en fonction de la température (équation (2.8)).

Cette approche permet d'obtenir un DS prenant en compte les groupements SO_3H greffés sur le polymère, mais également les groupements SO_3H restés piégés dans la matrice polymère malgré les nombreux lavages. Cela traduit une surestimation potentielle du DS_{ATG} .

De plus, nous avons remarqué qu'il existe une différence notable du DS lorsque le produit analysé présentait encore des traces d'humidité. En effet, comme nous pouvons le voir sur la **Figure 3.4**, où nous avons analysé le même produit à deux mois d'intervalle. Dans le cas où le produit était sec, nous avons calculé un DS égal à 12,6%. Mais ce pourcentage de DS est passé à 15,9% lorsque le produit avait absorbé l'humidité de l'air. En effet, on peut avoir la présence de molécules d'eau « libres » qui s'évaporent avant 100°C , mais on a également les molécules d'eau « liées » puisque l'intensité du signal de départ des SO_3H (vers 250°C) est impactée par la présence d'humidité dans l'échantillon. Cette observation nous a permis de quantifier une erreur sur le DS_{ATG} calculé d'environ 4% lorsque le produit est encore humide.

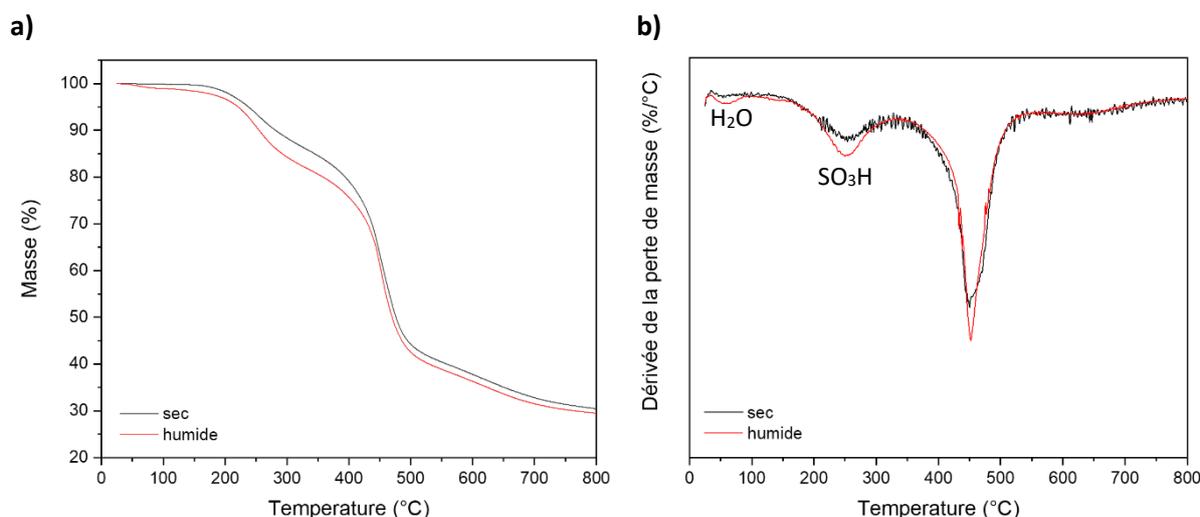


Figure 3.4 : Influence de l'humidité comprise dans l'échantillon de S-5h-60°C_PVDF **a)** sur l'allure du thermogramme ACD et **b)** sur la DTG

D'après les résultats obtenus (**Tableau 3.4, Figure 3.3.b**), nous pouvons dans un premier temps remarquer que la sulfonation ayant duré 3 h n'a pas vraiment abouti à un produit sulfoné puisqu'aucun signal n'est obtenu pour le départ de groupements SO_3H sur la DTG de ce produit (DS_{ATG} 0%) en accord avec le DS_{AE} égal à zéro. Toutefois, nous observons une légère modification par rapport au PVDF initial puisque la T_{deg} est diminuée de 35°C ce qui suggère un changement dans la microstructure du PVDF même à partir de 3 h de sulfonation.

Les produits sulfonés pendant 5 h et 16 h possèdent un DS_{ATG} similaire ($\approx 8\%$), et le produit sulfoné pendant 24 h a un DS_{ATG} de 12,3% ce qui est un résultat encourageant. Néanmoins, nous avons

précédemment remarqué que ce produit a été attaqué par le ClSO_3H puisque sa masse molaire moyenne en poids est très faible par rapport aux autres produits (**Tableau 3.2**).

Si nous comparons les produits sulfonés pendant 5 h à 40°C (S-5h_PVDF) et 60°C (S-5h-60°C_PVDF), nous pouvons remarquer que le DS_{ATG} augmente de 8,3% à 12,6%.

Le fait de sulfoner le PVDF sous forme de film a aussi tendance à augmenter le DS_{ATG} . Pour les mêmes conditions de sulfonation (5 h à 40°C et avec 100%vol. ClSO_3H) celui-ci passe de 8,3% pour le PVDF sous forme de poudre à environ 35,6% pour le PVDF sous forme de film.

Concernant l'influence de la concentration d'acide chlorosulfonique sur le DS_{ATG} , si la concentration de ClSO_3H augmente, le DS_{ATG} augmente également – de 4,1% à 6,9% et 15,9% pour 50%vol., 75%vol. et 100%vol. de ClSO_3H . Néanmoins, les films de PVDF ainsi sulfonés sont fragilisés par la sulfonation puisque nous avons obtenus des films effrités. Nous supposons que cela est dû aux conditions extrêmes de la sulfonation en milieu super acide, et les films avaient une fine épaisseur (30 μm).

Tableau 3.4 : Résultats obtenus par ATG des produits de PVDF sulfonés

Produit	$T_{\text{deg}}^{\text{a}}$ (°C)	T_{d1}^{b} (°C)	T_{d2}^{c} (°C)	% $\text{SO}_3\text{H}^{\text{d}}$ (%)	$\text{DS}_{\text{ATG}}^{\text{e}}$ (%)
PVDF	437	-	467	-	-
S-3h_PVDF	402	-	463	0,00	0,0
S-5h_PVDF	251	257	445	9,51	8,3
S-16h_PVDF	257*	251	453	9,19*	8,0*
S-24h_PVDF	226*	250	448	13,37*	12,3*
S-5h-60°C_PVDF (sec)	238	254	450	13,78	12,6
S-5h-60°C_PVDF	220*			16,78*	15,9*
S-2h_PVDF film	229*	252	464	15,91*	14,9*
S-5h_PVDF film	195*	235	365	31,07*	35,6*
S-75%vol. ClSO_3H _PVDF film	250*	276	470	8,08*	6,9*
S-50%vol. ClSO_3H _PVDF film	277*	252	476	4,92*	4,1*

* produits humides, T_{deg} sous-estimée, DS_{ATG} surestimé

^a T_{deg} : température de dégradation mesurée à 5% de perte massique (95% m .)

^b T_{d1} : température de décomposition des groupements SO_3H correspondant au sommet du signal sur le thermogramme DTG

^c T_{d2} : température de décomposition de la chaîne de polymère PVDF correspondant au sommet du signal sur le thermogramme DTG

^d % SO_3H : pourcentage de perte massique correspondant au départ de SO_3H

^e DS : degré de sulfonation calculé à partir du % SO_3H

3.1.5. Analyse calorimétrie différentielle à balayage

La température de transition vitreuse T_g pour le PVDF sous forme de poudre et sous forme de film a été déterminée à -43°C (**Tableau 3.5**), avec une capacité calorifique (C_p) égale à 0,08 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$

et $0,04 \text{ J.g}^{-1}.\text{C}^{-1}$, respectivement. Le taux de cristallinité du PVDF, obtenu à partir du signal endothermique de fusion (X_c) est estimé entre 49-51% en accord avec les données commerciales.

Lors du premier chauffage (**Figure 3.5.a**), la température de fusion du PVDF est mesurée vers 164°C , avec une forme cristalline minoritaire qui fond plutôt vers 98°C ($\approx 1\%$ de toute la fusion), ce qui laisserait supposer la présence dans le PVDF soit de cristaux plus petits ou alors d'une phase cristalline moins bien organisée donc plus facile à fondre (éventuellement la phase γ (T_3GT_3G') (**Figure 3.1.b**)). Ces cristaux recristallisent pour la majorité à 128°C et à 62°C pour une plus faible proportion ($\approx 3\%$ de la totalité de la cristallisation). Nous pouvons remarquer que le pic endothermique de fusion à 98°C a disparu lors du 2^e chauffage (**Figure 3.5.b**). En effet, après la complète fusion du polymère et une réorganisation des chaînes lors du refroidissement, les cristaux responsables de cette T_f ne se sont pas reformés, ce qui signifie donc qu'ils étaient présents à cause de l'histoire thermique de l'échantillon commercial de PVDF.

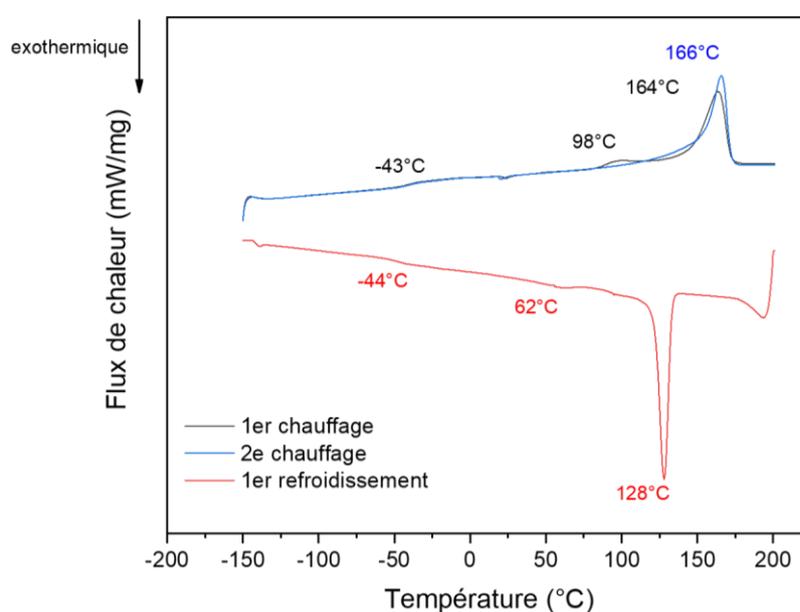


Figure 3.5 : Thermogrammes ACD du PVDF

Tableau 3.5 : Résultats par ACD des produits sulfonés (S_{PVDF})

Produit	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	X_c (%)
PVDF	-43	128	166	51
PVDF film	-43	134	165	49
S-3h_PVDF	-40	130	162	48
S-5h_PVDF	-40	132	161	56
S-16h_PVDF	-42	130	161	55
S-24h_PVDF	-43	129	162	48
S-50%vol. ClSO_3H _PVDF film	-	129	163	53
S-75%vol ClSO_3H _PVDF film	-	121	161	42
S-100%vol. ClSO_3H _PVDF film	-	131	159	37

Pour nos produits sulfonés sous forme de poudre, la T_g n'a pas vraiment évolué en fonction de la sulfonation puisque la valeur reste aux alentours de -40°C à -43°C pour les produits sulfonés de 3 h à 24 h. Nous remarquons également que la T_f a diminué entre le PVDF (166°C) et les produits sulfonés (161 - 162°C). Le pic endothermique de fusion devient plus fin mais plus intense jusque 5 h de sulfonation (X_c 56%) puis il diminue et s'élargit après 24 h de sulfonation (X_c 48%). Nous pouvons aussi remarquer que la T_c n'a pas vraiment été modifiée par la sulfonation (129 - 132°C). Cela nous laisse alors supposer que les cristaux présents dans le polymère sont plutôt de même nature qu'avant la sulfonation, ce qui suggère que dans nos conditions, la sulfonation a lieu essentiellement dans la phase amorphe.

Il a été suggéré dans la littérature que le greffage de groupements SO_3H a un impact sur les températures de transition vitreuse (T_g), de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) puisqu'en étant greffés aux chaînes de polymères, ceux-ci vont dans un premier temps venir écarter les chaînes et donc les températures caractéristiques se voient diminuées [84]. Mais au-delà d'un certain taux de sulfonation, les groupements SO_3H sont susceptibles de se lier entre eux soit par des liaisons hydrogène, soit par des nœuds de réticulation de type sulfone ($\text{R}_1\text{-SO}_2\text{-R}_2$) [84,85] ce qui aura pour conséquence d'augmenter les propriétés thermiques (T_g , T_c , T_f) du matériau sulfoné. Pour éviter la dégradation *via* la formation de sulfone dans le polymère, la température de réaction maximale doit être contrôlée [44].

D'autres travaux ont montré une augmentation de la T_g lorsque le degré de sulfonation augmente car l'introduction, entre les chaînes, de ces groupements plutôt volumineux doit induire une diminution de la mobilité des chaînes [172]. De même, l'augmentation du nombre de groupements SO_3H doit favoriser les interactions électrostatiques de type liaisons hydrogène entre ces groupements SO_3H , pouvant être à l'origine d'un ralentissement de la mobilité des chaînes et donc à une augmentation de la T_g .

L'équipe de Das *et al.* a remarqué qu'un copolymère de PVDF-*co*-HFP devenait plutôt de nature amorphe avec un taux de cristallinité (déterminé par XRD) qui diminuait lorsque le DS augmentait : X_c de 49,7% pour le PVDF, puis 34,4% pour S-7h_PVDF (DS 31%), jusque 27,1% pour S-11h_PVDF (DS 10%) [84]. La T_f diminue de 163°C (PVDF) jusqu'à environ 155°C pour le produit sulfoné 7 h (DS 31%), puis la T_f réaugmente jusque 195°C pour le produit sulfoné 11 h (DS 10%) dû à la formation de réticulation sulfone.

Concernant nos produits de S-PVDF sous forme de film, une évolution de la cristallinité similaire à celle observée par Das *et al.* En effet, pendant une période inférieure à 7 h : la T_f diminue de 163°C pour une concentration en ClSO_3H de 50%vol. jusque 159°C pour une concentration de 100%vol ; et le X_c diminue également de 53% à 37% pour 50%vol. à 100%vol. de ClSO_3H , respectivement.

3.1.6. Capacité d'échange ionique

La capacité d'échange ionique (CEI) de certains produits a pu être obtenue par la méthode de titration par retour. Grâce à cette analyse (équation (2.1)) nous avons pu calculer des valeurs de CEI plutôt faibles pour nos produits de PVDF sulfonés (Tableau 3.6). Cependant, cette valeur augmente au fur et à mesure que la durée de la sulfonation augmente (S-16h_PVDF à $3,13 \cdot 10^{-1}$ méq.g $^{-1}$, puis S-24h_PVDF à $6,42 \cdot 10^{-1}$ méq.g $^{-1}$), ou lorsque la concentration en ClSO_3H dans DCE est augmentée (de

50%vol. à 100%vol., la CEI passe de $3,79.10^{-1}$ à $8,76.10^{-1}$ méq.g⁻¹). Cette évolution est plutôt positive, et ces valeurs se rapprochent de celles généralement obtenues dans le cas du Nafion® (entre 0,67 et 1,25 méq.g⁻¹ [39]).

En supposant qu'il n'y ait qu'un seul des deux protons mobiles du PVDF qui soit substitué par SO₃H, nous avons également pu calculer le DS_{CEI} (équation (2.4)) pour certains de nos produits sulfonés. Cela nous permet de pouvoir étudier l'évolution de ce DS_{CEI} en fonction des conditions de sulfonation appliquées.

Tableau 3.6 : Résultats obtenus par CEI pour les S_PVDF

Produit	CEI (méq.g ⁻¹)	DS _{CEI} (%)
S-16h_PVDF	$3,13.10^{-1}$	2,1
S-24h_PVDF	$6,42.10^{-1}$	4,0
S-50%vol. ClSO ₃ H_PVDF film	$3,79.10^{-1}$	2,5
S-75%vol. ClSO ₃ H_PVDF film	$7,19.10^{-1}$	4,9
S-100%vol. ClSO ₃ H_PVDF film	$8,76.10^{-1}$	6,0

3.2. Spectroscopie RMN en solution

L'étude de la microstructure du PVDF a été examinée par de nombreux travaux depuis des années [79,116–119,126]. Afin d'identifier au mieux les signaux dus à la sulfonation, nous avons étudié au préalable la microstructure d'un échantillon de PVDF commercial, fourni par la société Arkema. Cette étude a été menée par RMN {¹H, ¹³C, ¹⁹F} multinoyaux à haut champ magnétique (500 MHz et 600 MHz).

3.2.1. Caractérisation structurale du PVDF

Par convention, une écriture abrégée des différents groupements CF₂ (représentant la tête du monomère de fluorure de vinylidène (VDF)) et CH₂ (représentant la queue du monomère VDF) du PVDF a été mise en place dans la littérature afin de simplifier l'attribution des nombreux signaux présents sur les spectres RMN 1D ¹H, ¹³C et ¹⁹F. Cette écriture se base sur le nombre d'atomes de fluor portés par un atome de carbone. Ainsi, CH₂ et CF₂ sont représentés par 0 et 2, respectivement.

3.2.1.1. Attribution des signaux sur le spectre ¹H

Dans un premier temps, nous avons enregistré le spectre RMN 1D ¹H du PVDF (**Figure 3.6**). Les nombreuses études de ce polymère par RMN {¹H, ¹³C, ¹⁹F} en solution [123,132,133], ainsi que l'acquisition d'expériences RMN 2D supplémentaires (¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹⁹F HeteroCOSY et ¹H-¹³C HMB) nous ont permis d'attribuer la majorité des signaux présents dans notre échantillon.

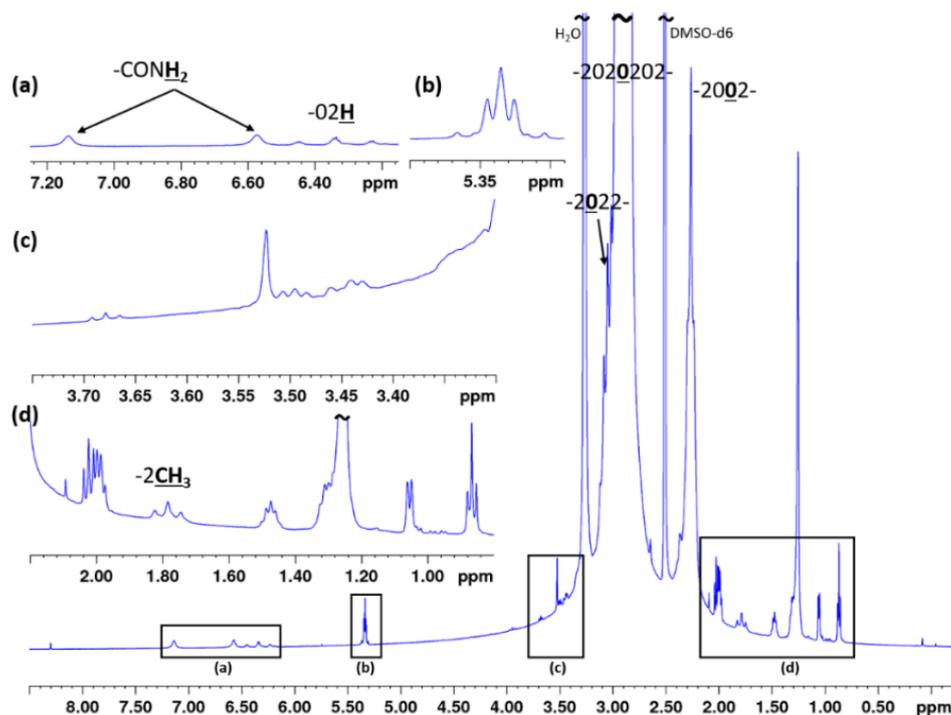


Figure 3.6 : Spectre RMN 1D ^1H (500,13 MHz, DMSO-d_6 , 323 K) d'un échantillon de PVDF avec les agrandissements des zones (a) 6,25-7,25 ppm ; (b) signal à 5,34 ppm ; (c) 3,3-4,0 ppm ; (d) 0,8-2,2 ppm. Les signaux les plus intenses sont volontairement tronqués (représentés par ~) afin de mettre en évidence les défauts ou fins de chaînes, de plus faible intensité, présents dans le polymère

Les protons des enchainements réguliers (-02020-) dans la chaîne principale du PVDF résonnent à 2,89 ppm. Nous avons détecté la présence de retournements queue-queue (-2002-) dans notre échantillon, puisque ces protons moins déblindés résonnent à 2,26 ppm. Les retournements tête-tête (-2022-) sont aussi présents. En effet, les protons situés en α de ces retournements sont plus déblindés dû à la présence supplémentaire d'atomes de fluor voisins [118], et résonnent donc vers 3,05 ppm.

Nous avons relevé la présence des fins de chaînes caractéristiques du PVDF grâce aux signaux à 1,78 ppm et 6,34 ppm correspondant aux terminaisons -2CH₃ (triplet, $^3J_{\text{HF}} = 20$ Hz) et -202H (triplet de multiplet, $^2J_{\text{HF}} = 55$ Hz et $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz), respectivement. Ces fins de chaînes sont toujours présentes dans le PVDF puisqu'elles sont formées lors de transferts de chaîne intramoléculaires, et sont indépendantes de l'amorceur [117] ou du solvant [119] utilisés. La terminaison -CF₂-CO-NH₂ [79] est aussi présente dans notre échantillon de PVDF puisque les signaux correspondant aux protons amide résonnent à 6,57 ppm et 7,14 ppm.

L'attribution détaillée des signaux du spectre ^1H des différentes séquences dans les chaînes du PVDF est résumée dans le **Tableau 3.7**.

En plus des signaux propres au PVDF, nous avons mis en évidence la présence aléatoire d'impuretés (**Figure 3.7**) retrouvées lors de la préparation de nos échantillons à l'aide des cartes RMN 2D ^1H - ^1H COSY (**Annexe 3.1**), ^1H { $^{19}\text{F}}$ - ^{13}C HSQC-ED (**Annexe 3.2.a et b**), ^1H - ^{13}C HMBC (**Annexe 3.2.c**) et d'expériences 1D ^1H TOCSY sélectives. L'attribution détaillée des signaux ^1H correspondant à ces impuretés est aussi rapportée en **Annexe 3.3**.

Tableau 3.7 : Attributions des déplacements chimiques des signaux des spectres ^1H et ^{13}C du PVDF

δ ^1H vs. DMSO- d_6 (ppm)	Multiplicité* et constante de couplage	δ ^{13}C vs. DMSO- d_6 (ppm)	Attribution
7,14	s	-	-CONH ₂ -
6,57	s	-	
6,34	tm $^2J_{\text{HF}} = 55$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz	-	-2O2H
3,94	t $^3J_{\text{HF}} = 14$ Hz	-	-2O-OH
3,05	m	36,9	-2O22-
2,89	m	43,5	-O2O2O-
2,26	m	28,8 et 23,2	-2O022O-
1,78	t $^3J_{\text{HF}} = 20$ Hz	17,3	-2CH ₃

*s singulet, d doublet, t triplet, q quadruplet, qt quintuplet, m massif

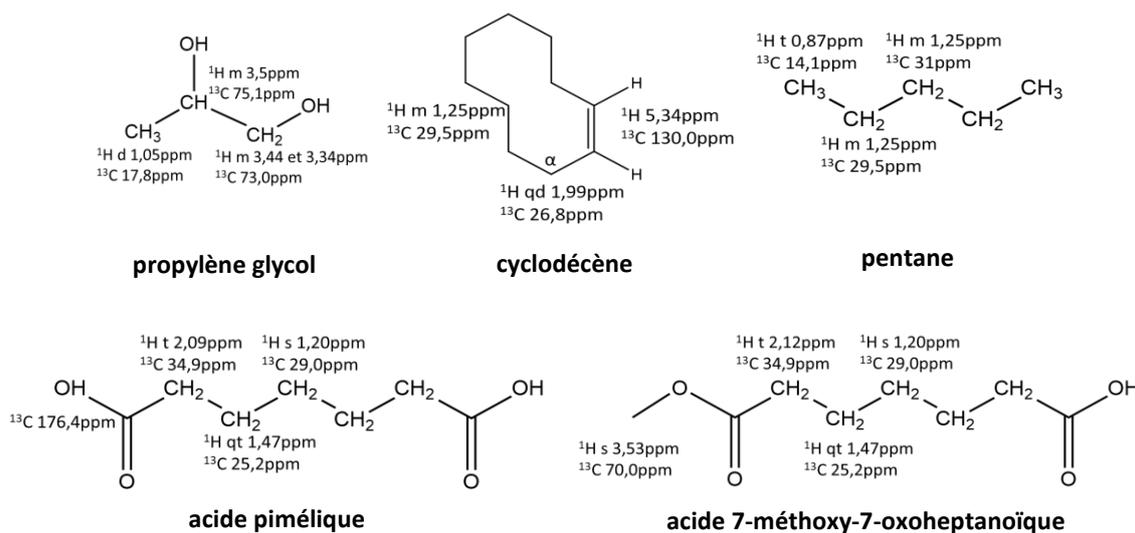


Figure 3.7: Structures et attributions ^1H ^{13}C des impuretés issues de la préparation d'échantillon RMN de PVDF (t : triplet, d : doublet, qd : quadruplet, qt : quintuplet, m : massif)

Le propylène glycol est constamment retrouvé dans le PVDF en faible proportion. Le pentane, le cyclohexène, l'acide pimélique et l'acide 7-méthoxy-7-oxoheptanoïque sont issus des bouchons en polyéthylène utilisés lors de la solubilisation des échantillons.

3.2.1.2. Attribution des signaux sur le spectre ^{13}C

Sur le spectre RMN 1D $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figure 3.8), nous avons pu distinguer deux zones de résonance pour les différents atomes de carbone du PVDF. La première zone, entre 20 ppm et 80 ppm, est attribuée aux atomes de carbone protonés ; alors que les atomes de carbone fluorés résonnent dans la deuxième zone, 110-130 ppm. Ainsi, nous avons identifié les CH₂ et CF₂ de la chaîne régulière du polymère, correspondant aux signaux à 43,5 ppm (singulet) et à 120,4 ppm (triplet, $^1J_{\text{CF}} = 246$ Hz).

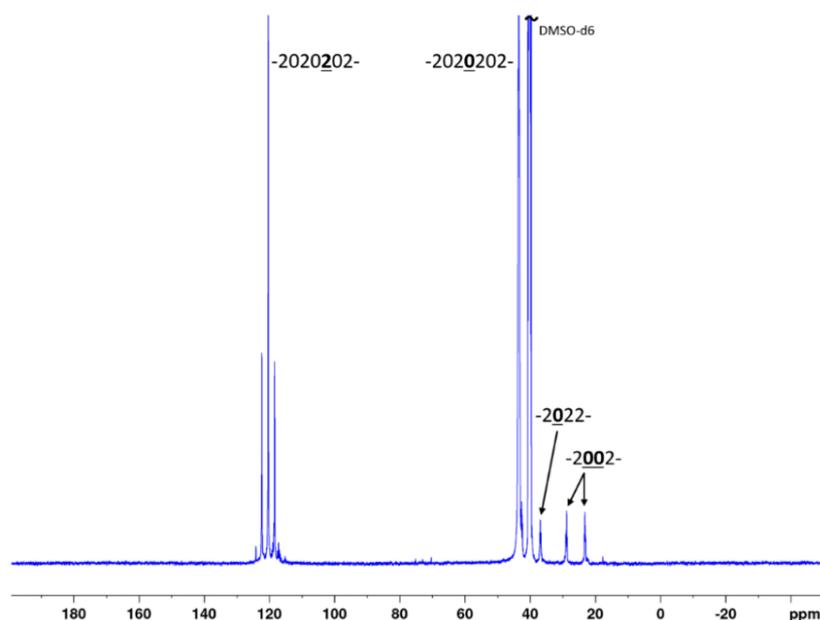


Figure 3.8 : Spectre RMN 1D $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125,76 MHz, sonde 10 mm, DMSO- d_6 , 323 K) d'un échantillon de PVDF

L'attribution des signaux du spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Tableau 3.7**) a été réalisée à l'aide de la carte RMN 2D $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ - ^{13}C HSQC-ED (**Figure 3.9**).

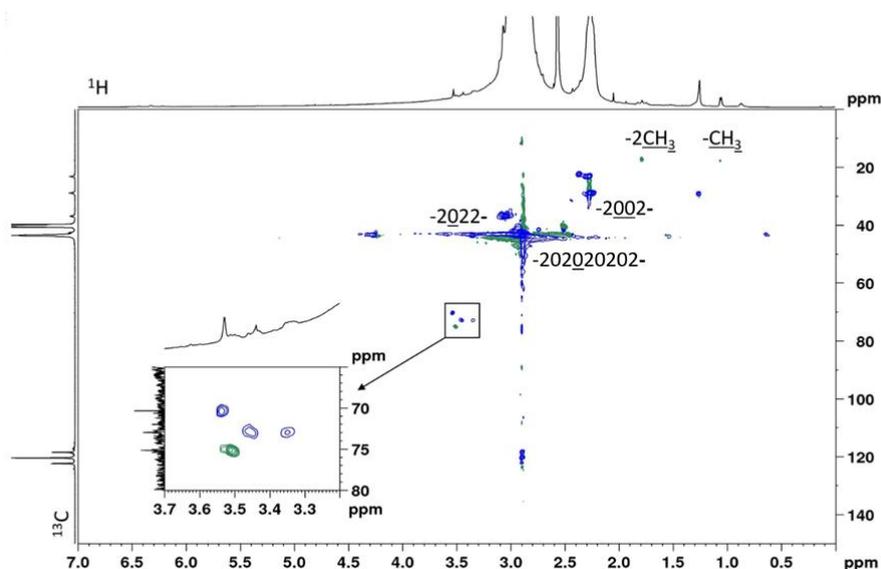


Figure 3.9 : Carte RMN 2D $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ - ^{13}C HSQC-ED (500,13 MHz, DMSO- d_6 , 10 μL D_2SO_4 , 323 K) d'un échantillon de PVDF, corrélations CH_2 en bleu et CH/CH_3 en vert

3.2.1.3. Attribution des signaux sur le spectre ^{19}F

Le spectre RMN 1D ^{19}F du PVDF (**Figure 3.10**) présente deux zones distinctes. La première zone de -90 à -95 ppm correspond aux signaux des atomes de fluor des groupements CF_2 entourés de deux

groupements CH₂ dans les enchainements réguliers (-0₂02-) ou en α des retournements queue-queue (-0₂00-). La deuxième zone de -113 à -116 ppm est attribuée aux signaux des atomes de fluor des groupements CF₂ entourés d'un groupement CF₂ et d'un groupement CH₂ que l'on retrouve dans les retournements tête-tête (-0₂20-).

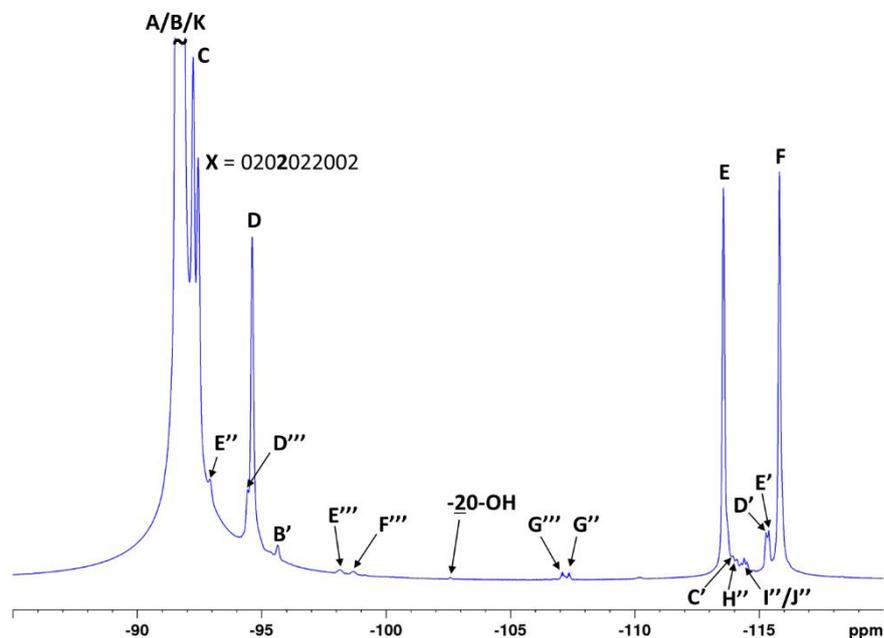


Figure 3.10 : Spectre RMN 1D ¹⁹F (470,59 MHz, DMSO-d₆, 323 K) d'un échantillon de PVDF

Les données de la littérature [84], ainsi que l'expérience RMN 2D ¹H-¹⁹F HeteroCOSY (**Figure 3.11**) enregistrée au laboratoire, nous ont permis d'effectuer l'attribution des signaux du spectre ¹⁹F du PVDF (**Tableau 3.8**). Ainsi, la présence de retournements successifs a été mise en évidence, et les signaux des atomes de fluor présents dans ces enchainements sont identifiés par E, F, D' ou E' sur le spectre 1D ¹⁹F (**Figure 3.10**). Nous avons pu estimer la proportion de ces inversions à environ 5,1% par rapport à la chaîne principale du polymère à l'aide de l'équation suivante [173] :

$$\% \text{ inversions} = \frac{\frac{1}{2}(I_E + I_F + I_{D'/E'}) + I_{C'} + I_{G''}}{100 \times I_{\text{total}}} \quad (4.1)$$

où I_x correspond à l'intégration du signal X sur le spectre 1D ¹⁹F

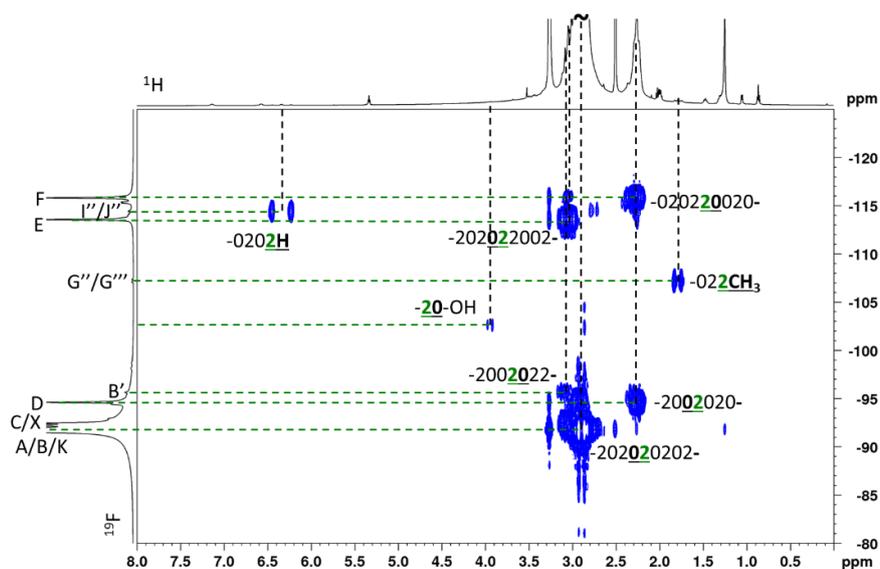
et I_{total} = I_{A/B/K} + I_C + I_X + I_{D'''} + I_{B'} + I_E + I_F + I_{D'/E'} + I_{C'} + I_{I''} + I_{E''} + I_{G''/G'''} + I_{H''}

Les signaux G''/G''' et I''/J'' ont été identifiés comme relatifs aux atomes de fluor des fins de chaînes -CF₂CH₃ ou -CF₂H. Cette attribution a été confirmée grâce à l'expérience 2D ¹H-¹⁹F HeteroCOSY (**Figure 3.11**), où les corrélations avec les signaux des protons associés à ces fins de chaînes sont observées. Ces fins de chaînes présentent des proportions similaires puisque leurs signaux caractéristiques possèdent une intensité équivalente.

En plus de ces défauts et fins de chaîne, nous avons pu observer la présence de ramification dans la chaîne de PVDF, correspondant aux atomes de fluor des signaux E''' et F'''.

Tableau 3.8 : Attributions des déplacements chimiques des signaux du spectre ^{19}F du PVDF

Notation	$\delta^{19}\text{F}$ vs. $\text{DMSO-}d_6$ (ppm)	$\delta^{19}\text{F}$ vs. CFCl_3 Twum et al. (ppm) [120]	Attribution (par Twum et al.) [120]
K	-91,77	-91,23	-2020 <u>2</u> 0202-
A	-91,57	-91,14	-020 <u>2</u> 022-
B			-2020 <u>2</u> 0202-
C	-92,25	-91,67	-0020 <u>2</u> 0202-
X	-92,34	-	-020 <u>2</u> 022002-
D	-94,63	-95,05	-200 <u>2</u> 020-
E	-113,58	-113,55	-2020 <u>2</u> 2002-
F	-115,83	-115,83	-020 <u>2</u> 20020-
B'	-95,65	-95,36	-200 <u>2</u> 022-
C'	-113,80	-113,80	-0020 <u>2</u> 2002-
D'	-115,29	-115,50	-200 <u>2</u> 20020-
E'	-115,40	-115,67	-200 <u>2</u> 20022-
E''	-92,92	-92,33	-020 <u>2</u> 02-H
G''	-107,30	-107,60	-020 <u>2</u> 2CH ₃
H''	-114,00	-114,00	-020 <u>2</u> 2CH ₃
I''	-114,36	-114,55	-020 <u>2</u> -H
J''	-114,46	-114,69	-02020 <u>2</u> -H
D'''	-94,45	-94,58	Non attribué
E'''	-98,16	-97,96	-020 <u>2</u> -CH(02-)-2-
F'''	-98,68	-98,51	
G'''	-107,04	-107,35	-0 <u>2</u> 2CH ₃
-20-OH	-102,59	-	Non attribué


Figure 3.11 : Carte RMN 2D ^1H - ^{19}F HeteroCOSY (500,13 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 323 K) d'un échantillon de PVDF (les protons et les fluorés concernés par les corrélations observées sont identifiés en gras et soulignés)

En complément de ces attributions déjà identifiées dans la littérature, nous avons observé la présence d'un signal supplémentaire pour notre échantillon de PVDF résonnant à $-92,34$ ppm, identifié par X. Nous avons pu attribuer ce signal aux atomes de fluor du groupement CF_2 dans la séquence $-\text{O}_2\text{O}_2\text{O}_2\text{O}_2-$ grâce à la corrélation hétéronucléaire observée entre ce signal X et le signal E sur la carte RMN 2D ^{19}F - ^{19}F COSY (**Figure 3.12**).

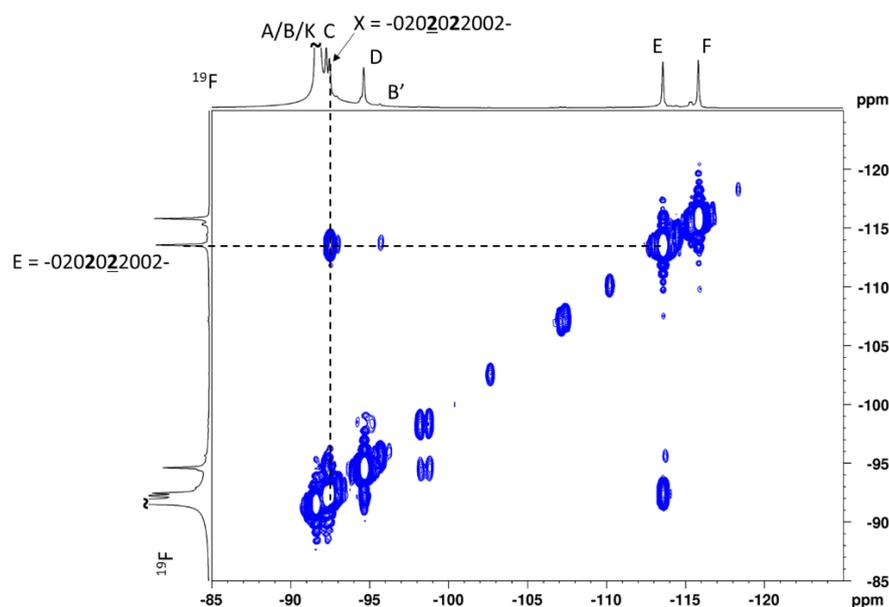


Figure 3.12 : Carte RMN 2D ^{19}F - ^{19}F COSY (470,59 MHz, DMSO-d_6 , 323 K) d'un échantillon de PVDF

3.2.2. Caractérisation structurale du PVDF sulfoné (S_{PVDF})

Plusieurs auteurs ont utilisé la RMN ^1H pour quantifier les groupements SO_3H dans le S_{PVDF} sans pour autant caractériser précisément les nouveaux signaux apparus sur les spectres après la sulfonation [81,102,103]. Pour déterminer le degré de sulfonation, ils ont considéré ces nouveaux signaux directement liés à la sulfonation de la chaîne. Notre étude de sulfonation du PVDF a également provoqué l'apparition de nouveaux signaux sur les spectres RMN 1D ^1H , ^{19}F et ^{13}C des produits sulfonés. Et plusieurs expériences RMN 2D ont été nécessaires pour permettre l'attribution détaillée de ces nouveaux signaux. Lorsque nous avons comparé les spectres avec différentes conditions de sulfonation, nous avons observé la présence systématique des mêmes nouveaux signaux après la sulfonation, les intensités de ces signaux étaient similaires malgré des conditions variables (section 3.2.2.2.).

La comparaison du spectre RMN ^1H du S -PVDF avec le spectre du PVDF (**Figure 3.13**) montre que les signaux d'intérêt de faible intensité issus de la sulfonation de la chaîne du polymère résonnent dans la zone comprise entre 3 et 7 ppm. Malheureusement, dans cette zone résonne également le signal intense de l'eau du solvant qui masque certains de ces nouveaux signaux. C'est pourquoi nous avons décidé de rajouter après optimisation, 10 μL d'acide sulfurique deutéré (D_2SO_4) afin de déplacer le signal de l'eau hors de la zone d'étude, vers les champs faibles (9-11 ppm).

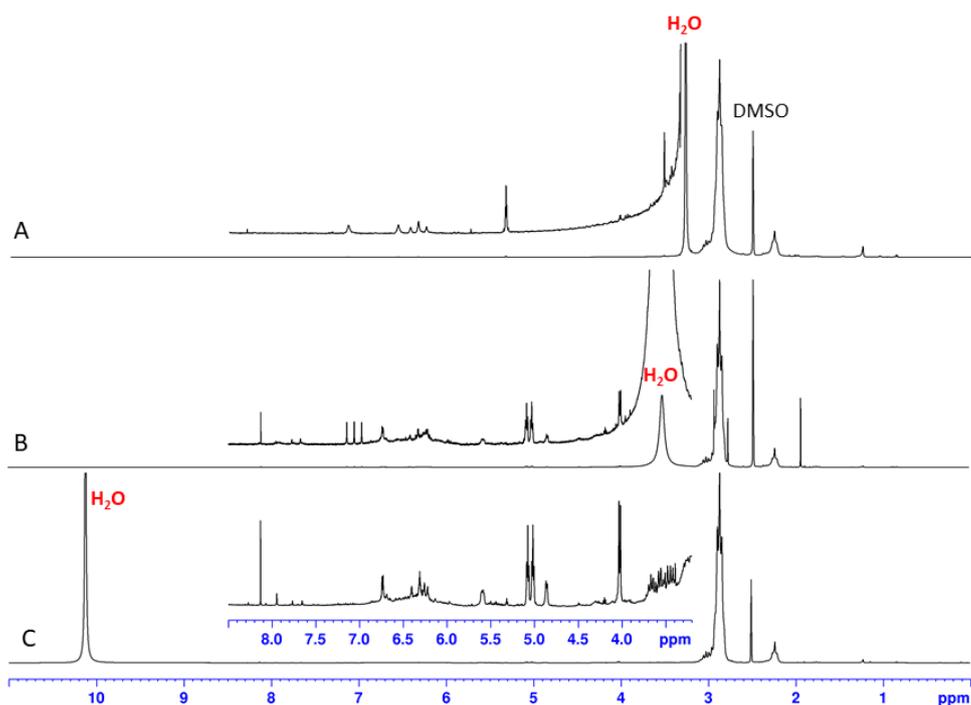


Figure 3.13 : Comparaison des spectres RMN 1D ^1H (500,13 MHz, DMSO-d_6 , 323 K) du PVDF (A), du S_PVDF (B) et S_PVDF avec 10 μL D_2SO_4 (C)

3.2.2.1. Identification des nouveaux signaux sur les spectres du S_PVDF

3.2.2.1.1. Nouveaux signaux sur le spectre ^1H

La comparaison des spectres 1D ^1H et $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ du S-PVDF dans la zone des nouveaux signaux (**Figure 3.14**) montre une simplification de certains signaux sur le spectre 1D $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$. Cette observation est l'indication que ces signaux issus de la sulfonation caractérisent des protons appartenant à des chaînes du PVDF ayant subi une modification par des groupements SO_3H . L'attribution précise de ces nouveaux signaux ^1H issus de la sulfonation sera détaillée par la suite grâce aux expériences RMN multinoyaux $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}\}$.

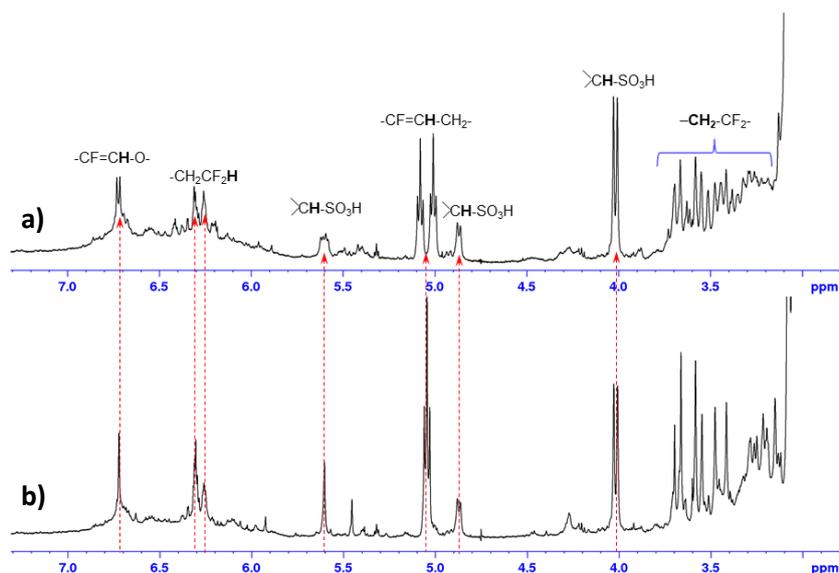


Figure 3.14 : Agrandissements des spectres RMN 1D **a)** ^1H et **b)** $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ (500,13 MHz, DMSO-d_6 , 10 μL D_2SO_4 , 323 K) d'un échantillon de S_PVDF

Une expérience RMN 2D ^1H - ^{13}C HSQC avec édition de la multiplicité a été réalisée dans le but d'identifier les signaux correspondant aux groupements CH ayant subi le greffage d'un groupement SO_3H . En effet, dans cette expérience, la phase des taches de corrélation est modulée par le couplage scalaire carbone-proton ($^1J_{\text{CH}}$) et donc de la multiplicité du carbone. Dans le cas de notre carte, les taches de corrélation des groupement CH et CH_3 sont négatives (en rouge) alors que celles des groupements CH_2 sont positives (en bleu). Il a donc été facile de constater que les signaux protons dans la zone des nouveaux signaux sont essentiellement des signaux de groupements CH (4-7 ppm) et de groupements CH_2 (3-3,7 ppm) (**Figure 3.15**).

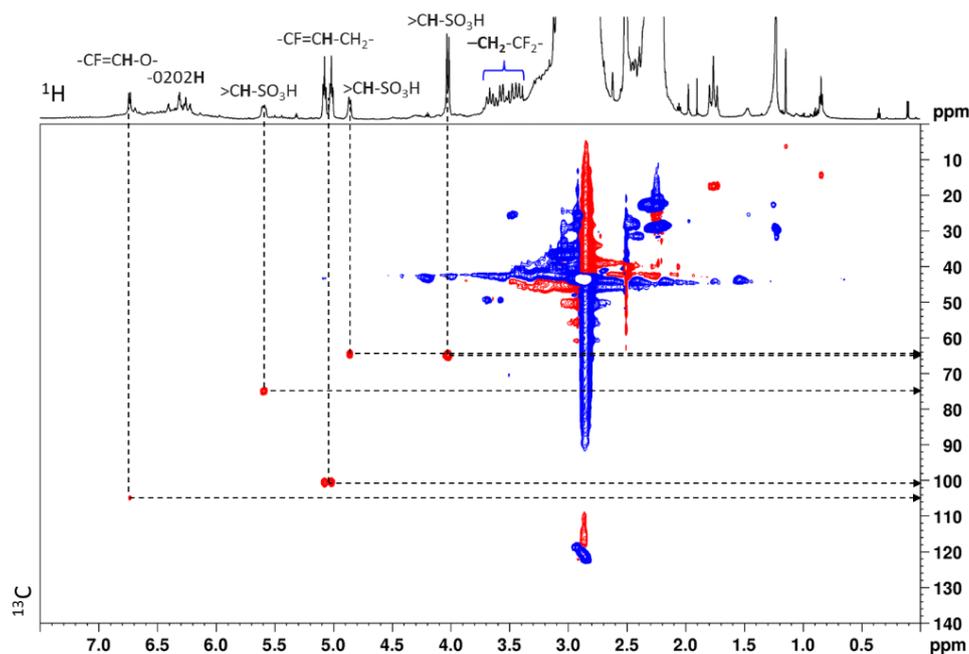


Figure 3.15 : Carte RMN 2D ^1H - ^{13}C HSQC-ED (600,15 MHz, DMSO-d_6 , 10 μL D_2SO_4 , 313 K) d'un échantillon de S_PVDF (corrélations CH_2 en bleu, CH/CH_3 en rouge)

3.2.2.1.2. Nouveaux signaux sur le spectre ^{19}F

Sur le spectre RMN 1D ^{19}F (**Figure 3.16**), nous pouvons constater que certains signaux dus à la sulfonation (identifiés par *) résonnent vers -90 à -95 ppm correspondant à la zone des signaux des atomes de fluor entourés de 2 groupements CH_2 , et d'autres nouveaux signaux résonnent entre -113 et -116 ppm correspondant à la zone des signaux des atomes de fluor entourés d'un groupement CH_2 et un groupement CF_2 (retournements tête-tête). Cela confirme donc que la sulfonation a bien lieu au sein des chaînes de polymère.

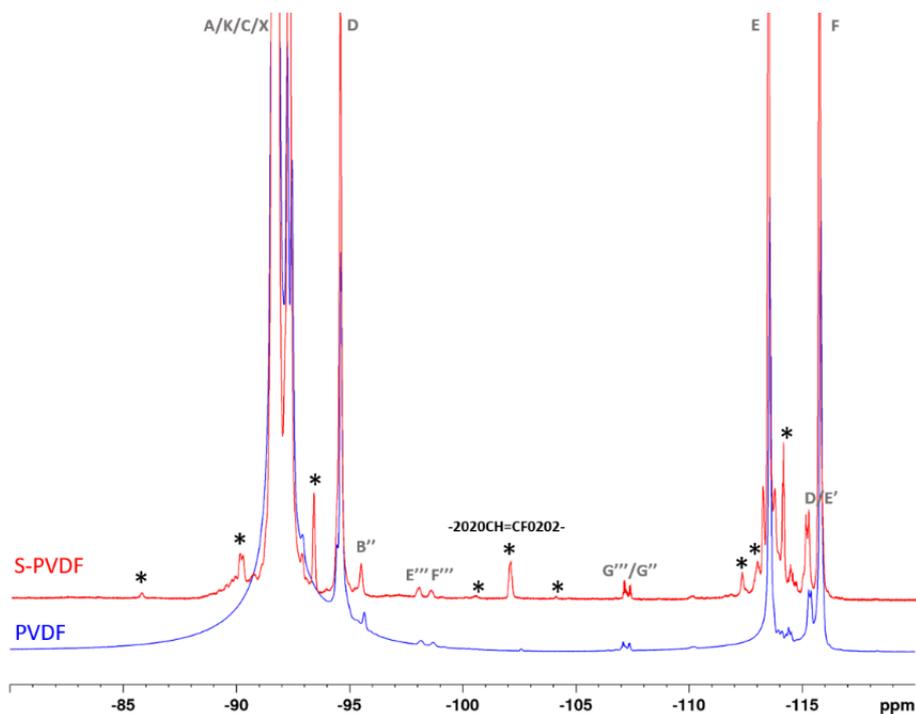


Figure 3.16 : Spectres RMN 1D ^{19}F (470,59 MHz, DMSO-d_6 , 10 μL D_2SO_4 , 323 K) réalisés sur un échantillon de PVDF et de S_PVDF, les nouveaux signaux sont identifiés par un astérisque (*)

Grâce à l'expérience RMN 2D ^1H - ^{19}F HeteroCOSY (**Figure 3.17**) nous avons pu observer des corrélations entre les nouveaux signaux à la fois du spectre ^1H et du spectre ^{19}F . Cette expérience nous a aidé à identifier les enchainements nouvellement présents au sein des chaînes.

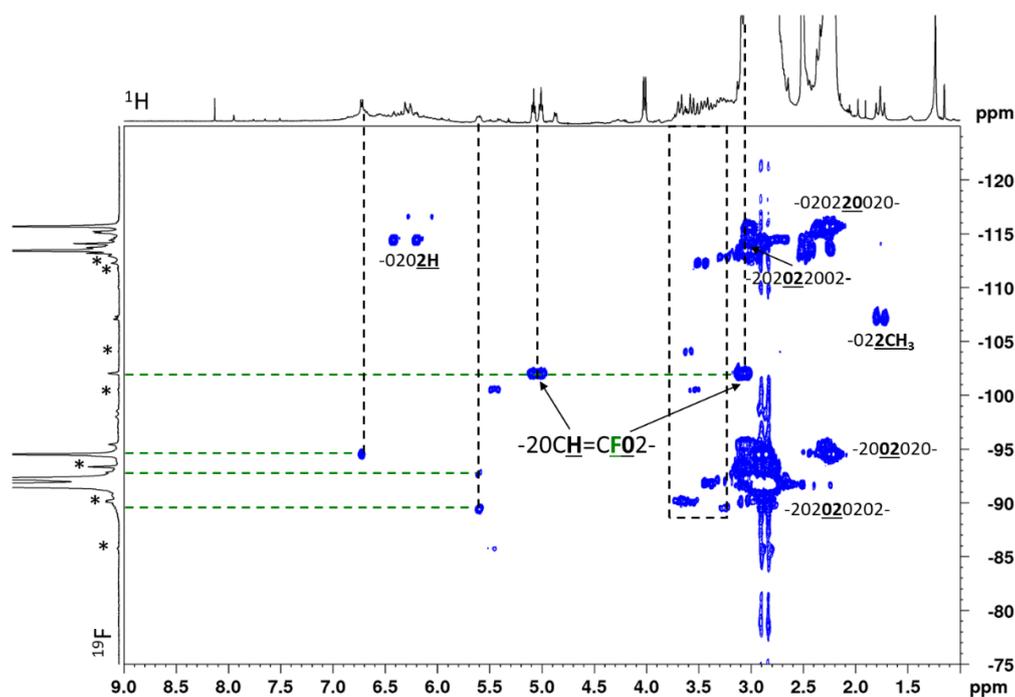


Figure 3.17 : Carte RMN 2D ^1H - ^{19}F HeteroCOSY (500,13 MHz, DMSO-d_6 , 10 μL D_2SO_4 , 323 K) d'un échantillon de S_PVDF

3.2.2.1.3. Déhydrofluoration en milieu super acide

Après avoir réalisé la sulfonation du PVDF, nous avons observé la présence d'un signal à 5,07 ppm sur le spectre RMN 1D ^1H dû à la déhydrofluoration spontanée qui a lieu en milieu super acide. En effet, ce signal à 5,07 ppm résonne sous la forme d'un doublet de triplet ($^3J_{\text{HF-trans}} = 55$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz) qui se simplifie en un triplet ($^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz) après découplage du fluor (1D $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$) (**Figure 3.14**), indiquant le couplage avec un atome de fluor voisin. La zone de résonance étant fortement déblindée, cela nous laisse supposer qu'il s'agit d'un proton éthylénique (entre 4,5-8 ppm). Cette hypothèse est confirmée par l'observation, sur la carte 2D ^1H - ^{13}C HSQC-ED (**Figure 3.15**), d'une corrélation (CH) entre ce signal et un signal d'un atome de carbone sp^2 résonnant à 100,5 ppm. Le déplacement chimique du signal fluor couplé à ce proton (à 5,07 ppm) a été identifié à $-102,0$ ppm sur la carte 2D ^1H - ^{19}F HeteroCOSY (**Figure 3.17**).

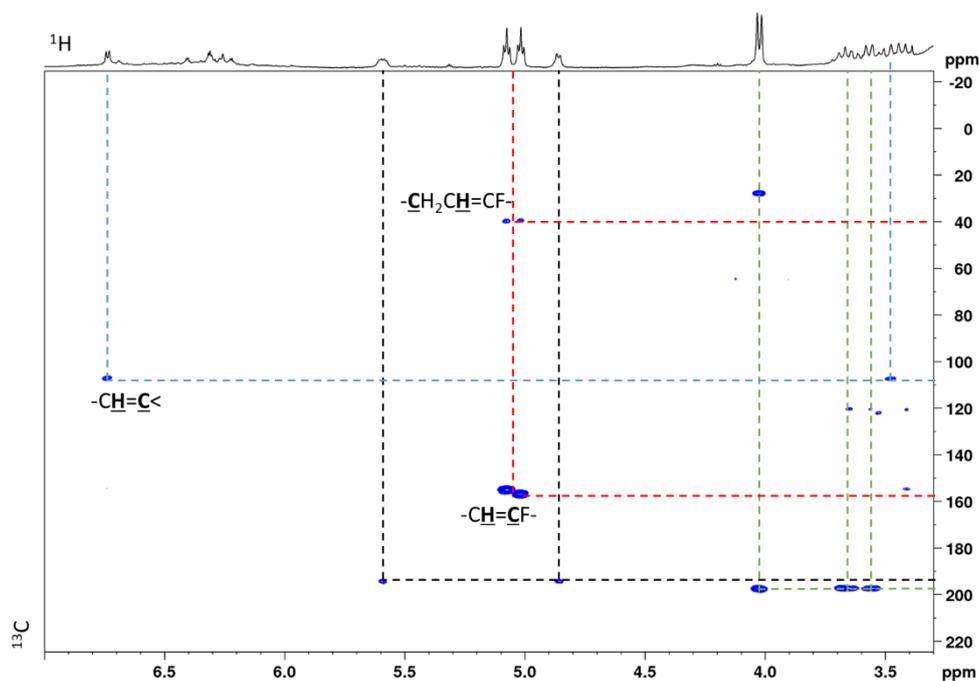


Figure 3.18 : Agrandissement de la carte RMN 2D ^1H - ^{13}C HMBC (600,15 MHz, DMSO-d_6 , 10 μL D_2SO_4 , 313 K) avec sélection des couplages scalaires à $^nJ_{\text{CH}} = 10$ Hz ($\Delta = 50$ ms) d'un échantillon de $S_{-}\text{PVDF}$

La formation de la double liaison est également confirmée par l'observation sur la carte RMN hétéronucléaire 2D ^1H - ^{13}C HMBC (**Figure 3.18**) d'une corrélation hétéronucléaire entre le proton éthylénique (5,07 ppm), et le carbone éthylénique portant l'atome de fluor résonnant à 156,0 ppm. Par ailleurs, la valeur de 55 Hz de la constante de couplage proton-fluor est caractéristique d'une insaturation de configuration *trans* (**Schéma 3.2**).

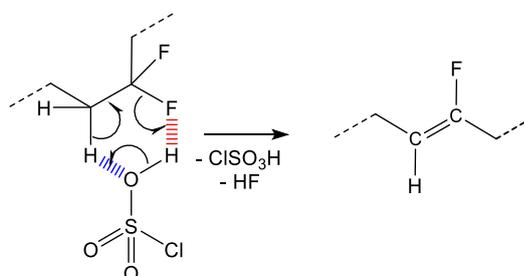


Schéma 3.2 : Formation de la double liaison $\text{CH}=\text{CF}$ par déhydrofluoration du PVDF

Sur cette carte RMN 2D ^1H - ^{13}C HMBC (**Figure 3.18**), nous observons également une corrélation entre le proton de la double liaison et un atome de carbone de groupement CH_2 à 40 ppm qui correspond au déplacement chimique des chaînes régulières dans le PVDF, ce qui met en évidence une propagation régulière de la chaîne du côté du groupement CH ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CF}-$). Cet enchainement est confirmé par une corrélation de déplacement chimique observée sur la carte 2D ^1H - ^1H COSY entre le signal proton de la double liaison à 5,07 ppm et le signal des protons CH_2 à 2,9 ppm (**Figure 3.20.c**). Tandis que la présence d'une corrélation hétéronucléaire sur la carte 2D ^1H - ^{19}F HeteroCOSY (**Figure 3.17**), entre l'atome de fluor éthylénique à $-102,0$ ppm et un signal d'un groupement CH_2 à 3,08 ppm ; ainsi qu'une corrélation homonucléaire entre cet atome de fluor éthylénique à $-102,0$ ppm et un signal d'un groupement CF_2 à $-93,3$ ppm sur la carte 2D ^{19}F - ^{19}F COSY (**Figure 3.19**) nous permettent

d'identifier également la présence d'un enchainement régulier du côté du groupement CF de l'insaturation (-CH=CF₂).

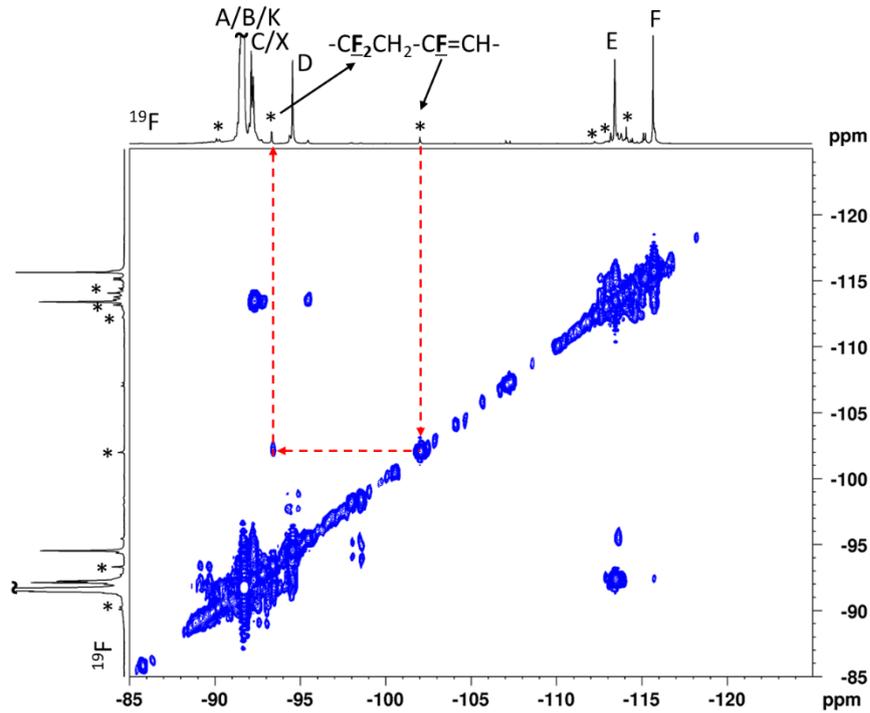


Figure 3.19 : Carte RMN 2D ¹⁹F-¹⁹F COSY (500,13 MHz, DMSO-d₆, 10 μL D₂SO₄, 323 K) d'un échantillon de S_PVDF

La formation de cette double liaison peut s'expliquer par la déhydrofluoruration de la chaîne du polymère au niveau d'un retournement -2002- (queue-queue) (Schéma 3.3).

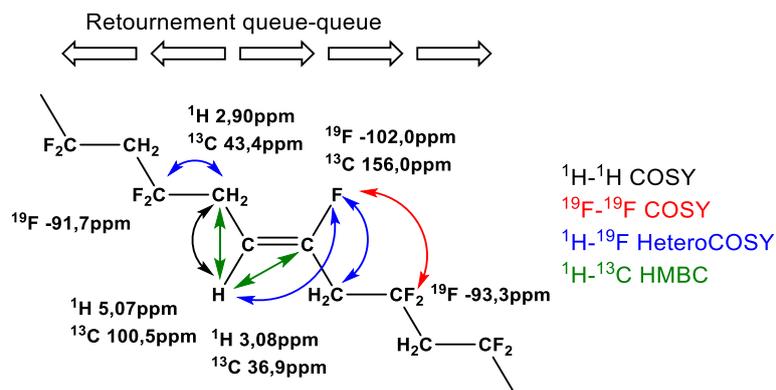


Schéma 3.3 : Enchainement observé pour la double liaison formée par déhydrofluoruration en accord avec les corrélations observées par RMN 2D

Puisque la proportion de retournements dans le polymère de PVDF est très faible (5,1% tous retournements confondus), cette réaction de déhydrofluoruration est très limitée, et par conséquent la proportion d'insaturations formées également. Cela explique donc la faible intensité du signal de l'insaturation *trans* à 5,07 ppm. Il faut rappeler que la déhydrofluoruration du PVDF en milieu super acide est suggérée sur la fiche signalétique du PVDF [76]. En effet, le PVDF en présence d'acide sulfurique « fumant » (98%) présente les mêmes changements macroscopiques (changement de coloration et

une couche superficielle noire et cassante se forme lorsque la dégradation est avancée) que lorsque le PVDF subit une déhydrofluoration à l'aide d'une base forte.

3.2.2.1.4. Sulfonation au niveau d'un retournement

La sulfonation fait apparaître un signal doublet à 4,02 ppm avec une constante de couplage égale à 10,5 Hz. Tout d'abord, la carte 2D ^1H - ^1H NOESY (**Figure 3.20.a**) fait apparaître une corrélation de couplage dipolaire, par effet Overhauser nucléaire (nOe) entre ce signal doublet et les protons d'un groupement CH_2 résonnant à 3,64 ppm (identifiés comme tels par l'expérience ^1H - ^{13}C HSQC-ED (**Figure 3.15**). Cette corrélation indique donc que les noyaux à l'origine de ces deux signaux appartiennent à un même enchaînement. Pour compléter, la carte 2D ^1H - ^1H TOCSY (**Figure 3.20.b**) montre des corrélations de couplage scalaire entre le signal à 4,02 ppm et les signaux à 2,89 ppm et 2,47 ppm correspondant à la zone des CH_2 . Ces deux protons corrélient avec le même signal d'un atome de carbone à 28 ppm, ce qui montre que ce sont des protons diastéréotopes d'un groupement CH_2 . L'absence de corrélation sur la carte 2D ^1H - ^1H COSY (**Figure 3.20.c**) entre les signaux à 4,02 ppm et 2,47 ppm s'explique par un couplage scalaire nul ($^3J_{\text{HH}} = 0$ Hz) avec un des deux protons diastéréotopes du groupement CH_2 en α du CH. Cela permet d'expliquer la multiplicité doublet ($^3J_{\text{HH}} = 10,5$ Hz) observée pour le signal à 4,02 ppm.

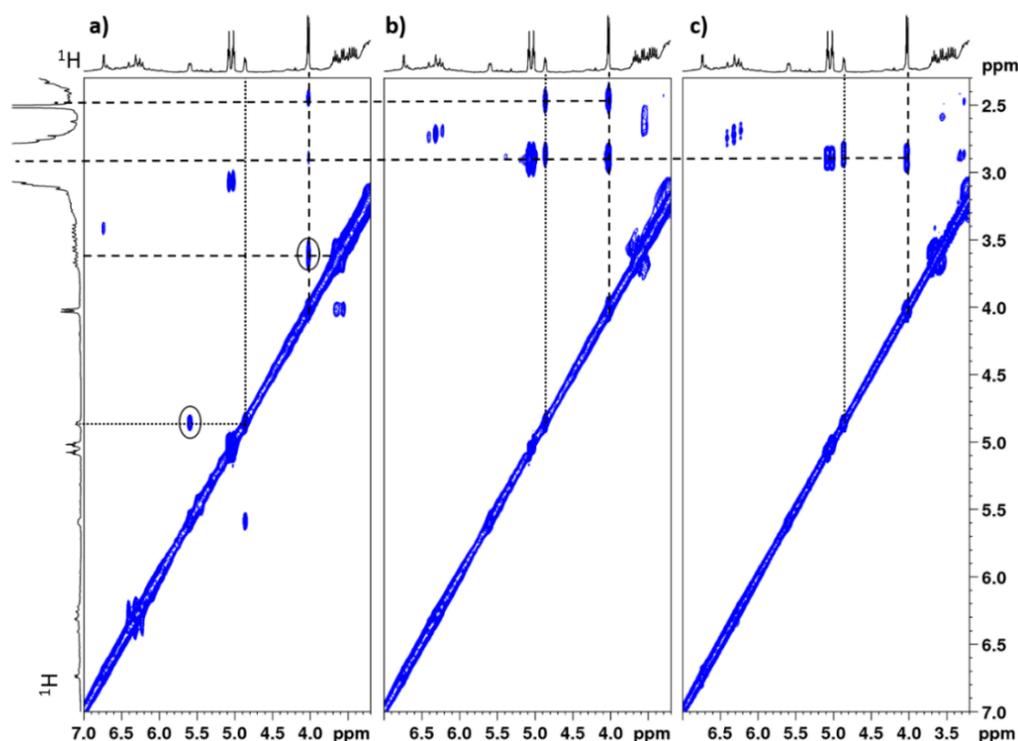


Figure 3.20 : Agrandissements des cartes RMN 2D (600,15 MHz, DMSO-d_6 , 10 μL D_2SO_4 , 313 K) d'un échantillon de S_{PVDF} : **a)** ^1H - ^1H NOESY ($\tau_m = 700$ ms), **b)** ^1H - ^1H TOCSY ($\tau_{\text{spin-Lock}} = 80$ ms) et **c)** ^1H - ^1H COSY

Dans le but de préciser l'attribution de l'enchaînement responsable de ces nouveaux signaux à 4,02 ppm et 3,64 ppm, nous avons procédé à l'acquisition d'expériences 1D ^1H TOCSY sélectives sur le signal à 4,02 ppm, avec et sans découplage du fluor (**Figure 3.21.b et c**). Grâce à la sélection de ce signal, il est mis en évidence que les signaux des protons diastéréoisomères (CH_2 à 2,89 et 2,47 ppm,

en α du CH à 4,02 ppm) sont couplés scalairement à un groupement CF_2 , puisque la multiplicité de ces signaux est simplifiée par le découplage du fluor.

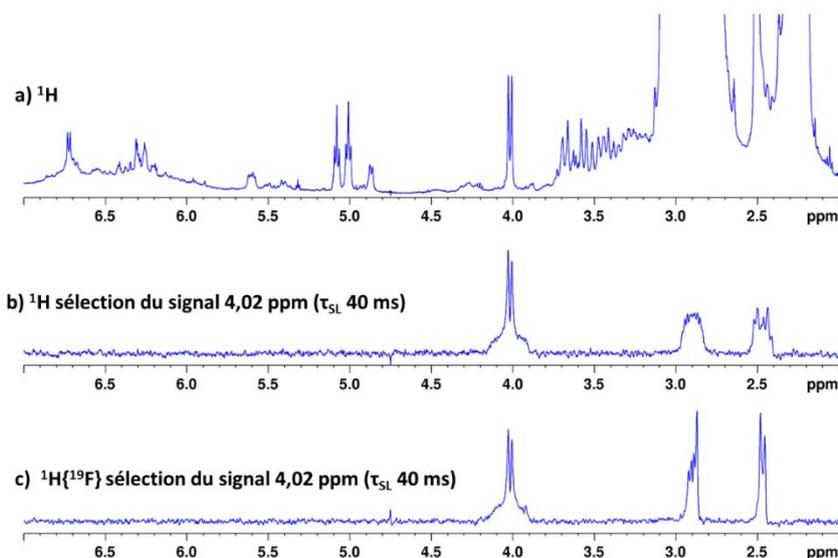


Figure 3.21 : Spectres RMN 1D (500,13 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 10 μL D_2SO_4 , 323 K) d'un échantillon de S_PVDF : **a)** ^1H ; **b)** ^1H TOCSY sélective avec sélection du signal à 4,02 ppm ($\tau_{\text{SL}} = 40$ ms) ; **c)** $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ TOCSY sélective avec sélection du signal à 4,02 ppm ($\tau_{\text{SL}} = 40$ ms)

Enfin, l'expérience 2D ^1H - ^{13}C HMBC (**Figure 3.18**) révèle que le signal du proton CH (4,02 ppm) et les protons CH_2 (à 3,68 et 3,56 ppm) corrélient avec le même signal carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) à 197,5 ppm (en pointillés verts). Cette observation est l'indication que la sulfonation a conduit à la formation d'une fonction cétone dans la chaîne de polymère, pouvant être expliquée par l'addition d'un groupement SO_3H sur l'insaturation générée lors de la déhydrofluoruration du PVDF (**Schéma 3.4**). En effet, les électrons π de la double liaison étant nucléophiles vont bien réagir avec les électrophiles, tels que SO_3 présent dans la solution du ClSO_3H concentrée.

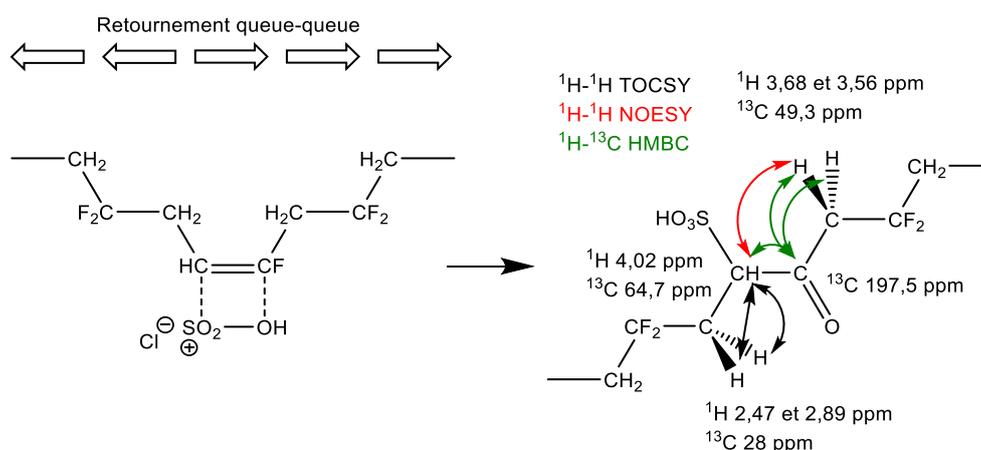


Schéma 3.4 : Enchaînement observé pour le greffage d'un groupement SO_3H sur le PVDF en accord avec les corrélations observées pour le signal à 4,02 ppm

Le mécanisme proposé (**Schéma 3.5**) pour justifier la formation de cet enchainement peut être expliqué de la manière suivante : après la formation de l'intermédiaire oléfine fluoré **I** par déhydrofluoration [174], le trioxyde de soufre (SO_3) – présent majoritairement dans le milieu réactionnel – va attaquer cet intermédiaire **I** par réaction de cycloaddition [2+2] pour former le composé instable β -sultone **II** [174]. Le composé β -cétonesulfone **III** est obtenu par un réarrangement de la β -sultone **II** provoqué par l'attaque de fluorure, libéré dans le milieu sous forme d'acide fluorhydrique. Par ailleurs, ce composé β -cétonesulfone **III** peut aussi être obtenu par un mécanisme de décomposition entraîné par i) dans un premier temps, la défluoration de la β -sultone **II** formant une espèce β -sultone **IV** cationique ; ii) et dans un second temps, par l'attaque de fluorure provoquant l'ouverture du cycle de cette espèce cationique **IV**. Finalement, l'hydrolyse de ce composé amène à la formation du composé β -cétone acide sulfonique, observé par RMN. Un mécanisme similaire a été proposé par Kaneko *et al.* [175] lors de la sulfonation de films de polyéthylène faible densité en présence d'acide sulfurique fumant.

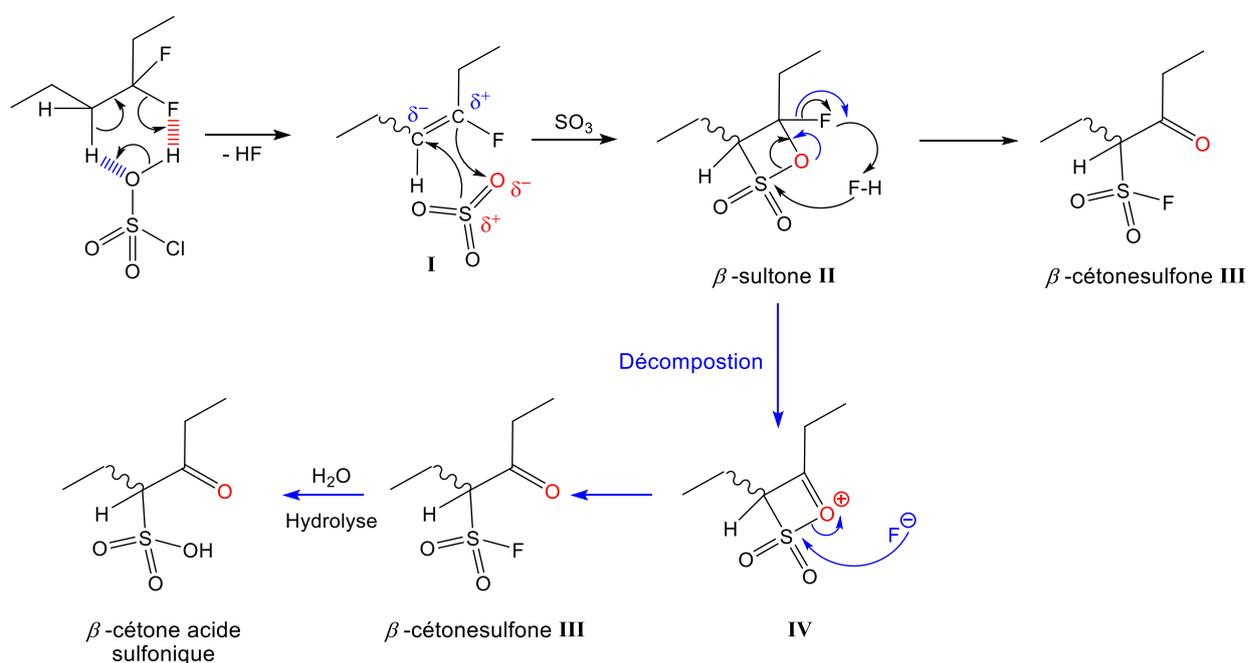


Schéma 3.5 : Mécanisme proposé pour la sulfonation du PVDF

3.2.2.1.5. Sulfonation au niveau d'un double retournement

Par analogie avec l'analyse détaillée précédemment, le signal à 4,87 ppm sur le spectre 1D ^1H présente des corrélations similaires à celles observées, pour le signal du proton résonnant à 4,02 ppm, sur les cartes 2D ^1H - ^1H COSY (**Figure 3.20.c**) et ^1H - ^1H TOCSY (**Figure 3.20.b**). L'enchainement responsable de ce signal à 4,87 ppm doit donc s'apparenter à celui déterminé pour le proton à 4,02 ppm (CH sulfoné proche d'une cétone ou β -cétone acide sulfonique). Cependant, sur la carte 2D ^1H - ^1H NOESY (**Figure 3.20.a**), nous observons clairement une corrélation par couplage dipolaire avec un signal proton d'un groupement CH à 5,59 ppm, et non avec des protons CH_2 comme dans le cas du signal à 4,02 ppm. Ces deux signaux (à 4,87 ppm et 5,59 ppm) dus à la sulfonation présentent la même intégration 1:1 sur le spectre 1D ^1H (**Figure 3.14.a**). De plus, après l'application d'un découplage du fluor (spectre 1D $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$) (**Figure 3.14.b**), nous avons constaté une simplification de la multiplicité du

signal à 5,59 ppm, passant d'un doublet de doublet ($^3J_{HF} = 6$ et 13 Hz) à un singulet, ce qui signifie que le proton à l'origine de ce signal est voisin de deux atomes de fluor diastéréotopes. L'expérience 1H - ^{19}F HeteroCOSY a permis d'identifier les déplacements chimiques des signaux des deux atomes de fluor diastéréotopes à $-92,8$ ppm et $-89,4$ ppm. Enfin, sur la carte 2D 1H - ^{13}C HMBC (**Figure 3.18**, en pointillés noirs), ces deux signaux à $4,87$ ppm et $5,59$ ppm, corrélient avec le même signal ^{13}C d'un carbonyle à $194,5$ ppm, ce qui valide l'incorporation de cétones en position β d'un site sulfoné dans la chaîne polymère de PVDF (**Schéma 3.6**).

Ces observations suggèrent le même mécanisme de sulfonation que précédemment (**Schéma 3.5**), avec l'incorporation de deux cétones lors de la sulfonation de deux insaturations, formées sur deux retournements successifs queue-queue et tête-tête ($-20022020-$).

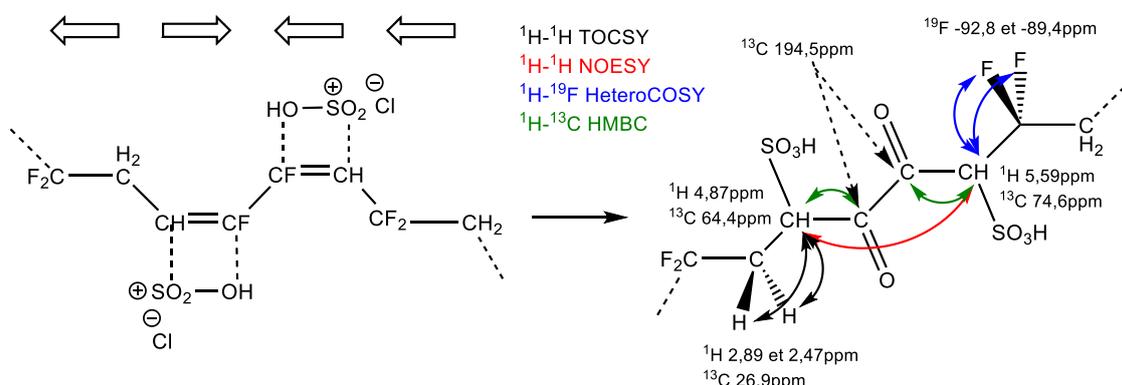


Schéma 3.6 : Enchaînement observé pour la sulfonation du PVDF au niveau d'un double retournement (queue-queue et tête-tête) en accord avec les corrélations observées pour les signaux à $4,87$ et $5,59$ ppm

3.2.2.1.6. Double déhydrofluoruration et estérification

Un signal proton doublet résonnant à $6,74$ ppm sur le spectre RMN 1D 1H peut être attribué au proton porté par un atome de carbone insaturé proche d'un ester (**Schéma 3.7**). Sur le spectre 1D $^1H\{^{19}F\}$ (**Figure 3.14.b**), ce signal se simplifie en singulet, ce qui informe sur la présence d'un atome de fluor voisin de ce proton. Le déplacement chimique du signal correspondant à cet atome de fluor a été déterminé à partir de la corrélation observée sur la carte 2D 1H - ^{19}F HeteroCOSY entre le proton à $6,74$ ppm et le signal fluor à $-94,5$ ppm (**Figure 3.17**). De plus, la constante de couplage faible ($^3J_{HF} = 8$ Hz) informe sur la configuration *cis* de cette insaturation. L'expérience 2D 1H - ^{13}C HMBC avec un délai de 83 ms (correspondant à la sélection des couplages à $^nJ_{CH} = 6$ Hz) (**Figure 3.22.a**) nous a permis de mettre en évidence la présence de 3 signaux (à $107,4$ ppm, $154,5$ ppm et $162,9$ ppm) d'atomes de carbone proches du proton à $6,74$ ppm. Pour compléter l'attribution et l'identification de cette séquence, l'expérience 2D 1H - ^{13}C HMBC avec un délai de 50 ms (correspondant à la sélection des couplages à $^nJ_{CH} = 10$ Hz) (**Figure 3.22.b**) montre des corrélations supplémentaires (en pointillés violets) entre les signaux des atomes de carbone à $107,4$ ppm et $154,5$ ppm et les signaux des protons CH_2 (à $3,4$ ppm) faisant partie des chaînes de polymère.

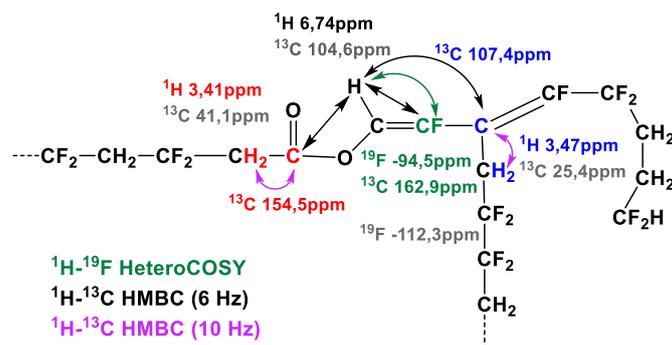


Schéma 3.7 : Proposition de structure pour l'attribution du signal résonnant à 6,74 ppm sur le spectre RMN 1D ^1H d'un échantillon de S_PVDF

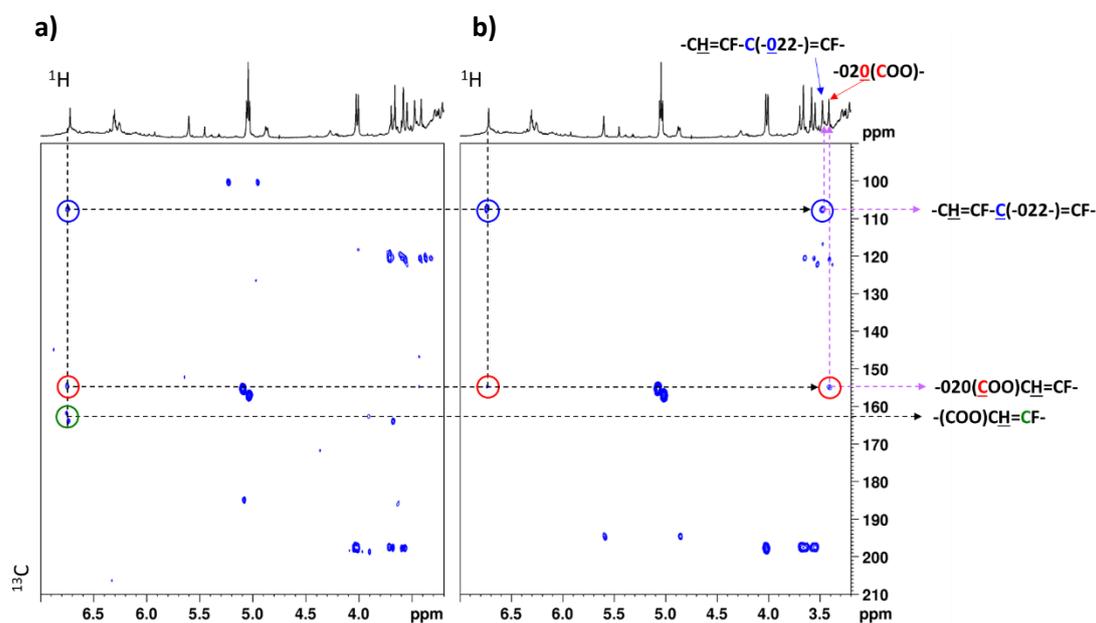


Figure 3.22 : Agrandissements des cartes RMN 2D ^1H - ^{13}C HMBC (600,15 MHz, DMSO-d_6 , 10 μL D_2SO_4 , 313 K) d'un échantillon de S_PVDF avec : **a)** sélection des couplages scalaires à $^nJ_{\text{CH}} = 6$ Hz ($\Delta = 83$ ms) et **b)** sélection des couplages scalaires à $^nJ_{\text{CH}} = 10$ Hz ($\Delta = 50$ ms)

Le mécanisme de formation, représenté en **Schéma 3.8**, permet d'expliquer l'observation de cet enchaînement par la formation au préalable d'une double déhydrofluoration au niveau d'une ramification dans le polymère (intermédiaire oléfine **VI**), se finissant d'un côté par $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ et de l'autre par $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ [79,126]. Enfin, cette séquence ramifiée réagit par estérification avec une fin de chaîne de polymère contenant une fonction acide carboxylique pour donner l'enchaînement **VII** finalement observé par RMN.

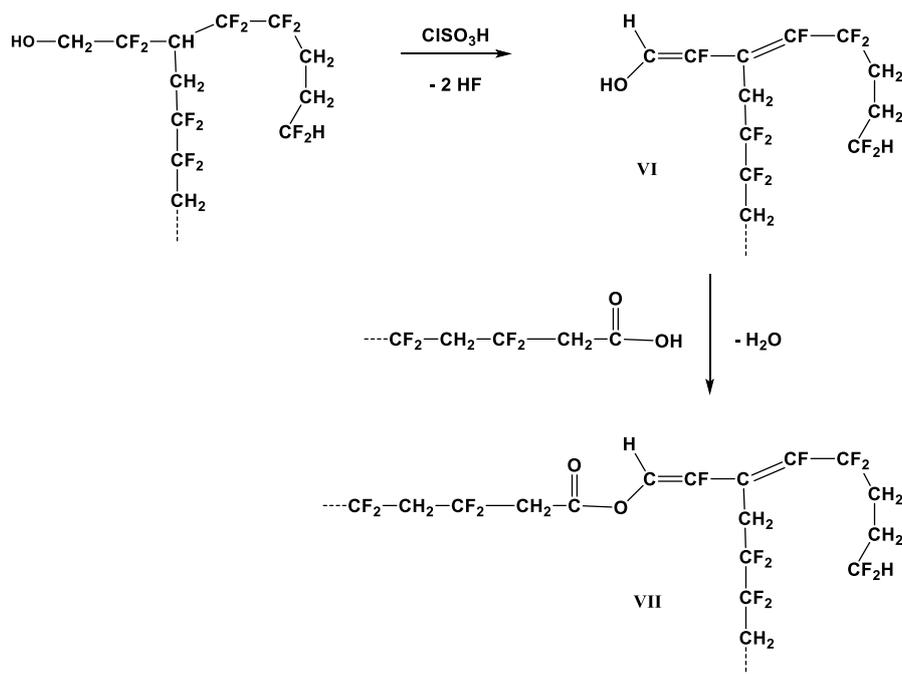


Schéma 3.8 : Mécanisme de formation de la séquence observée correspondant au signal à 6,74 ppm

3.2.2.2. Degré de sulfonation

Nous avons comparé les spectres ^1H des échantillons obtenus avec les temps de réaction de 3 h, 5 h, 16 h et 24 h (**Figure 3.23**). L'intensité des nouveaux signaux issus de la sulfonation est relativement faible malgré une durée de sulfonation plus longue.

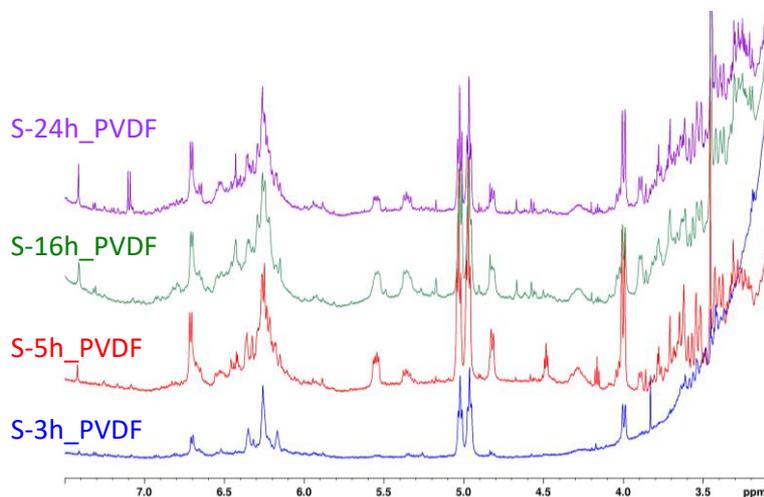


Figure 3.23 : Agrandissements des spectres RMN 1D ^1H (600,15 MHz, DMSO-d_6 , 10 μL D_2SO_4 , 313 K) des produits sulfonés pendant 3 h (en bleu), 5 h (en rouge), 16 h (en vert) et 24 h (en violet)

Dans le cadre de ce travail de thèse sur la sulfonation du PVDF par ClSO_3H , nous avons identifié et attribué très précisément les nouveaux signaux sur le spectre RMN 1D ^1H et nous avons montré que ces nouveaux signaux n'étaient pas tous liés à un site de sulfonation. L'intégration des nouveaux signaux e, f et h correspondant aux protons des groupements CH porteurs d'un groupe SO_3H (**Figure**

3.24) nous a permis de quantifier le DS_{RMN} (en %) pour certains PVDF sulfonés que nous avons préparé (temps de sulfonation 3 h, 5 h et 16 h) à l'aide de la relation suivante :

$$DS_{RMN} = \frac{I_e + I_f + I_h}{I_a/3 + (I_b + I_c + I_d + I_j)/2 + I_e + I_f + I_h + I_g + I_k + I_i} \times 100 \quad (4.2)$$

où I_x correspond à l'intégration du signal correspondant aux protons H_x identifiés.

Les DS_{RMN} ainsi calculés sont résumés dans le **Tableau 3.9**.

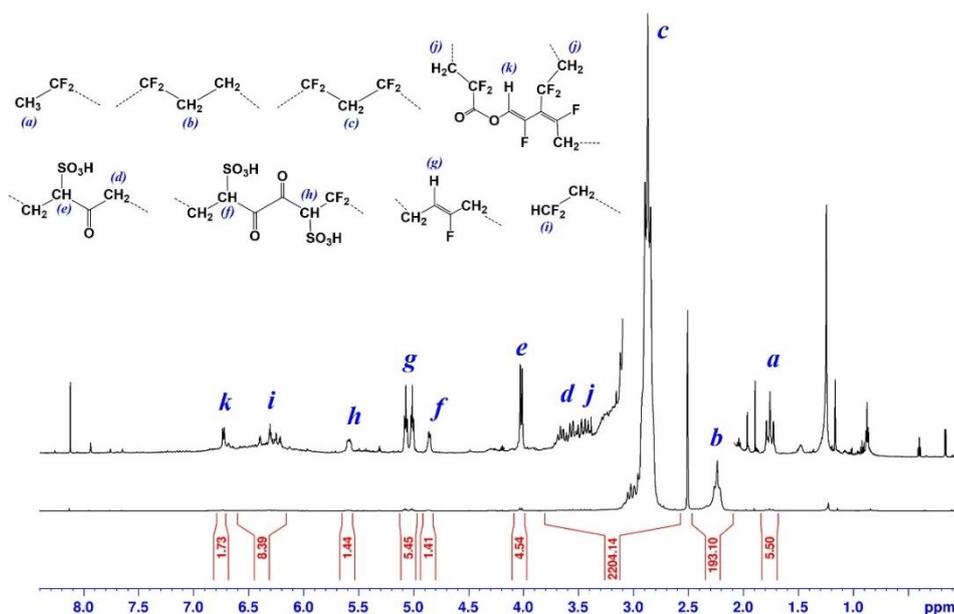


Figure 3.24 : Spectre RMN 1D 1H (600,15 MHz, $DMSO-d_6$, 10 μL D_2SO_4 , 313 K) du S-5h_PVDF

Finalement, que pouvons-nous conclure lorsque le PVDF est traité avec de l'acide chlorosulfonique concentré (100% $ClSO_3H$) à 40°C ? Nos résultats montrent que la déhydrofluoruration se produit d'abord sur les défauts d'inversion produisant des chaînes de PVDF avec des doubles liaisons $C=C$ qui sont les radicaux actifs dans la réaction de sulfonation avec l'excès de $ClSO_3H$ dans le milieu. Il semble que davantage de doubles liaisons $C=C$ soient produites lorsque la réaction de sulfonation est prolongée. Ainsi, l'augmentation du temps de sulfonation conduit à la production de plus de radicaux actifs, qui à leur tour entraînent une plus grande quantité de groupes SO_3H greffés sur les chaînes principales. Cependant, nous avons noté que les spectres RMN 1H des échantillons S-Xh_PVDF montrent tous le signal protonique de la double liaison *trans* ($H_g = 5,07$ ppm, $^3J_{H_{trans}-F} = 55$ Hz) et qu'aucun signal protonique caractéristique de la double liaison *cis* n'a été observé quel que soit le temps de sulfonation. Cela indique que les doubles liaisons *trans* sont des radicaux inactifs et restent pratiquement inchangées pendant la réaction de sulfonation. Cette observation suggère donc que la sulfonation par $ClSO_3H$ se produit préférentiellement au niveau des doubles liaisons *cis* du PVDF déhydrofluoré. Rahrig *et al.* avaient observé des résultats comparables lors de l'étude de la sulfonation d'un polypentenamère (PP) [176]. En effet, cette équipe a mis en évidence une régiosélectivité de la sulfonation d'un PP insaturé, comprenant des insaturations de configuration *trans* (82%) et *cis* (17%) et une faible proportion de groupes latéraux vinyle ($RCH=CH_2$, < 1%). La distribution de ces liaisons *trans* ou *cis* est soit aléatoire soit en bloc. Leurs mesures par IRTF des produits sulfonés permettent de mettre en évidence une stabilisation de la proportion d'insaturations *trans* (bande de vibration

d'élongation de la liaison C=C *trans* à 965 cm^{-1}) au cours de la sulfonation du PP. Cela traduisant donc la régiosélectivité de la sulfonation sur les insaturations *cis*, ce qui provoque une limitation des proportions des groupements SO_3H obtenus (1,9 à 19,1%mol.) dans ces produits sulfonés (S-PP).

Compte tenu de la proportion relativement faible des défauts d'inversions tête-tête et queue-queue dans le PVDF (5,1%) et de l'inactivité des doubles liaisons *trans* dans le mécanisme de sulfonation, le DS_{RMN} du S_PVDF est très modeste et augmente légèrement avec le temps de sulfonation mais ne dépasse pas 0,7% après 16 h. Il est important de noter que ce degré de sulfonation est loin des DS (48,36% [177] et 31% [84]) rapportés dans la littérature pour des membranes à base de PVDF ayant une conductivité protonique suffisante pour l'application en pile ($75\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $3,75\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25°C).

Tableau 3.9 : DS calculés par CEI, par AE, par TGA et par RMN

Produit	DS_{CEI} (%)	DS_{AE} (%)	DS_{ATG} (%)	DS_{RMN} (%)
S-3h_PVDF	-	0	0	0,23
S-5h_PVDF	-	2,8	8,3	0,58
S-16h_PVDF	2,08	5,2	8,0	0,67
S-24h_PVDF	4,08	6,8	12,3	-

En conséquence de cette grande différence observée entre les degrés de sulfonation déterminés dans nos travaux et ceux de la littérature, nous avons jugé important de comparer les DS calculés par les différentes techniques d'analyse (CEI, AE et ATG) et montrer les grandes hétérogénéités observées (**Tableau 3.9**). La différence de DS observée entre les différentes techniques peut être expliquée par le fait que le DS calculé par RMN ne prend en compte que les sites de sulfonation clairement identifiés alors que les techniques CEI, AE et ATG sont sensibles à l'ensemble des groupements SO_3H dans la matière. L'équipe de Trotta *et al.* [178] ont d'ailleurs effectué le même constat concernant des différences au niveau des mesures de DS par AE et CEI, et ont suggéré que cette différence pourrait être due à l'inaccessibilité de certains groupes SO_3H pour la titration puisqu'ils sont piégés au cœur de la chaîne polymère, et sont difficilement déprotonés.

3.3. Spectroscopie RMN en phase solide

Bien que la technique de choix pour la caractérisation microstructurale de polymères soit plutôt la spectroscopie RMN en solution, la spectroscopie RMN en phase solide est très utilisée même quand les polymères, tel que le PVDF, sont solubles et que l'on souhaite avoir des informations sur leur structure (cristallinité, polymorphisme, ...) à l'état solide. De plus, il est intéressant d'étudier le matériau dans l'état solide afin de s'affranchir de la solubilisation qui peut parfois être compliquée à obtenir. La spectroscopie RMN en phase solide a aussi l'avantage d'étudier les propriétés physico-chimiques du polymère lorsque qu'il est au plus proche de son état d'application (par exemple, une membrane PEM ionique étudiée avec une humidité relative et une certaine température fixées).

L'étude que nous avons entreprise sur le PVDF a été réalisée sur un spectromètre Bruker 600 MHz équipé soit d'une sonde CP-MAS 3.2 mm (vitesse de rotation maximale de 25 kHz) soit d'une sonde CP-MAS 4 mm (vitesse de rotation maximale de 15 kHz). Puisque le spectre RMN 1D ^1H en phase solide manque de sélectivité, ce noyau a été utilisé pour quantifier globalement la quantité des protons dans une phase donnée (rigide, amorphe contraint ou amorphe libre), alors que la spectroscopie RMN du ^{19}F et du ^{13}C a permis de caractériser plus individuellement les signaux des atomes de fluor et carbone provenant des différentes phases dans le PVDF.

3.3.1. Caractérisation structurale du PVDF

3.3.1.1. Attribution des signaux sur le spectre ^{19}F

Nous avons pu identifier les signaux des atomes de fluor présents dans les phases amorphe et cristalline à l'aide des expériences RMN 1D ^{19}F « onepulse spin-lock » et ^{19}F « onepulse » (**Figure 3.25**). En effet, en tenant compte de la différence de relaxation $T_{1\rho}$ des noyaux des atomes de fluor dans les deux phases amorphe et cristalline ($T_{1\rho}$ amorphe < $T_{1\rho}$ cristalline), l'expérience 1D ^{19}F « onepulse » avec filtre en $T_{1\rho}$ appliqué avec un temps de spin-lock de 20 ms a permis de minimiser les signaux des atomes de fluor dans la phase amorphe et d'identifier les signaux résonnant à -82 ppm (C1) et -96 ppm (C2) correspondant aux atomes de fluor du groupement CF_2 dans la phase cristalline α . Cette différence de blindage, et donc de résonance (≈ 16 ppm), entre les signaux C1 et C2 est due à l'effet γ gauche plus important pour l'un des atomes de fluor présents dans les enchainements réguliers de la phase α [179]. Nous pouvons remarquer que pour le signal à -82 ppm (C2), une contribution des CF_2 en α d'un retournement queue-queue (- $\underline{2002}$ -) (présent dans la phase amorphe) augmente ainsi l'intensité de ce signal [164]. Les signaux des atomes de fluor de la chaîne principale (- $\underline{0202}$ -) présents dans la phase amorphe ont été attribués au signal à -91 ppm et les signaux correspondant aux CF_2 des retournements tête-tête ont été attribués aux signaux à -113 ppm R1 (- $\underline{2022}$ -) et -115 ppm R2 (- $\underline{2022}$ -).

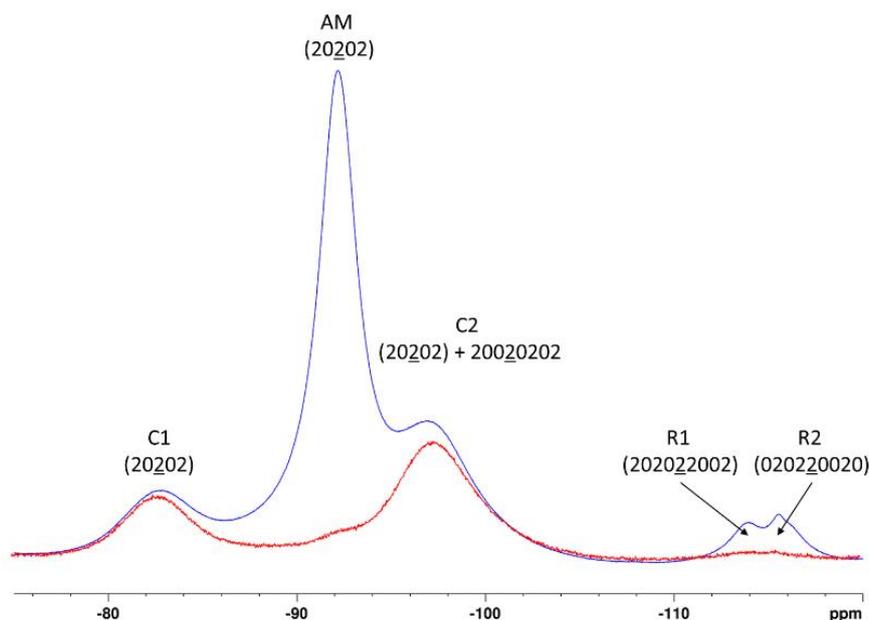


Figure 3.25 : Spectres RMN solide 1D ^{19}F « onepulse spin-lock » (564,80 MHz, 24 kHz, 298 K) du PVDF avec $\tau_{\text{sl}} = 1$ ms (en bleu) et 20 ms (en rouge) du PVDF

3.3.1.2. Attribution des signaux sur le spectre ^{13}C et mobilité moléculaire

De la même manière que pour les expériences ^{19}F , nous avons pu identifier les signaux correspondant à la phase amorphe et à la phase cristalline du PVDF à l'aide de l'expérience de d'inversion-récupération basée sur la polarisation croisée (^1H - ^{13}C CPXT1) avec filtre $T_1(^{13}\text{C})$ avec un temps de contact de 600 μs et différents délais de relaxation (1 ms, 100 ms, 400 ms et 1 s) (**Figure 3.26**). Nous observons la disparition du signal des atomes de carbone dans la phase amorphe après 1 s de délai de relaxation ce qui est en accord avec la littérature [159], donc les signaux des atomes de carbone de la chaîne principale présents dans la phase amorphe et dans la phase cristalline résonnent à 42,5 et 43,3 ppm, respectivement. Nous avons également noté la présence des signaux correspondant aux CH_2 des retournements -2002- (à 22 ppm et 29 ppm) et -2022- (à 37 ppm). Les signaux des groupements CF_2 de la chaîne principale résonnent à 120,6 ppm pour la phase amorphe et à 119,2 ppm pour la phase cristalline.

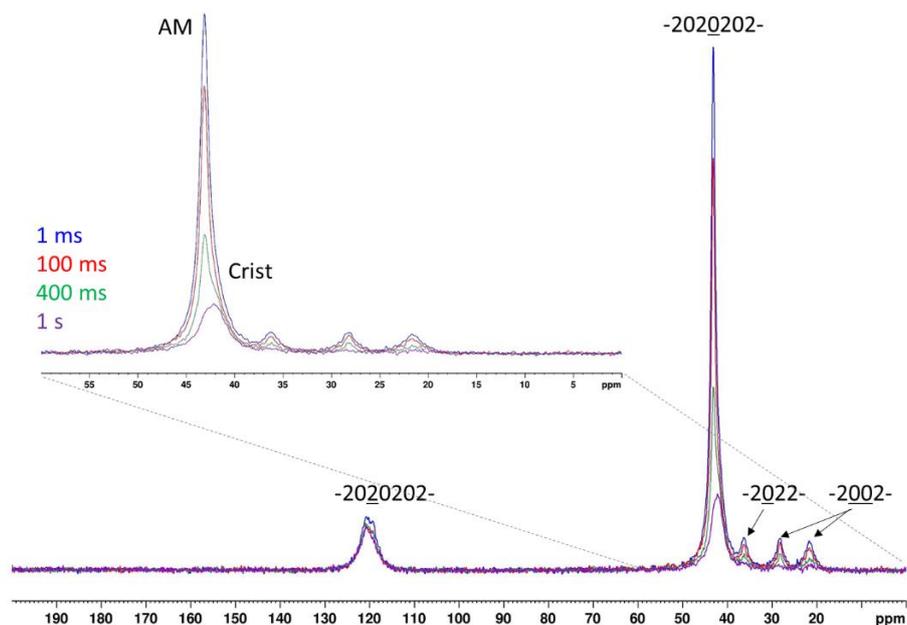


Figure 3.26 : Spectres RMN solide 1D ^{13}C (150,93 MHz, 24 kHz, 298 K) du PVDF obtenu par l'expérience de polarisation croisée avec filtre en $T_1(^{13}\text{C})$ (^1H - ^{13}C CPXT1) avec $\tau_{SL} = 600 \mu\text{s}$ et différents t_1 ont été appliqués : 1 ms, 100 ms, 400 ms et 1 s

3.3.1.3. Attribution des signaux sur le spectre ^1H

Les expériences de RMN 1D ^1H par solidecho en mode statique nous ont permis d'identifier et de quantifier les protons présents dans trois phases différentes que nous avons nommé phase rigide, phase amorphe contrainte et phase amorphe libre (**Figure 3.27**). Pour mettre en évidence ces trois phases, et notamment la phase amorphe libre, il faut réaliser l'étude à une température supérieure à la T_g du matériau étudié. En effet, la T_g dépend de la fréquence de sollicitation des chaînes macromoléculaires, cette température de transition vitreuse sera alors différente entre l'ACD et la RMN. Dans notre cas, la T_g du PVDF se situe vers -40°C lorsqu'elle est mesurée en ACD, donc vers -10°C (263 K) lorsque nous analysons le PVDF par RMN en phase solide. Nous avons donc choisi de réaliser les expériences ^1H solidecho à 298 K et 343 K pour améliorer la mobilité moléculaire au sein de notre échantillon et ainsi mettre en lumière les protons de la phase amorphe libre (composante aux T_2 longs) (**Figure 3.27**). Le signal de relaxation transversale ^1H obtenu grâce à cette expérience peut se décomposer en 3 composantes : les protons contenus dans la phase rigide qui ont une relaxation très rapide (T_2 entre 0 et 20 μs), les protons dans la phase amorphe contrainte (T_2 entre 30 et 50 μs) et les protons dans la phase amorphe libre ($T_2 > 50 \mu\text{s}$).

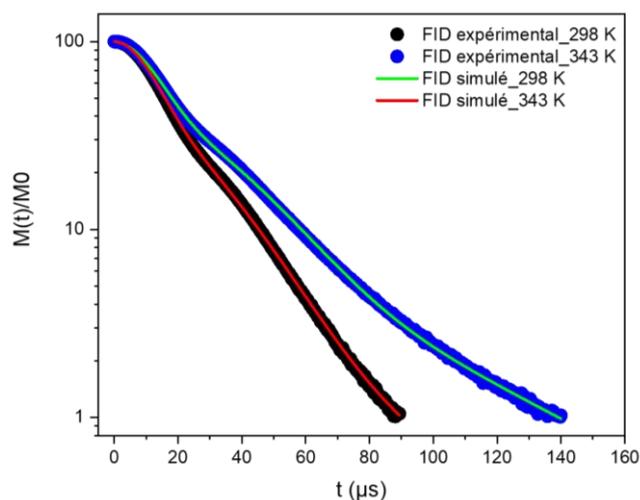


Figure 3.27 : Signaux de relaxation transversale ^1H (600,25 MHz, en mode statique) à 298 K et à 343 K pour le PVDF

À 298 K, la simulation du signal RMN ^1H de la relaxation transversale nous a permis d'obtenir les proportions suivantes : 53,7% de ^1H dans la phase rigide, 41,3% des ^1H dans la phase amorphe contrainte et 5,0% de ^1H dans la phase amorphe libre (**Tableau 3.10**). Nous avons également pu extraire le temps de relaxation transversale des protons présents dans chacune des phases ($T_{2s} = 10 \mu\text{s}$, $T_{2i} = 34 \mu\text{s}$, $T_{2l} = 49 \mu\text{s}$), ce qui est en adéquation avec ce qui est généralement observé. En effet, le T_{2s} est de l'ordre du temps « mort » propre à l'appareillage ($12 \mu\text{s}$ dans notre cas), le T_{2i} est d'environ $50 \mu\text{s}$ et le T_{2l} est normalement de l'ordre de $200 \mu\text{s}$ pour un polymère [156]. L'écart observé pour le T_{2l} théorique ($200 \mu\text{s}$) et expérimental ($49 \mu\text{s}$) est expliqué par la difficulté de simuler précisément ce signal en faible proportion pour cette phase amorphe libre. L'expérience a été reproduite à 343 K et nous pouvons remarquer que la proportion de la phase amorphe libre est comme attendu plus présente (16,9%) et celle des ^1H amorphes contraints a diminué à 29,4%.

Nous pouvons insister sur le fait que cette expérience ^1H solidecho est une bonne méthode pour déterminer un taux de cristallinité dans le matériau car le pourcentage des protons dans la phase rigide (53,7%) est proche du taux de cristallinité déterminé plus tôt par ACD (51%).

3.3.2. Caractérisation structurale de PVDF sulfonés (S_PVDF)

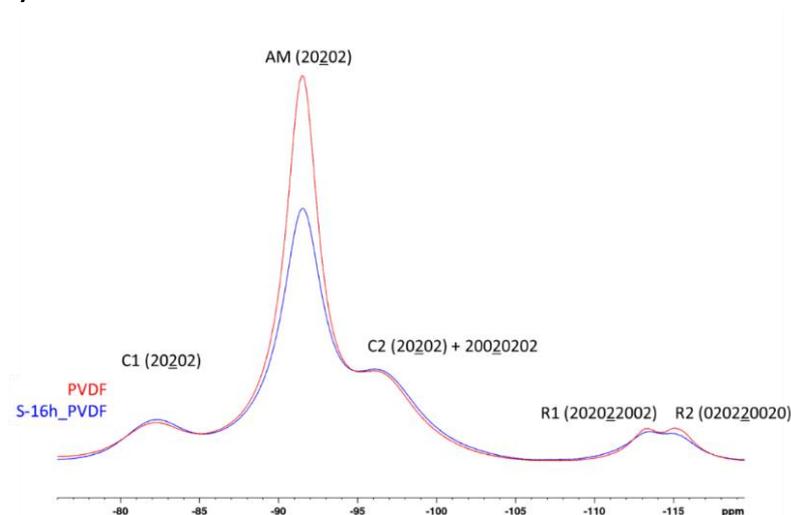
3.3.2.1. Caractérisation du S-16h_PVDF

Dans un premier temps, nous avons analysé l'échantillon du S-16h_PVDF par spectroscopie RMN en phase solide (sonde 3,2 mm) (**Figure 3.28**). La comparaison des spectres ^{19}F obtenus avec ceux du PVDF montre les mêmes signaux que pour le PVDF. En effet, comme nous l'avons observé par analyse RMN en solution des produits sulfonés, les sites sulfonés sont présents en trop faible quantité ($\approx 0,7\%$ maximum) pour pouvoir être observés sur les spectres RMN 1D ^{19}F et ^{13}C en phase solide.

Cependant, nous avons constaté sur le spectre ^{19}F du S_PVDF une diminution de l'intensité du signal des CF_2 de la phase amorphe, accompagnée d'une diminution du temps de relaxation transversale des fluor ($T_2(^{19}\text{F})$) de cette phase amorphe, passant de 0,22 ms pour le PVDF à 0,17 ms

pour le S-16h_PVDF. Cette diminution du $T_2(^{19}\text{F})$ est l'indication d'un changement de dynamique et une rigidification plus importante des chaînes de la phase amorphe du S_PVDF.

a) ^{19}F



b) ^1H - ^{13}C CPXT1

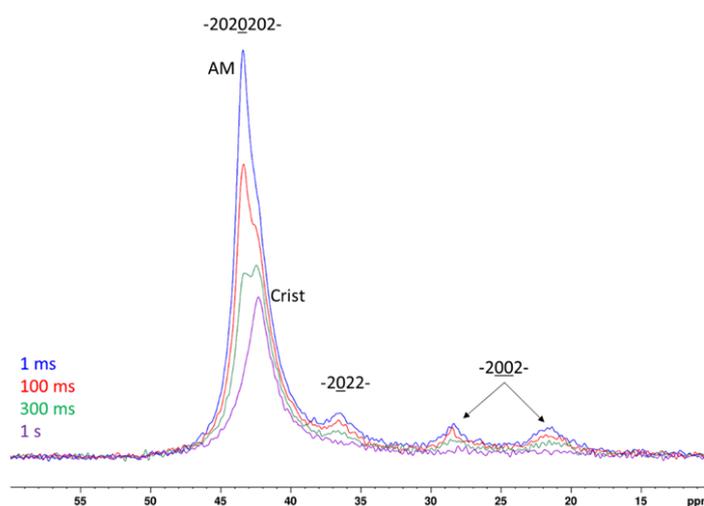


Figure 3.28 : Spectres RMN solide 1D (600,25 MHz, 24 kHz, 298 K) : **a)** ^{19}F du PVDF et du S-16h_PVDF et **b)** ^1H - ^{13}C CPXT1 du S-16h_PVDF

3.3.2.2. Caractérisation du S-5h_PVDF

3.3.2.2.1. Analyse du spectre ^{13}C

Dans un second temps, nous avons analysé le S-5h_PVDF par spectroscopie RMN en phase solide sur une sonde CP-MAS 4 mm avec une rotation de l'échantillon à 15 kHz. Le spectre ^1H - ^{13}C CP-MAS obtenu ne montre pas de différences notables par rapport à celui du PVDF (**Figure 3.29**). Néanmoins, l'analyse a duré assez longtemps (17 h) pour observer quelques signaux de très faibles intensités qui sont issus de la sulfonation et qui ont été observés par spectroscopie RMN en solution comme les signaux des atomes de carbone insaturés vers 100 ppm, d'un carbonyle ester vers 154 ppm et d'un carbonyle d'une cétone vers 190 ppm.

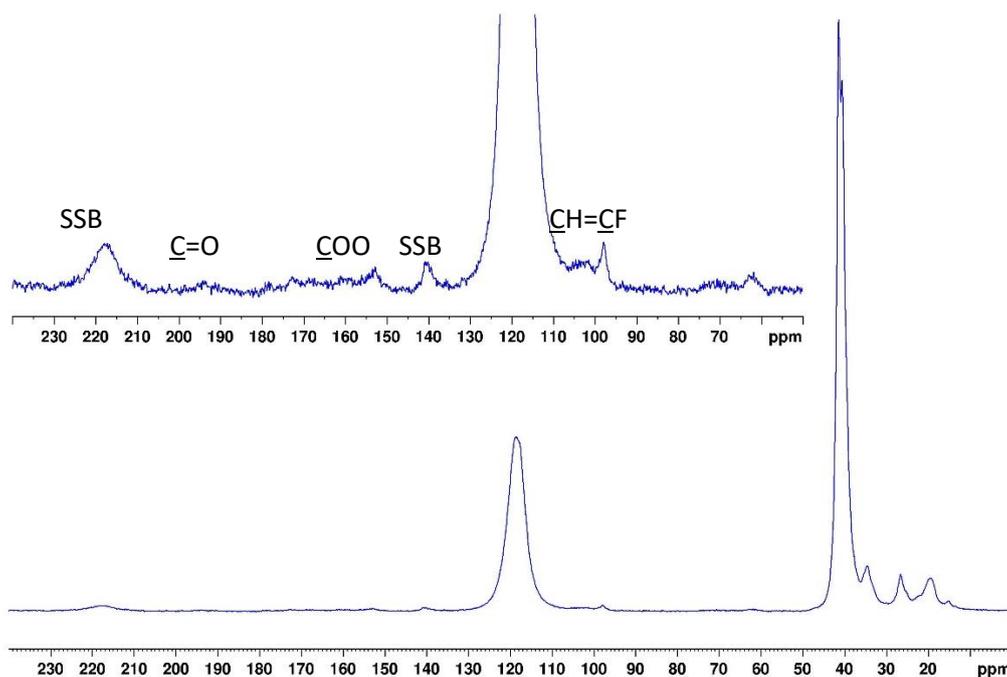


Figure 3.29 : Spectre RMN 1D ^1H - ^{13}C CP-MAS avec $\tau_{\text{SL}} = 1$ ms, NS 30k soit 17h d'acquisition (150,95 Mz, 15 kHz, 298 K) du S-5h_PVDF, les signaux des bandes de rotation sont identifiées par SSB

3.3.2.2.2. Mobilité moléculaire

La sulfonation apporte des modifications à la mobilité des chaînes du polymère (**Figure 3.30**, **Tableau 3.10**) puisque la proportion des protons dans la phase rigide passe de 53,7 à 75,7%. Comme nous l'avons vu en ACD, le taux de cristallinité a augmenté après la sulfonation de 51% pour le PVDF à 57% pour le S-5h_PVDF. Nous constatons donc une différence entre la proportion de ^1H dans la phase rigide (75,7%) et le taux de cristallinité (57%) qui peut être expliquée par la présence d'insaturations incorporées dans la chaîne de polymère lors de la sulfonation qui engendrent une diminution de la mobilité et donc une rigidification des chaînes qui ne sont pas forcément dans la phase cristalline du polymère. Cette évolution est en cohérence avec ce qui a été observé pour l'évolution du $T_2(^{19}\text{F})$ qui diminuait après sulfonation du PVDF, qui traduisait donc une diminution de mobilité au sein des chaînes de polymères sulfonés.

La différence de proportion de protons de la phase rigide entre le PVDF et le S_PVDF peut être une conséquence de l'introduction des groupements SO_3H entre les chaînes entraînant une diminution de la mobilité des chaînes [172]. De même, à la suite de la déhydrofluoration, une augmentation du taux des chaînes de conformation planaire dans le S_PVDF pourrait conduire à une diminution de la mobilité voire à un changement de morphologie par rapport au PVDF [180].

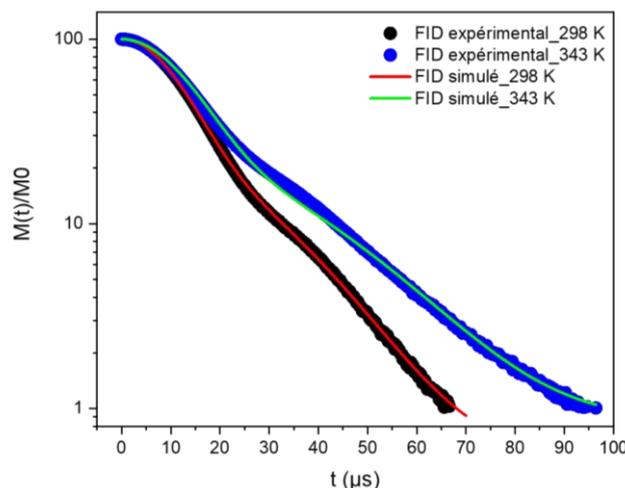


Figure 3.30 : Signaux de relaxation transversale ^1H (600,25 MHz, en mode statique) à 298 K et à 343 K pour le S-5h_PVDF

Tableau 3.10 : Proportions des protons présents dans les 3 phases différentes (rigide, amorphe contrainte et amorphe libre) et T_2 relatifs dans le PVDF et le S-5h_PVDF

Produit	T (K)	^1H rigides (%)	T_{2s} (μs)	^1H am. contraints (%)	T_{2i} (μs)	^1H am. libres (%)	T_{2i} (μs)
PVDF	298	53,7	10	41,3	34	5,0	49
	343	53,7	11	29,4	44	16,9	49
S-5h_PVDF	298	75,7	10	23,5	34	0,8	250
	343	75,7	11	22,9	43	1,4	250

3.4. Conclusion

L'objectif premier de ce projet de recherche était d'identifier plus précisément la microstructure du PVDF une fois sulfoné par spectroscopie RMN multinucléaire $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}\}$ afin de pouvoir quantifier les groupements d'acide sulfonique (SO_3H) présents dans le polymère.

Dans un premier temps, nous nous sommes focalisé sur la caractérisation microstructurale de notre polymère, un PVDF commercial fourni par la société Arkema (Kynar® HSV900 PWD), dans le but d'identifier par la suite les modifications apportées par la sulfonation. L'étude préalable par spectroscopie RMN du PVDF nous a également permis d'optimiser les paramètres essentiels des différentes expériences employées.

Par la suite, grâce à la combinaison de plusieurs expériences RMN à une ou deux dimensions, nous avons réussi à identifier les deux principaux sites de sulfonation dans la chaîne du PVDF. Parmi les expériences RMN utilisées, nous retiendrons particulièrement les expériences 1D TOCSY sélectives avec ou sans découplage du fluor, l'expérience 2D ^1H - ^{19}F HeteroCOSY ainsi que l'expérience 2D ^1H - ^{13}C HSQC-avec édition de multiplicité qui ont été d'un grand intérêt pour l'attribution des signaux des sites sulfonés. Ainsi, cette identification précise des séquences de PVDF comportant un groupement SO_3H nous a permis de proposer un mécanisme de sulfonation pour expliquer les corrélations observées par RMN. Grâce à l'attribution des signaux par spectroscopie RMN $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}\}$ nous avons caractérisé de

façon précise la déhydrofluoruration du PVDF au niveau de retournements queue-queue due à l'ajout de ClSO_3H concentré.

Nous avons également mis en évidence la régiosélectivité de la sulfonation et plus particulièrement sur les doubles liaisons de configuration *cis*. Cette étape est primordiale dans le mécanisme de la sulfonation de la chaîne du PVDF et implique donc une limitation de sulfonation, en accord avec les faibles DS_{RMN} obtenus ($< 0,7\%$).

Nous avons calculé le degré de sulfonation par différentes techniques d'analyse (CEI, AE, ATG et RMN) et celui-ci s'est avéré assez hétérogène pour nos produits de PVDF sulfonés. Cette différence est expliquée par le fait que la RMN permet de déterminer de manière précise les sites de sulfonation réellement présents dans le PVDF sulfoné, tandis que les autres techniques d'analyses peuvent être « polluées » par des résidus d'acide chlorosulfonique piégés dans la matrice polymère, et ce malgré des lavages à l'eau distillée répétés.

La spectroscopie RMN en phase solide nous a apporté une information supplémentaire sur le changement de la mobilité des chaînes. En effet, nous avons vu que la sulfonation introduit une rigidification des chaînes de polymère, notamment à cause de l'introduction entre les chaînes de groupements SO_3H volumineux et de l'introduction des liaisons insaturées dans les chaînes de polymères de la phase amorphe.

En conséquence de nos résultats, une déhydrofluoruration de la chaîne du PVDF apparaît comme une étape nécessaire et indispensable pour la sulfonation afin d'améliorer le taux de sulfonation du PVDF et donc la conductivité protonique.

Chapitre 4. Amélioration de la sulfonation : déhydrofluoration du PVDF

Nos résultats sur la sulfonation du PVDF ont clairement montré que la déhydrofluoration de la chaîne de PVDF est une étape nécessaire et indispensable pour une sulfonation efficace. C'est pour cette raison que nous nous intéresserons à l'optimisation de la déhydrofluoration du PVDF. Les échantillons de PVDF déhydrofluorés (d_PVDF) seront ensuite sulfonés en milieu super acide (S_d_PVDF) et un travail comparatif de caractérisation physico-chimique par des analyses IRTE, ACD, ATG, RMN sera mené sur les différents échantillons de PVDF, d_PVDF, S_PVDF et S_d_PVDF.

4.1. Influence des conditions de la déhydrofluoration sur les propriétés physico-chimiques des produits de PVDF déhydrofluorés

Nous nous sommes intéressé à l'utilisation de la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène (DBU) ($pK_a = 13,5 \pm 1,5$ [181]) (**Figure 4.1**) connue pour être une base organique efficace pour ce type de modification [145,182,183]. Nous avons décidé de nous baser sur le protocole de l'équipe de Yamashita *et al.* [145] qui préconise d'utiliser la DBU en concentration de 0,9 M dans un mélange de DMF:EtOH (2:3). Nous avons décidé de faire évoluer soit la durée de la réaction (15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 5 h, 16 h) pour une concentration en DBU fixée à 0,9 M, soit la concentration de la DBU (0,1 M, 0,25 M, 0,5 M, 0,75 M) pour une durée de réaction fixée à 30 min (**Tableau 4.1**). Les produits obtenus étaient de couleur marron clair à marron foncé selon la durée de réaction.

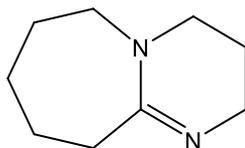


Figure 4.1 : Structure de la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène (DBU)

Tableau 4.1 : Conditions utilisées pour la déhydrofluoration du PVDF

Produit déhydrofluoré	C _{DBU} (en solution dans DMF:EtOH (2:3))	Température	Durée
d-15min_PVDF	0,9 M	70°C	15 min
d-30min_PVDF (ou d-0,90 M_PVDF)			30 min
d-1h_PVDF			1 h
d-2h_PVDF			2 h
d-5h_PVDF			5 h
d-16h_PVDF			16 h
d-0,10M_PVDF	0,10 M	70°C	30 min
d-0,25M_PVDF	0,25 M		
d-0,50M_PVDF	0,50 M		
d-0,75M_PVDF	0,75 M		

4.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres IRTF des échantillons obtenus à la suite de la déhydrofluoration par la DBU montrent l'apparition d'un nouveau signal vers 1620 cm^{-1} (**Figure 4.2**) correspondant à la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) des insaturations introduites dans la chaîne polymère, et dont l'intensité augmente avec la durée de la réaction. En effet, pour le produit d-15min_PVDF, la faible proportion des doubles liaisons incorporées dans la chaîne du PVDF fait que cette bande de vibration n'est pas suffisamment intense pour être observée sur les spectres IRTF (**Figure 4.2.a**). Lorsque la durée de la réaction de déhydrofluoration augmente, nous constatons une augmentation de l'intensité de cette bande ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) confirmant l'incorporation des insaturations dans le polymère de plus en plus importante. De plus, pour une durée de réaction supérieure à 2 h, nous constatons un déplacement des bandes d'étirement des liaisons $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ - initialement à 3025 et 2984 cm^{-1} - vers la zone des élongations des liaisons $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ à 2930 et 2860 cm^{-1} . Cette observation peut évoquer des coupures des chaînes du polymère avec la formation en nombre de fins de chaîne méthyle. Cet effet s'accompagne également de l'apparition d'une bande fine à 720 cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation angulaire de la liaison $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ($\delta_{\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}}$).

Pour les produits d_PVDF obtenus avec une concentration en DBU allant de $0,25$ à $0,9\text{ M}$ pour un temps de réaction fixé à 30 min (**Figure 4.2.b**), nous constatons que l'intensité du signal vers 1600 cm^{-1} est assez faible et augmente très légèrement entre $0,25$ et $0,75\text{ M}$, et reste inchangée de $0,75$ à $0,9\text{ M}$ de DBU.

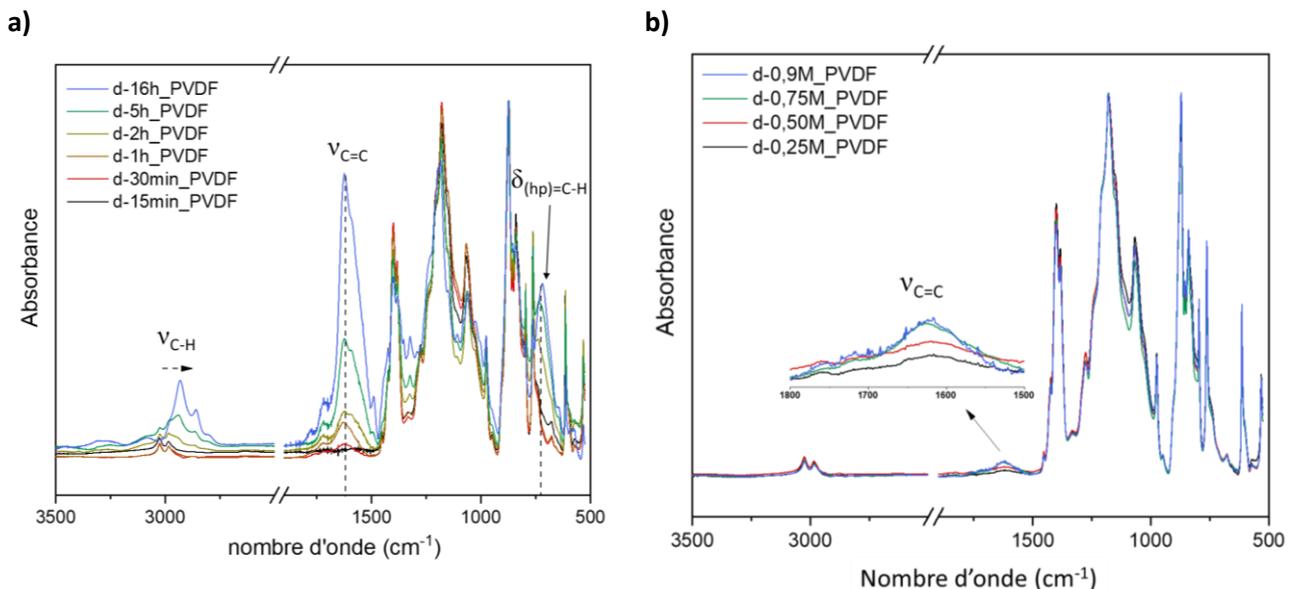


Figure 4.2 : Spectres IRTF des PVDF déhydrofluorés en fonction de **a)** la durée de réaction avec DBU $0,9\text{ M}$ et **b)** la concentration en DBU utilisée pendant 30 min de réaction

4.1.2. Analyse élémentaire

Il est possible de quantifier approximativement le taux de déhydrofluoration (%DHF) correspondant au pourcentage d'insaturations introduites dans le PVDF après sa déhydrofluoration à l'aide de l'équation suivante [180] :

$$\%DHF = \frac{\%C_0 - \%C}{\%C_0 - \%C_{100}} \times 100\% \quad (5.1)$$

où %C₀ correspond au pourcentage massique de carbone dans le PVDF, %C correspond au pourcentage massique de carbone dans le produit déhydrofluoré (d_PVDF), et %C₁₀₀ correspond au pourcentage massique de carbone théorique pour un échantillon de PVDF où toutes les unités de répétitions sont déhydrofluorées (d-100%DHF_PVDF théorique, %C₁₀₀ égal à 54,6%). L'erreur estimée sur ce pourcentage calculé est égale à ± 0,8%.

Les pourcentages des éléments (C, H, N et S) dans les produits déhydrofluorés (d_PVDF) obtenus par AE ainsi que les données théoriques et les résultats des calculs des pourcentages de déhydrofluoration sont résumés dans le **Tableau 4.2**.

Tableau 4.2 : Résultats obtenus par AE des produits d_PVDF

Produit	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	%DHF (%)
PVDF	39,8	3,3	0	0	0
d-100%DHF_PVDF théorique	54,6	2,3	0	0	100
d-15min_PVDF	39,9	3,3	0	0	1,0
d-30min_PVDF	42,8	3,3	0	0	20,3
d-1h_PVDF	45,0	3,4	0	0	35,1
d-2h_PVDF	45,3	3,7	1,3	0	37,2
d-5h_PVDF	50,0	4,2	2,9	0	68,9
d-16h_PVDF	56,1	5,0	5,5	0	110,1
d-0,10M_PVDF	43,3	3,1	0	0	23,6
d-0,25M_PVDF	43,8	3,3	0	0	27,0
d-0,50M_PVDF	42,9	3,3	0	0	20,9
d-0,75M_PVDF	44,0	3,3	0	0	28,4
d-0,90M_PVDF	42,8	3,3	0	0	20,3

Nous pouvons déduire de ces résultats que le taux de déhydrofluoration augmente au fur et à mesure que la durée de la réaction de déhydrofluoration se prolonge. Après 1 h et 2 h de réaction, le taux de déhydrofluoration est similaire (35,1-37,2%DHF), pour ensuite doubler après 5 h de réaction (68,9%DHF). Pour une durée de 16 h de réaction le taux de déhydrofluoration dépasse les 100%, ce qui correspond à la création de triples liaisons carbone-carbone provoquée par l'attaque de la DBU plus conséquente sur les doubles liaisons [180].

Pour les produits ayant réagi avec différentes concentrations en DBU (de 0,25 M à 0,9 M) pendant 30 min, nous observons que le taux de déhydrofluoration obtenu est similaire pour l'ensemble des échantillons et est compris entre 20,3%DHF et 28,4%DHF.

4.1.3. Analyse thermogravimétrique

La déhydrofluoration des produits d_PVDF devrait légèrement augmenter la température de dégradation thermique des chaînes polymères car l'incorporation d'insaturations dans la chaîne de polymère permet d'augmenter la stabilité thermique du produit. Cela s'explique par l'énergie des liaisons C=C (602 kJ.mol^{-1}) supérieure à celle des liaisons C-C (346 kJ.mol^{-1}).

Cette augmentation de la stabilité thermique des chaînes polymères a été observée pour les produits déhydrofluorés avec 0,9 M jusque 1 h de réaction puisque la température de dégradation de ces chaînes (T_{d2}) varie de 467°C initialement pour le PVDF jusque 481°C puis 475°C au bout de 15 min à 1 h de déhydrofluoration (**Tableau 4.3**).

Tableau 4.3 : Résultats obtenus par analyse ATG des produits d_PVDF

Produit	T_{deg} ($^\circ\text{C}$)	T_{d1} ($^\circ\text{C}$)	T_{d2} ($^\circ\text{C}$)
PVDF	437	-	467
d-15min_PVDF	429	-	481
d-30min_PVDF	407	-	482
d-1h_PVDF	313	-	475
d-2h_PVDF	241*	280	455
d-5h_PVDF	218*	265	357
d-16h_PVDF	200*	232	373
d-0,10M_PVDF	453	-	490
d-0,25M_PVDF	448	-	486
d-0,50M_PVDF	441	-	476
d-0,75M_PVDF	409	-	483
d-0,90M_PVDF	407	-	482

* produits encore humides

T_{d1} : température correspondant à la dégradation des liaisons C=C

T_{d2} : température correspondant à la dégradation de la chaîne polymère

Si l'on s'intéresse dans un second temps à la température de dégradation T_{deg} , nous constatons dans le cas des produits ayant réagi avec la DBU 0,9 M (**Figure 4.3.a**) que celle-ci diminue progressivement pour les durées de réaction courtes passant initialement de 437°C (PVDF) à 429°C , 407°C et 313°C pour 15 min, 30 min et 1 h de réaction, respectivement. Puis la T_{deg} chute drastiquement à 240°C à partir 2 h de réaction pour finalement atteindre 200°C après 16 h de réaction. La DBU est une base très forte, et il semblerait qu'une concentration à 0,9 M soit limitée à 1 h de réaction maximum avant que cette base ne provoque la réticulation et la coupure prononcée des chaînes de PVDF. En effet, en plus d'une diminution du pic de dégradation des chaînes de polymère à partir de 30 min de réaction (**Figure 4.3.b**), nous avons observé l'apparition d'un nouveau pic sur la DTG, à 280°C pour 2 h de réaction jusque 232°C pour 16 h de réaction. Ce nouveau pic pourrait indiquer la dégradation thermique des chaînes de polymère de plus en plus courtes.

Dans le cas des produits déhydrofluorés pendant 30 min avec une concentration en DBU variable (**Figure 4.3.b**), nous constatons que les faibles concentrations (de 0,10 M à 0,50 M) permettent d'augmenter légèrement la stabilité thermique des produits puisque la T_{deg} passe de 437°C (PVDF) à une température comprise entre 441°C et 453°C dû à la présence des doubles liaisons. Puis la stabilité thermique est diminuée à $\approx 409^\circ\text{C}$ pour les concentrations en DBU de 0,75 M et 0,9 M. Pour ces produits, la diminution du pic de dégradation des chaînes polymères est apparente à partir de 0,50 M de DBU (**Figure 4.3.c**).

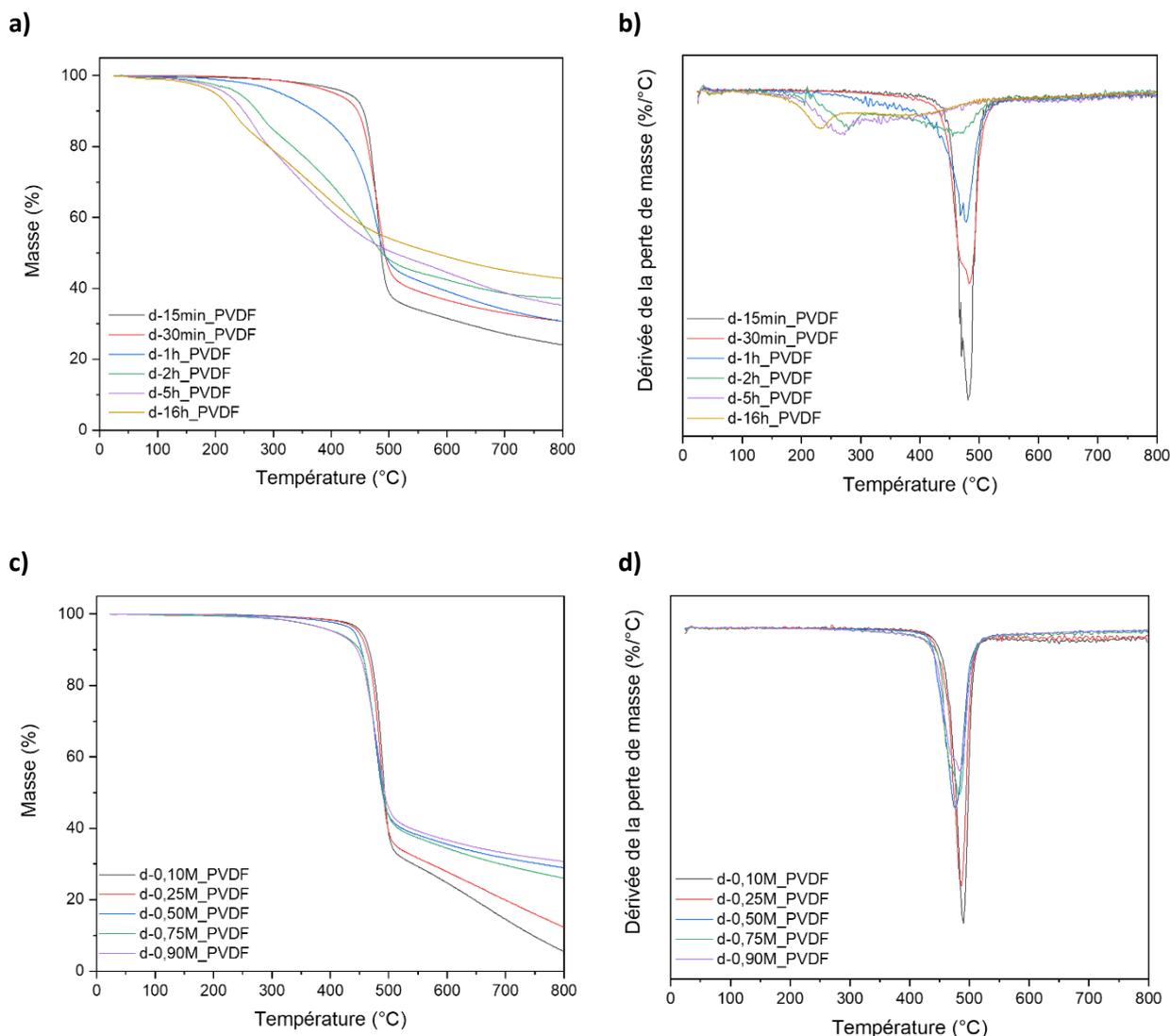


Figure 4.3 : Thermogrammes obtenus par ATG pour les PVDF déhydrofluorés (d_PVDF) : **a)** selon la durée et **b)** DTG ; **c)** selon la concentration en DBU et **d)** DTG

4.1.4. Analyse calorimétrique différentielle à balayage

Le **Tableau 4.4** résume les principales données thermiques obtenues pour les produits d_PVDF selon les différents paramètres appliqués lors de la déhydrofluoruration.

Lorsque l'on augmente la durée de réaction, nous constatons une diminution progressive du taux de cristallinité passant de 51%, initialement dans le PVDF, jusque 10% pour le d-5h_PVDF.

De plus, la température de fusion diminue au fur et à mesure de la déhydrofluoration, de 160°C pour d-15min_PVDF à 138°C pour d-5h_PVDF. Le produit d-2h_PVDF présentait un large pic exothermique de recristallisation (à partir de 117°C jusque 43°C) ce qui traduit une hétérogénéité des cristaux présents dans le polymère qui peut être expliquée par l'introduction de nœuds de réticulation qui désorganisent la cristallinité du polymère.

Par ailleurs, nous observons que lorsque la concentration en DBU est modifiée (de 0,10 M à 0,9 M), les propriétés des produits obtenus sont similaires ($T_g = -40^\circ\text{C}$; $T_c \approx 129-134^\circ\text{C}$, $T_f \approx 160-163^\circ\text{C}$, $X_c \approx 42\%$).

Ces résultats mènent à la conclusion que la durée de la déhydrofluoration a un impact plus important sur les propriétés thermiques que la concentration de DBU.

Tableau 4.4 : Résultats obtenus par ACD des produits d_PVDF

Produit	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	X_c (%)
PVDF	-43	128	164	51
d-15min_PVDF	-42	132	160	49
d-30min_PVDF	-42	128	161	47
d-1h_PVDF	-41	122	156	36
d-2h_PVDF	-41	43-117	150	32
d-5h_PVDF	-29	55	138	10
d-16h_PVDF	-25	-	-	-
d-0,10M_PVDF	-40	134	163	42
d-0,25M_PVDF	-40	134	162	42
d-0,50M_PVDF	-40	133	162	43
d-0,75M_PVDF	-40	129	160	42

4.1.5. Caractérisation par RMN en phase solide des PVDF déhydrofluorés (d_PVDF)

L'incorporation d'insaturations dans le PVDF, même avec un pourcentage faible (d-15min_PVDF, 1,0%DHF), a rendu les produits insolubles dans le DMSO- d_6 , que ce soit à froid (20°C) ou même à chaud (75°C). Ainsi, le recours à une caractérisation par spectroscopie en phase solide 1D ^1H et ^{13}C a été nécessaire.

4.1.5.1. Attribution des signaux sur le spectre ^1H

Les spectres RMN 1D ^1H onepulse du PVDF et d_PVDF (30 min, 1 h, 2 h, 16 h) ont été réalisés sur le spectromètre 600 MHz équipé d'une sonde CP-MAS 4 mm avec une rotation de l'échantillon à l'angle magique de 15 kHz et les spectres obtenus ont été déconvolués à l'aide du logiciel DmFit (**Figure 4.4**). Le spectre ^1H du PVDF est constitué de deux signaux correspondant aux signaux des protons dans la phase amorphe (ou mobile, temps de relaxation T_2 grand) et dans la phase rigide (temps de

relaxation T_2 court). À mesure que la déhydrofluoruration du PVDF évolue, nous constatons l'apparition d'un nouveau signal vers 6-9 ppm correspondant aux protons éthyléniques $-CH=$ (de 4,2% pour 30 min de déhydrofluoruration à 12,4% pour 16 h). Des changements dans le rapport des intensités des deux signaux (mobile et rigide) sont aussi observés. Au bout de 30 min de déhydrofluoruration, nous avons 68,1% de protons dans la phase rigide, et jusque 78,5% après 16 h. Ces résultats indiquent donc que l'introduction d'insaturations dans la chaîne du polymère est à l'origine d'une forte rigidification des chaînes du polymère.

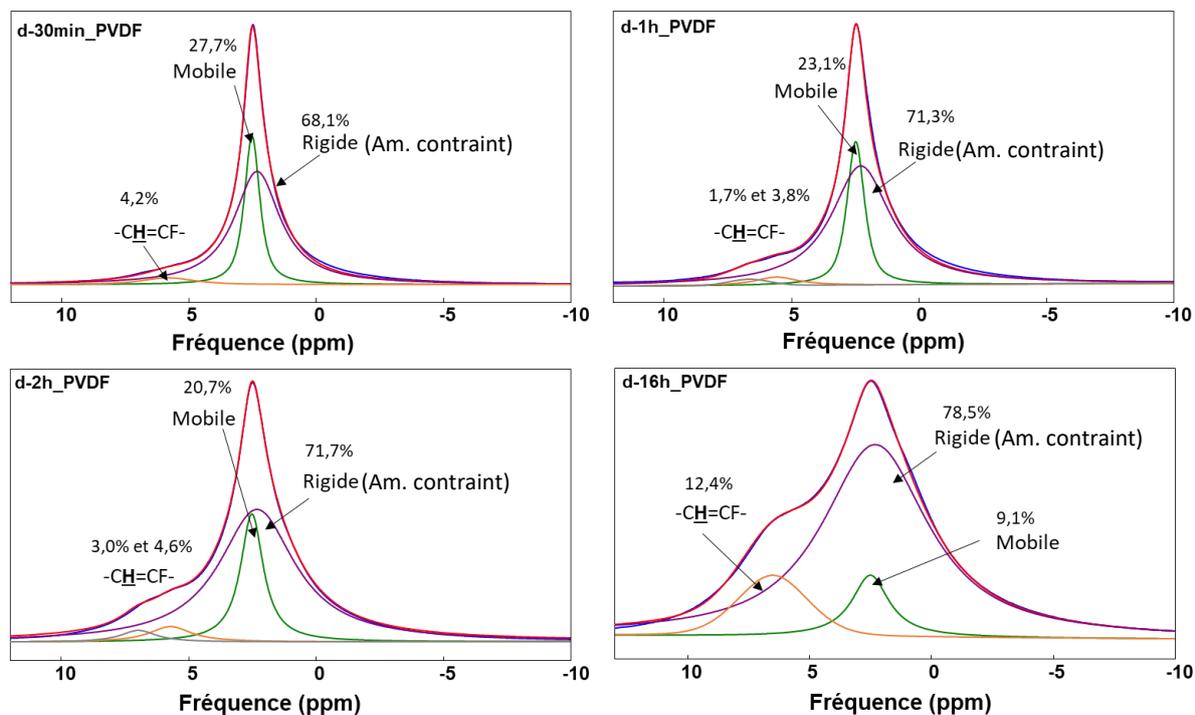


Figure 4.4 : Spectres RMN 1D 1H « onepulse » des produits déhydrofluorés (d_PVDF) (600 MHz, 15 kHz, 298 K). Les spectres sont superposés aux spectres obtenus par déconvolution à l'aide du logiciel DmFit.

4.1.5.2. Attribution des signaux sur le spectre ^{13}C

Les informations extraites à partir des spectres 1H sont confirmées par l'apparition des signaux des atomes de carbone éthyléniques à 103,3 ppm et 157,7 ppm sur les spectres ^{13}C CP-MAS des échantillons d_PVDF (**Figure 4.5**). Pour le produit d-16h_PVDF, deux nouveaux signaux apparaissent sur le spectre ^{13}C à 60,9 ppm et 14,5 ppm et correspondent, respectivement, aux signaux des atomes de carbone alcyne créés lors de la déhydrofluoruration accentuée et des fins de chaînes CH_3 formées à la suite de coupures des chaînes du polymère.

Donc nous pouvons remarquer une augmentation nette de l'intensité de ces nouveaux signaux au détriment des signaux du polymère après 16 h de réaction, ce qui confirme que le polymère a subi une déhydrofluoruration, des coupures de chaînes très importantes et une forte réticulation.

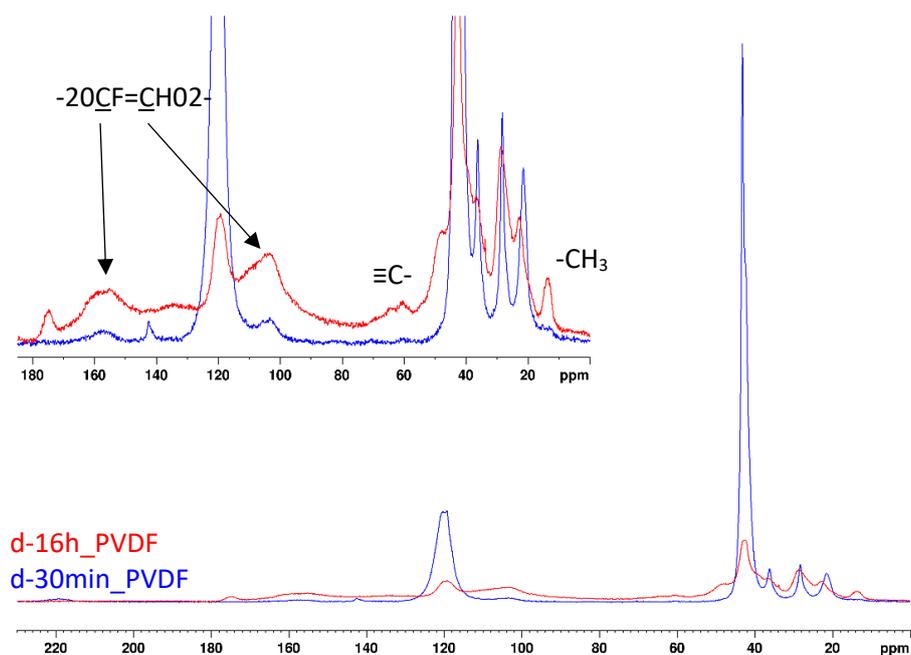


Figure 4.5: Spectres RMN 1D ^{13}C CP-MAS ($\tau_{\text{SL}} = 1$ ms, NS 30k correspondant à 17h d'acquisition) des produits déhydrofluorés 30 min et 16 h (600,25 MHz, 15 kHz, 298 K)

4.1.5.3. Mobilité moléculaire

Des analyses des différentes phases dans les d_PVDF ayant réagi 1 h ou 2 h, à l'aide d'expériences ^1H solidecho à 298 K et 343 K (**Figure 4 6**), ont permis de montrer des différences de mobilité entre les différents polymères (**Tableau 4.5**). Nous avons observé une augmentation des pourcentages de protons de la phase rigide au fur et à mesure que la déhydrofluoration se produit, passant de 53,7% initialement à 61,0% au bout d'1 h de réaction, et 73,5% au bout de 2 h. Ces résultats sont l'indication de la rigidification des chaînes à la suite de l'introduction des insaturations ou provoquée par une réorganisation des chaînes [180].

Toutefois, la proportion de protons dans la phase rigide (^1H rigides) déterminée par cette expérience ne s'apparente pas au taux de cristallinité puisque cette expérience prend en compte la relaxation transversale des protons des chaînes des phases cristalline et amorphe rigide du PVDF après la déhydrofluoration. Ce qui explique la différence de proportions entre ce pourcentage de ^1H rigides et le taux de cristallinité (par DSC).

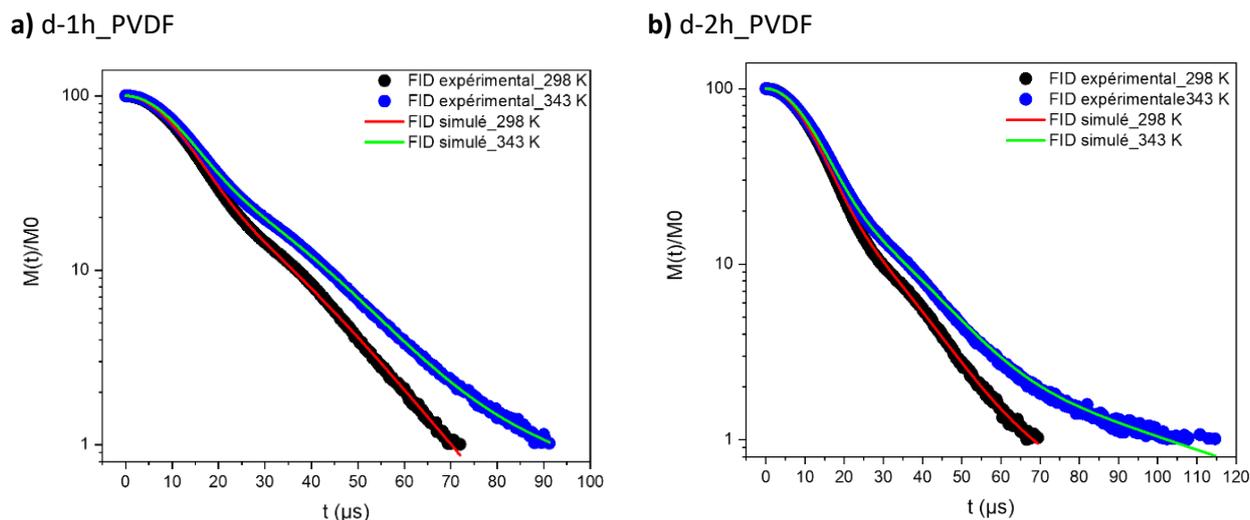


Figure 4.6 : Signaux de relaxation transversale ^1H (600,25 MHz, en mode statique) à 298 K et à 343 K pour le **a)** d-1h_PVDF et le **b)** d-2h_PVDF

Tableau 4.5 : Proportions des protons présents dans les 3 phases (rigide, amorphe contrainte et amorphe libre) et T_2 relatifs dans le PVDF et les produits déhydrofluorés pendant 1 h et 2 h

Produit	T (K)	^1H rigides (%)	T_{2s} (μs)	^1H am. contraints (%)	T_{2i} (μs)	^1H am. libres (%)	T_{2l} (μs)
PVDF	298	53,7	10	41,3	34	5,0	49
	343	53,7	11	29,4	44	16,9	49
d-1h_PVDF	298	61,0	10	36,3	29	2,7	31
	343	61,0	10	33,2	35	5,8	51
d-2h_PVDF	298	73,5	10	22,1	29	4,4	41
	343	73,5	10	20,7	34	5,8	59

D'après ces résultats, la déhydrofluoruration de la chaîne du PVDF est plus efficace à une concentration de DBU de 0,75 et 0,9 M. Dans la suite de cette étude, nous avons privilégié de travailler sur les produits déhydrofluorés avec une concentration de DBU à 0,9 M et avec des durées différentes pour interpréter l'influence de la déhydrofluoruration, et donc du taux d'insaturations %DHF, sur la sulfonation. Mais étant donné que nous avons observé un début de réticulation pour le produit d-2h_PVDF, et une réticulation trop importante dans le cas des produits d-5h_PVDF et d-16h_PVDF, nous avons seulement procédé à la sulfonation des produits d-15min_PVDF et d-1h_PVDF. Nous avons comparé leurs caractéristiques physico-chimiques aux produits S_PVDF sans déhydrofluoruration préalable.

4.2. Etude de la sulfonation des produits déhydrofluorés (S_d_PVDF)

Pour mieux comprendre la relation entre le taux de la déhydrofluoruration des chaînes du d_PVDF et le taux de sulfonation du PVDF, certains de ces produits déhydrofluorés (d_PVDF) ont subi une

sulfonation à l'aide de ClSO_3H concentré pour obtenir les produits sulfonés (S_dPVDF). Les conditions utilisées sont résumées dans le **Tableau 4.6**.

Tableau 4.6 : Conditions de sulfonation utilisées sur les produits déhydrofluorés ($d\text{PVDF}$)

Produit déhydrofluoré	C_{DBU}	T (°C)	Durée	Produit sulfoné	$\text{C}_{\text{ClSO}_3\text{H}}$ et T(°C)	Durée (h)
d-15min_PVDF	0,9 M	70	15 min	S-5h_d-15min_PVDF	100%vol. et 40°C	5
d-1h_PVDF			1 h	S-5h_d-1h_PVDF		5
				S-18h_d-1h_PVDF		18

4.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres IRTF obtenus pour les échantillons de d-15min_PVDF, S-5h_d-15min_PVDF, d-1h_PVDF, S-5h_d-1h_PVDF et S-18h_d-1h_PVDF sont représentés sur la **Figure 4.7**. Les bandes de vibrations caractéristiques des groupements d'acide sulfonique n'ont pas été observées sur les spectres. Néanmoins, les bandes de vibrations des elongations des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ – à 1690 cm^{-1} – dues à la déhydrofluoruration, et des carbonyles $\text{C}=\text{O}$ – à 1730 cm^{-1} – dues à la sulfonation sont clairement observées.

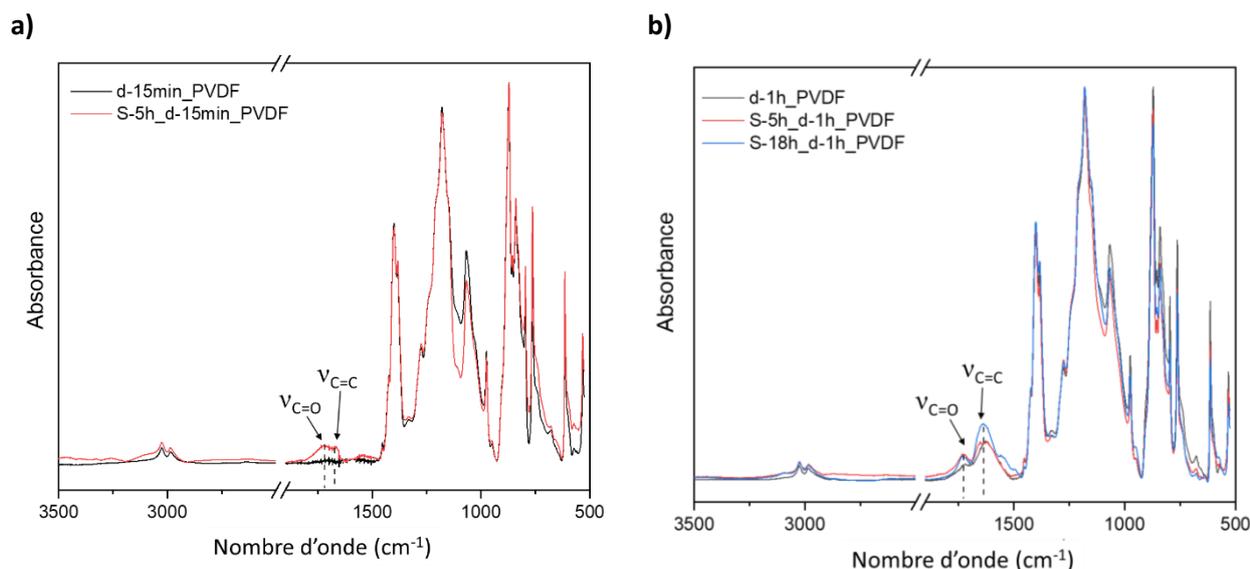


Figure 4.7 : Spectres IRTF des produits **a)** S-5h_d-15min_PVDF et d-15min_PVDF ; **b)** S-5h_d-1h_PVDF, S-18h_d-1h_PVDF et d-1h_PVDF

4.2.2. Analyse élémentaire

Les degrés de sulfonation (DS) des produits sulfonés après leur déhydrofluoruration (S_dPVDF) ont pu être calculés grâce à l'analyse élémentaire (**Tableau 4.7**) et comparés à ceux des produits S_dPVDF pour en déduire l'influence de la déhydrofluoruration préalable. Les valeurs obtenues montrent que la déhydrofluoruration n'a pas permis d'augmenter le DS_{AE} de manière significative, puisque pour 5 h de sulfonation le DS reste aux alentours de 3 à 5%. De plus, pour 18 h de sulfonation sur le d-1h_PVDF (avec 35,1% d'insaturations initiales déterminées par AE (DHF_{AE})), le DS n'est guère plus

important (5,5%) et il s'apparente au DS obtenu sans déhydrofluoration préalable (5,2% pour S-16h_PVDF).

Tableau 4.7 : Degrés de sulfonation calculés à partir des données obtenus par AE

Produit	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Nombre de soufre	DS _{AE} (%)
PVDF	39,8	3,3	1,8	0,0	-	-
S-5h_PVDF	39,3	2,9	0,0	1,4	208	2,8
S-5h_d-15min_PVDF	39,4	2,8	0,0	2,8	418	5,6
S-5h_d-1h_PVDF	44,2	2,8	0,5	1,7	256	3,4
S-16h_PVDF	36,3	3,0	0,0	2,6	388	5,2
S-18h_d-1h_PVDF	41,7	2,7	0,0	2,8	413	5,5

4.2.3. Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétrique (ATG) ont été réalisées sur les échantillons de S_d_PVDF (**Figure 4.8.a** et **c**) et les résultats obtenus confirment la sulfonation des produits S_d_PVDF (**Tableau 4.8**).

La température de dégradation des groupements SO₃H (Td1) est située entre 249 et 280°C pour ces produits S_d_PVDF. De plus, nous pouvons constater que le DS_{ATG} calculé est similaire (≈ 8%) pour les produits ayant réagi 5 h, avec ou sans déhydrofluoration.

Tableau 4.8 : Résultats d'ATG des produits S_PVDF et S_d_PVDF

Produit	T _{deg} ^a (°C)	Td1 ^b (°C)	Td2 ^c (°C)	%SO ₃ H ^d (%)	DS _{ATG} ^e (%)
PVDF	437	-	467	-	-
S-5h_PVDF	251	257	445	9,51	8,3
S-5h_d-15min_PVDF	274	249	469	7,09	6,0
S-5h_d-1h_PVDF	262	280	452	9,36	8,2
S-16h_PVDF	257*	251	453	9,19*	8,0*
S-18h_d-1h_PVDF	236	259	417	17,2	16,4

* produits humides, T_{deg} sous-estimée, DS_{ATG} surestimé

^a T_{deg} : température de dégradation mesurée à 5% de perte massique (95% m.)

^b Td1 : température de décomposition des groupements SO₃H correspondant au sommet du signal sur le thermogramme DTG

^c Td2 : température de décomposition de la chaîne de polymère PVDF correspondant au sommet du signal sur le thermogramme DTG

^d %SO₃H : pourcentage de perte massique correspondant au départ de SO₃H

^e DS_{ATG} : degré de sulfonation calculé à partir du %SO₃H

Dans le cas des produits ayant été sulfonés plus longtemps (S-16h_PVDF et S-18h_d-1h_PVDF), nous pouvons constater que l'incorporation d'insaturations a permis d'augmenter le DS_{ATG} jusque 16,4% pour le produit préalablement déhydrofluoré. En revanche, cette augmentation est peut-être due à une coupure des chaînes polymères puisque comme nous l'avons vu en section 4.1.3., la température de dégradation des courtes chaînes se trouvent dans la même zone de température que la température de dégradation des fonctions SO_3H (entre 230 et 280°C).

En revanche sur la courbe de DTG (**Figure 4.8.b. et d**) et pour les produits S-5h_d-1h_PVDF et S-18h_d-1h_PVDF, nous constatons une forte diminution du pic correspondant à la dégradation thermique des chaînes de polymère (vers 400-450°C), qui est aussi observée pour le produit de départ d-1h_PVDF (**Figure 4.3.b**) ce qui laisse supposer que le produit a subi une dégradation chimique supplémentaire après la sulfonation.

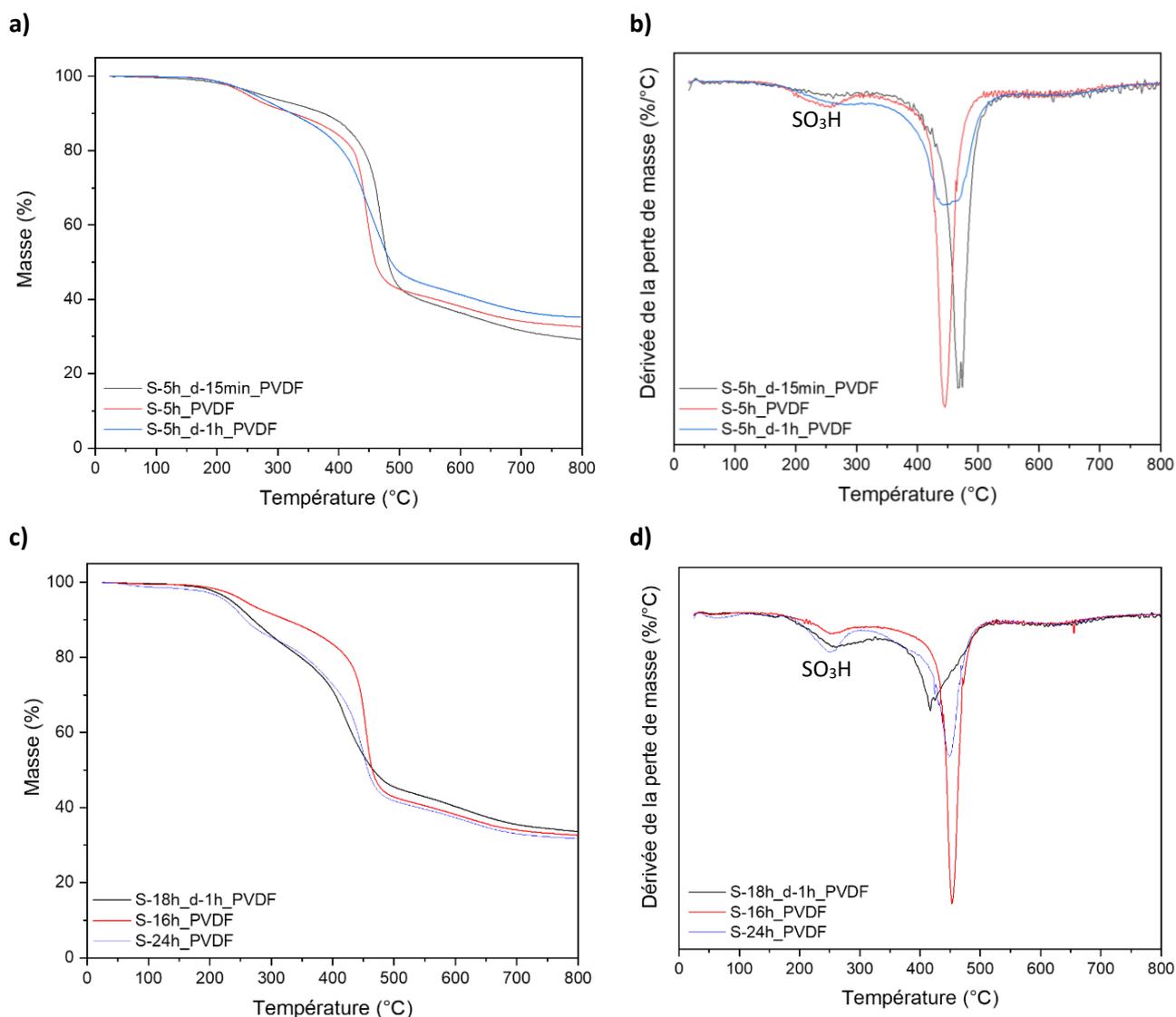


Figure 4.8 : **a)** Thermogrammes ATG des produits sulfonés pendant 5 h et **b)** DTG ; **c)** Thermogrammes ATG des produits sulfonés de 16 h à 24 h et **d)** DTG

4.2.4. Analyse calorimétrique différentielle à balayage

Les mesures par ACD des produits d-1h_PVDF, S-5h_d-1h_PVDF et S-18h_d-1h_PVDF sont résumées dans le **Tableau 4.9** pour visualiser l'impact de la sulfonation post-déhydrofluoration. Dans un premier temps, la T_f augmente de 156°C (d-1h_PVDF) à 160°C après 5 h de sulfonation (S-5h_d-1h_PVDF). Cette accroissement s'accompagne d'une augmentation du taux de cristallinité de 36% à 47%. Cette observation suggère donc que la sulfonation permet d'augmenter les interactions entre les chaînes lorsque le produit est dans un premier temps insaturé. Cependant, après 18 h de sulfonation (S-18h_d-1h_PVDF) la T_f diminue à 150°C (et le X_c à 26%) ce qui traduit une sulfonation plus importante dans la phase cristalline lorsque le contact avec l'agent de sulfonation est prolongé. Cette évolution peut être due à des coupure de chaînes plus importante puisque le PVDF a d'abord été fragilisé par la DBU 0,9 M pendant 1h.

Comparés aux produits seulement sulfonés (S-5h_PVDF et S-16h_PVDF), le X_c des produits préalablement déhydrofluorés puis sulfonés (S_d_PVDF) a diminué : de 56% à 47% pour 5 h de sulfonation et de 55% à 26% pour de longues durées de sulfonation. Cela signifie que le matériau est devenu plus amorphe après la déhydrofluoration et la sulfonation car ces réactions ont introduit des doubles liaisons et de la réticulation dans le matériau en plus grand nombre.

Enfin, la recristallisation est également impactée par la sulfonation et de manière prononcée pour la sulfonation prolongée puisqu'une diminution de la T_c est observée de 122°C initialement pour d-1h_PVDF à 112°C pour S-18h_d-1h_PVDF. Ce résultat confirme la coupure des chaînes après sulfonation à cause de la déhydrofluoration préalable qui a fragilisé les chaînes polymère.

Nous pouvons conclure de ces résultats que la durée de la sulfonation exerce une grande influence sur les propriétés thermiques des produits S_d_PVDF, comparé aux résultats que nous avons eu pour les produits S_PVDF où les propriétés restaient similaires malgré de longues durées de sulfonation (jusqu'à 24h).

Tableau 4.9 : Résultats obtenus par ACD des produits déhydrofluorés puis sulfonés (S_d_PVDF) et comparaison avec leur équivalents sans déhydrofluoration (S_PVDF)

Produit	T_g (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)	X_c (%)
PVDF	-43	128	166	51
d-1h_PVDF	-41	122	156	36
S-5h_PVDF	-40	132	161	56
S-5h_d-1h_PVDF	-	126	160	47
S-16h_PVDF	-42	130	161	55
S-18h_d-1h_PVDF	-	112	150	26

4.2.5. Caractérisation par RMN en phase solide des produits sulfonés obtenus à partir des produits de déhydrofluoration (S_d_PVDF)

Pour identifier les signaux relatifs à la sulfonation par RMN ^1H en phase solide, nous avons choisi d'étudier le produit ayant réagi le plus longtemps, c'est-à-dire le S-18h_d-1h_PVDF. Après la sulfonation, l'intensité du signal vers 6-9 ppm a augmenté de 5,5% à 23,8% ce qui confirme l'introduction plus importante d'insaturations dans le produit dues à la déhydrofluoration supplémentaire en conditions super acide, et également la présence de groupements SO_3H dans le polymère (**Figure 4.9**).

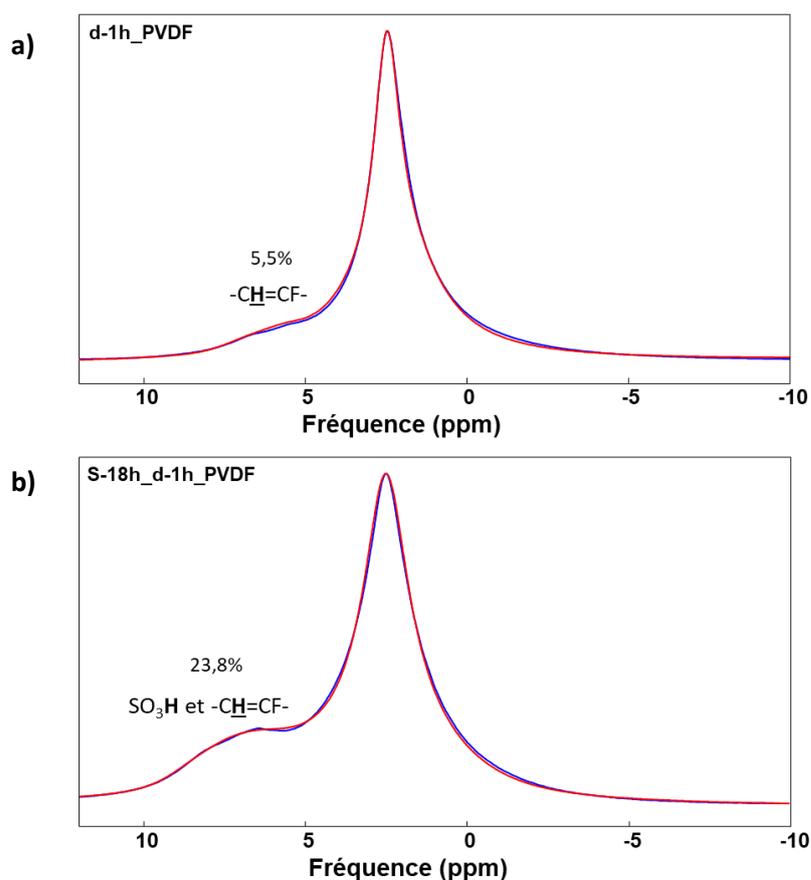


Figure 4.9 : Superpositions du spectre RMN solide 1D ^1H (600,25 MHz, 15 kHz, 298 K) (en bleu) avec le spectre obtenu par déconvolution à l'aide de DmFit (en rouge) pour : **a)** d-1h_PVDF et **b)** S-18h_d-1h_PVDF

Lorsque la température augmente de 298 K à 323 K, les signaux du spectre RMN ^1H du S-18h_d-1h_PVDF (DS_{AE} 5%) s'affinent légèrement, et nous observons l'apparition du signal à 7,5 ppm que nous avons attribué au proton labile du groupement SO_3H (**Figure 4.10**).

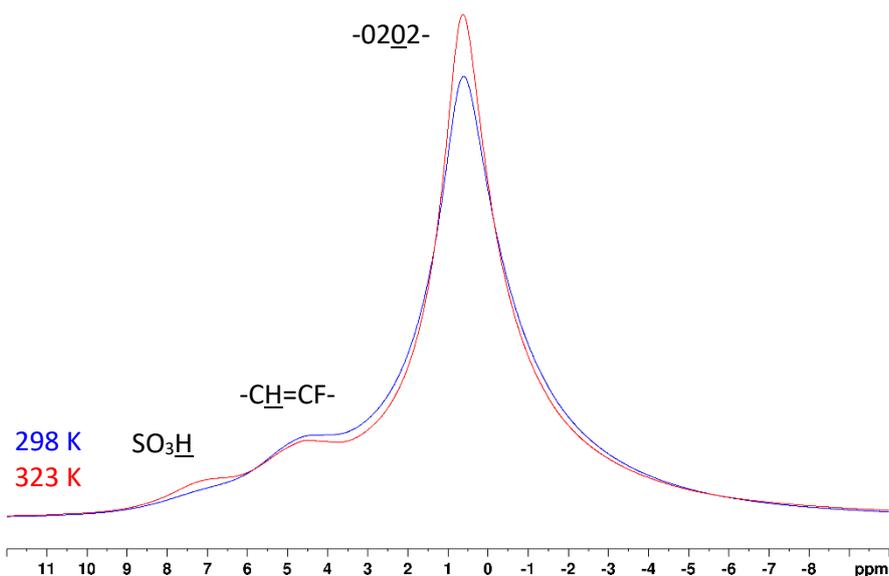


Figure 4.10 : Spectres RMN 1D ¹H (600,25 MHz, 15 kHz) à 298 K (en bleu) et 323 K (en rouge) du S-18h_d-1h_PVDF

Une expérience RMN 1D ¹H solidecho a été réalisée sur le produit S-18h_d-1h_PVDF à 298 K et 343 K (**Figure 4.11**) et les résultats obtenus pour les proportions de protons rigides, amorphes contraints et amorphes libres ont été comparés à ceux obtenus sur le d-1h_PVDF (**Tableau 4.10**). L'analyse des résultats montre que la sulfonation du d-1h_PVDF pour obtenir le produit S-18h_d-1h_PVDF avec un DS_{AE} de 5% s'accompagne d'une légère augmentation du pourcentage de protons dans la phase rigide passant de 61,0% à 67,0%. Cette rigidification du produit par la sulfonation est en cohérence avec nos observations précédentes sur les S_PVDF (chapitre 3).

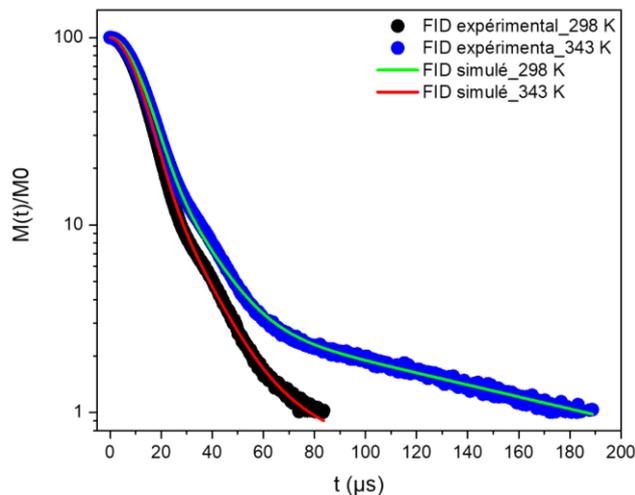


Figure 4.11 : Signaux de relaxation transversale ¹H (600,25 MHz, en mode statique) à 298 K et à 343 K pour le S-18h_d-1h_PVDF

Tableau 4.10 : Proportions des protons présents dans les 3 phases différentes (rigide, amorphe contrainte et amorphe libre) et T_2 relatifs dans d_1h_PVDF et son analogue sulfoné, le S-18h_d-1h_PVDF

Produit	T (K)	^1H rigides (%)	T_{2s} (μs)	^1H am. contraints (%)	T_{2i} (μs)	^1H am. libres (%)	T_{2l} (μs)
d-1h_PVDF	298	61,0	10	36,3	29	2,7	31
	343	61,0	10	33,2	35	5,8	51
S-18h_d-1h_PVDF	298	67,0	10	31,1	22	1,9	104
	343	67,0	11	29,1	26	3,9	136

4.3. Elaboration de membranes

Nous avons essayé de trouver les bonnes conditions d'élaboration des membranes de PVDF sulfoné et certaines analyses physico-chimiques qui ont été effectuées sur ces membranes.

4.3.1. Membrane de PVDF sulfonés (S_PVDF)

4.3.1.1. Solubilisation

Une fois les produits sulfonés obtenus (chapitre 3), nous avons essayé de les couler sous forme de membranes afin de tester leur tenue et leur conductivité protonique. Les tests d'élaboration de membranes ont été faits en utilisant les échantillons de PVDF sulfonés à 40°C avec ClSO_3H (100%vol.) pendant 3 h (S-3h_PVDF) et 5 h (S-5h_PVDF).

Dans un premier temps, nous avons essayé de solubiliser les produits sulfonés obtenus (S-3h_PVDF et S-5h_PVDF) avec une concentration de 5%*m*. en solution dans le DMF. 2 mL de solution ont été prélevés à l'aide d'une seringue et déposés sur une plaque en verre 5 cm x 5 cm hydrophobisée, et chauffée à 50°C. Dans le cas de S-3h_PVDF, la membrane déformée obtenue avait une épaisseur variable d'environ 60 μm . Pour le S-5h_PVDF, la membrane obtenue s'est fissurée au moment de l'évaporation et avait une épaisseur d'environ 77 μm . Parfois, lorsque la concentration des solutions est élevée, une membrane non homogène est obtenue provoquant l'apparition de fissures au moment de l'évaporation.

Afin d'éviter l'apparition de fissures, nous avons donc voulu diminuer le concentration des solutions préparées à 4%*m* dans le DMF. Nous avons aussi testé deux surface de coulage différentes (verre hydrophobisé ou Téflon™) pour voir s'il y avait une amélioration sur la formation potentielle d'une membrane de polymère. Malheureusement, pour S-3h_PVDF et S-5h_PVDF et dans le cas de la surface en Téflon™, la solution au contact de la surface se rétractait, donc les membranes obtenues étaient déformées et très épaisses, ce qui les rendaient rigides et, par conséquent, facilement cassantes. Cette surface n'est donc pas adaptée à nos produits sulfonés. Dans le cas de la surface en verre hydrophobe, les membranes obtenues étaient moins épaisses (30 μm), et difficiles à décoller de la plaque ce qui les rendaient également très fragiles, car elles se cassaient facilement.

Puisque la diminution de la concentration n'a pas abouti à l'obtention de membranes et afin d'améliorer le caractère filmogène de ces produits, nous avons augmenté la concentration massique

des solution à 10%*m*. La membrane obtenue de S-3h_PVDF se décollait facilement de la surface en verre hydrophobisé et était homogène d'une épaisseur de 70 μm . En revanche, la membrane obtenue de S-5h_PVDF avait une épaisseur de 180 μm et était difforme et facilement cassante.

Finalement, la membrane de S-5h_PVDF était trop friable malgré plusieurs tests de concentrations massiques différentes, et de surfaces de coulage différentes (verre ou Téflon™). Si la concentration était faible, la viscosité de la solution était trop faible pour mettre assez de matière sur la plaque, donc avec l'évaporation du solvant il ne restait que des morceaux espacés sur la plaque en verre. A l'inverse, en augmentant la concentration, la viscosité est augmentée mais la membrane devient trop épaisse (150-200 μm) et donc facilement cassante. De plus, la membrane se déformait lorsque le solvant s'évaporait. Cette membrane de S-5h_PVDF obtenue était encore trop fragile pour être analysée en conductivité protonique, mais certains morceaux étaient assez larges pour réaliser des mesures d'angle de contact.

Ces premiers résultats mettent en lumière la perte des propriétés filmogènes du PVDF après sa sulfonation puisque la concentration utilisée pour obtenir un film de PVDF (10%*m*.) n'est plus adaptée pour les films de S-PVDF.

4.3.1.2. Caractérisation physico-chimique

4.3.1.2.1. Conductivité protonique

Malgré plusieurs tentatives nous n'avons pas été en mesure jusqu'alors d'obtenir des résultats en conductivité protonique, car les conditions de mise en forme des membranes de S_PVDF n'ont pas été trouvées pour nos produits. Néanmoins, le S-3h_PVDF a donné un film avec une tenue mécanique suffisante pour pouvoir mesurer sa conductivité protonique. Malheureusement, les mesures de conductivité protonique n'ont donné aucune valeur pour cette membrane que ce soit à 70°C ou à 100°C pour un taux d'humidité de 100%. Ce résultat coïncide avec les degrés de sulfonation déterminés précédemment (DS_{AE} 0%, DS_{ATG} 0% et DS_{RMIN} 0,23%) qui sont beaucoup trop faibles pour envisager de détecter une conductivité protonique.

4.3.1.2.2. Caractère hydrophile/hydrophobe

Afin d'étudier le changement de caractère hydrophile/hydrophobe de la membrane PVDF après la réaction de sulfonation, nous avons réalisé des mesures d'angle de contact en présence d'eau MilliQ (**Tableau 4.11**). Pour le S-5h_PVDF, la membrane était très friable et nous n'avons pu faire ces mesures que sur de petits morceaux.

Tableau 4.11 : Résultats obtenus pour les mesures de l'angle de contact

Produit	Angle de contact à l'eau
PVDF	$84,3^\circ \pm 1,8^\circ$
S-3h_PVDF	$75,9^\circ \pm 2,7^\circ$
S-5h_PVDF	$46,1^\circ \pm 1,6^\circ$

Tout d'abord, nous avons obtenu un angle de contact à l'eau de $84,3^\circ$ pour la membrane de PVDF qui se rapproche des données de la littérature : 88° [184] ou encore entre $59,0$ et $98,1^\circ$ selon la masse molaire du polymère et la méthode de formation de la membrane utilisée [185].

Lorsque la durée de sulfonation augmente, l'angle de contact à l'eau diminue (**Figure 4.12**), ce qui traduit une hydrophobicité diminuée par la présence plus importante de groupements SO_3H [102].

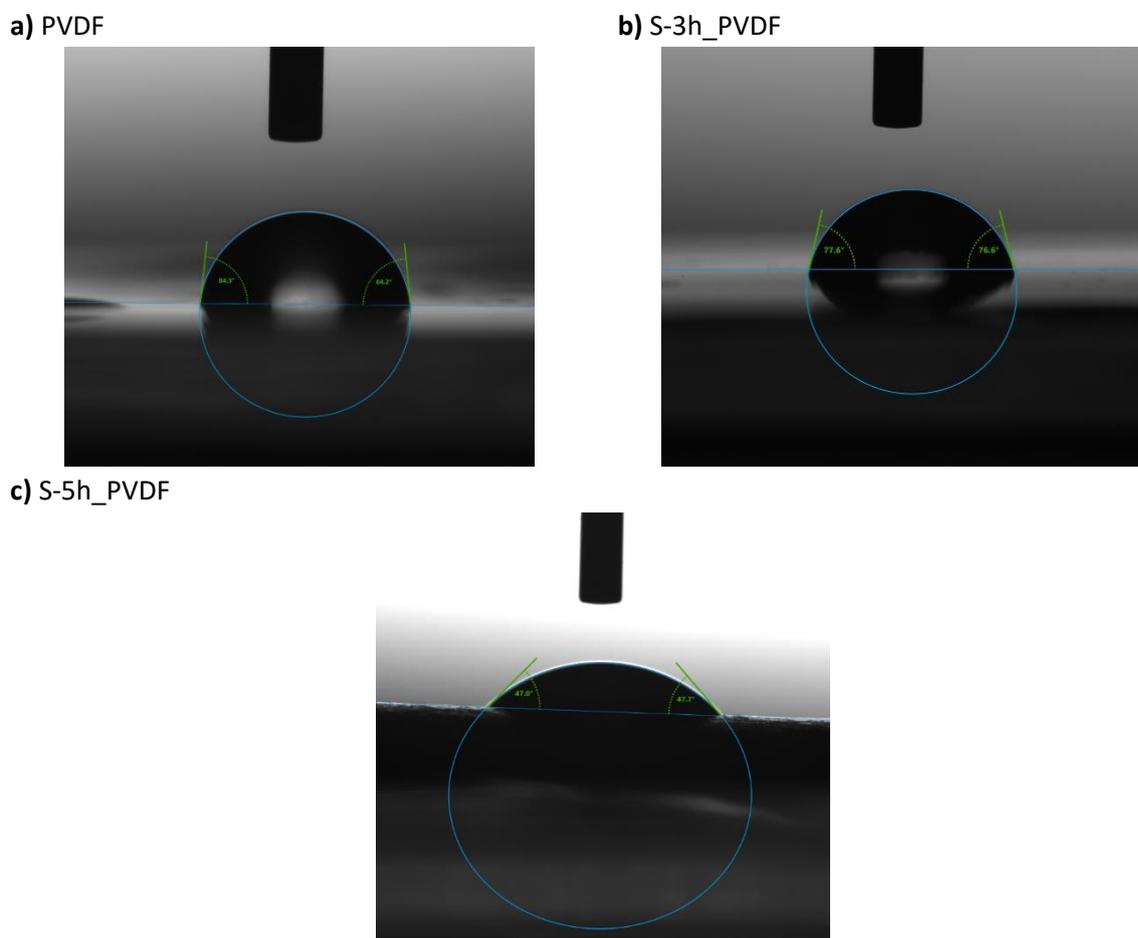


Figure 4.12 : Photos des mesures de l'angle de contact à 20°C avec l'eau distillée pour les membranes de **a)** PVDF ; **b)** S-3h_PVDF et **c)** S-5h_PVDF

4.3.2. Membrane de PVDF déhydrofluoré sulfoné (S_d_PVDF)

Malgré le fait que le produit de départ de PVDF déhydrofluoré présentait une insolubilité dans le DMF, nous avons essayé de solubiliser le S-5h_d-1h_PVDF dans le DMF à 5% m. pensant que la réaction de sulfonation aurait aidé à améliorer la solubilité du produit. Mais même si ce produit n'était pas réticulé, la solution obtenue était inhomogène et visqueuse, dû à la présence d'insaturations dans le produit. La partie solubilisée a tout de même été coulée sur une plaque en verre hydrophobe $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$. Après évaporation du solvant, nous n'avons pas pu obtenir de membrane homogène, celle-ci était trop fragile. Malheureusement, ce protocole de préparation des membranes n'était pas adapté pour nos produits déhydrofluorés puis sulfonés.

4.4. Conclusion

La base DBU est une base très efficace pour introduire des insaturations dans la chaîne polymère. Toutefois, les conditions de déhydrofluoration doivent être modérées pour éviter la réticulation du PVDF. Pour cela, nous estimons les conditions limites de la déhydrofluoration du PVDF avec la DBU à une concentration de 0,9 M pendant 1 h à 70°C.

Concernant la déhydrofluoration du PVDF, nous avons constaté une rigidification importante des échantillons d_PVDF, ce qui était attendu au vu de l'introduction de doubles liaisons et de réticulation pour certains produits d_PVDF. Cette rigidification a pu être mise en évidence par des expériences de spectroscopie RMN 1D ^1H et ^{13}C en phase solide.

La sulfonation des produits d_PVDF les moins réticulés et le calcul de DS par différentes méthodes (DS_{AE} , DS_{ATG}) n'a malheureusement pas montré d'amélioration du taux de sulfonation par rapport à la sulfonation directe du PVDF (S_{PVDF}). Nous estimons donc que l'utilisation d'une base forte comme la DBU pour la déhydrofluoration du PVDF ne permet pas de générer suffisamment de doubles liaisons *cis* accessibles au groupement SO_3 .

Des tentatives de préparation de membranes à partir des S_{PVDF} (obtenus au chapitre 3) ont été un échec. Des essais, utilisant des concentrations massiques en polymère dans le DMF différentes ou différentes surfaces de coulage n'ont pas permis d'obtenir des membranes de qualité pour leur utilisation en PEMFC.

Conclusion générale et perspectives

Les objectifs principaux de ce travail de thèse étaient d'étudier de manière précise la post-sulfonation d'un polymère fluoré, le PVDF, à l'aide de la spectroscopie RMN multinoyaux $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}\}$ uni- et bi-dimensionnelles afin (i) d'attribuer tous les signaux dû à la sulfonation de ce polymère et comprendre le mécanisme impliqué de la sulfonation et (ii) de pouvoir quantifier le taux de groupements d'acide sulfonique réellement greffés à la chaîne polymère.

La littérature présente de nombreuses études par spectroscopie RMN sur différents types de PVDF. La sulfonation du PVDF est généralement étudiée d'un point de vue matériau avec très peu d'études de la microstructure du polymère sulfoné par spectroscopie RMN. Etant donné que les propriétés macroscopiques sont liées à la microstructure du polymère, il nous a paru essentiel d'approfondir cette voie.

Le PVDF commercial (Kynar[®] HSV900 PWD) qui nous a été fourni par Arkema a été caractérisé au préalable pour pouvoir identifier les nouveaux signaux sur les spectres RMN des S_PVDF dus à la sulfonation.

La RMN multinoyaux $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}\}$ à une ou deux dimensions a permis de mettre en évidence la déhydrofluoruration du PVDF par l'attaque d'un acide fort, l'acide chlorosulfonique, sur des retournements queue-queue dans la chaîne polymère. Nous avons constaté que la sulfonation a lieu principalement sur ces sites insaturés en passant par la formation d'une β -sultone. Malheureusement, cette sulfonation se retrouve rapidement limitée, car cette réaction a lieu principalement au niveau des insaturations de configuration *cis*. De plus, nous avons réussi à identifier deux sites de sulfonation sur la chaîne de PVDF qui mettent en évidence la formation de β -cétone acide sulfonique au niveau de retournements et double retournements. Nous avons également proposé une double déhydrofluoruration suivie d'une estérification pour rendre compte de la séquence identifiée par différentes expériences RMN.

Parmi les expériences RMN utilisées, nous retiendrons particulièrement les expériences 1D TOCSY sélectives avec ou sans découplage du fluor, l'expérience 2D ^1H - ^{19}F HeteroCOSY ainsi que l'expérience 2D ^1H - ^{13}C HSQC-avec édition de multiplicité qui ont été d'un grand intérêt pour l'attribution des sites sulfonés

Les différentes conditions (durée, température, concentration de ClSO_3H , forme initiale du PVDF) de sulfonation du PVDF par l'acide chlorosulfonique ont été étudiées, et le taux de sulfonation déterminé par RMN reste relativement faible ($\text{DS}_{\text{RMN}} < 0,7\%$) et donc insuffisant pour assurer une bonne conductivité protonique.

De plus, nous avons constaté que la sulfonation prolongée du PVDF altère sa capacité à former une membrane stable pour une utilisation en tant qu'électrolyte solide pour l'application PEMFC.

Les conditions de sulfonation utilisées lors de ce travail de thèse ne permettent donc pas d'utiliser le S_PVDF en tant que seul polymère pour produire une membrane pour PEMFC.

Pour obtenir un degré de sulfonation plus élevé, et en se basant sur nos résultats obtenus lors de la sulfonation du PVDF, nous avons envisagé d'incorporer plus d'insaturations dans la chaîne polymère afin d'améliorer la post-sulfonation de ces produits par l'acide chlorosulfonique. Nous avons utilisé une base forte, la DBU, connue pour être efficace pour introduire des insaturations dans la chaîne de PVDF. Nous avons fait varier la durée de déhydrofluoration et la concentration en DBU, et nous avons estimé les conditions limites de cette réaction à 70°C pendant 1 h et avec une concentration en DBU de 0,9 M.

En revanche, ce protocole de déhydrofluoration suivi de la sulfonation n'a pas permis d'améliorer le taux de sulfonation du PVDF, et les DS calculés par AE et par ATG n'ont pas montré d'augmentation significative.

De plus, les produits obtenus S_d_PVDF ne sont pas propices à une bonne solubilisation, ce qui a empêché leur étude par RMN en solution mais également de mettre en place les conditions de mise en forme pour l'obtention des membranes.

De nombreuses perspectives peuvent être envisagées pour la poursuite de ces travaux.

À court terme, l'analyse de produits obtenus par la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) peut être envisagée afin de déterminer le DS de nos produits à l'état solide et de permettre une étude comparative sur tous les échantillons S_PVDF et S_d_PVDF.

Afin d'améliorer les propriétés filmogènes du PVDF lorsqu'il est sulfoné, il serait intéressant de considérer des conditions de sulfonation moins fortes (diminuer la concentration en ClSO₃H < 75%vol. à 40°C, ou diminuer la température < 25°C pour 100%vol. ClSO₃H). L'obtention de films par la thermocompression peut également être envisagée afin d'éviter les problèmes de solubilisation jusqu'alors rencontrés.

Il faudrait pouvoir envisager des techniques de modification du PVDF permettant d'introduire de façon contrôlée et en majorité des liaisons insaturées de configuration *cis* afin de favoriser la sulfonation passant par la formation de la β -sultone, et cela dans le but d'augmenter le degré de sulfonation des produits de PVDF sulfonés et par conséquent la conductivité protonique dans la PEM. Pour se faire, nous pourrions envisager d'utiliser l'éthylènediamine (EDA) (pKa = 10,7) comme base alternative à la DBU afin de mieux contrôler la réticulation qui a lieu lors de la déhydrofluoration [180].

Il pourrait être intéressant d'étudier la sulfonation sur d'autres matrices de polymères fluorés tels que le PVDF-*co*-HFP pour évaluer si la présence de groupements CF₃ modifie le mécanisme de sulfonation.

Références bibliographiques

- [1] S. Adhikari, M.K. Pagels, J.Y. Jeon, C. Bae, Ionomers for electrochemical energy conversion & storage technologies, *Polymer*. 211 (2020) 123080.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123080>.
- [2] Décryptage : faut-il abandonner le véhicule à hydrogène en raison de son rendement énergétique ?, *Fr. Hydrogène*. (2019).
<https://s3.production.france-hydrogene.org/uploads/sites/4/2022/04/FH-Note-sur-le-rendement-de-la-chaine-H2.pdf> (accessed July 18, 2022).
- [3] W. Sung, Y. Song, K. Yu, T. Lim, Recent advances in the development of Hyundai Kia's fuel cell electric vehicles, *SAE Int. J. Engines*. 3 (2010) 2010-01-1089.
<https://doi.org/10.4271/2010-01-1089>.
- [4] K.A. Mauritz, R.B. Moore, State of understanding of Nafion, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4535–4586.
<https://doi.org/10.1021/cr0207123>.
- [5] I. Vlassiuk, P. Chaturvedi, D.B. Shinde, S. Smirnov, G. Polyzos, Innovative proton-conductive membranes based on two-dimensional materials, 2020.
<https://info.ornl.gov/sites/publications/Files/Pub152761.pdf>.
- [6] R. Borduin, A. J. Headley, W. Li, D. Chen, A review on humidification membrane materials for fuel cells, *Adv. Mater. Lett.* 9 (2018) 225–233.
<https://doi.org/10.5185/amlett.2018.1886>.
- [7] J.-P. Poirot-Crouvezier, Transport électrique routier – Véhicules à pile à combustible, *Tech. l'Ingénieur*. D5570V2 (2015).
- [8] K.A. Page, B.W. Rowe, An overview of polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, in: K.A. Page, C.L. Soles, J. Runt (Eds.), *Polym. Energy Storage Deliv. Polyelectrolytes Batter. Fuel Cell*, American Chemical Society, 2012: pp. 147–164.
<https://doi.org/10.1021/bk-2012-1096.ch009>.
- [9] Y. Zhao, Y. Mao, W. Zhang, Y. Tang, P. Wang, Reviews on the effects of contaminations and research methodologies for PEMFC, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 23174–23200.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.145>.
- [10] L. Yan, Y. Hu, X. Zhang, B. Yue, Applications of NMR techniques in the development and operation of proton exchange membrane fuel cells, in: *Annu. Reports NMR Spectrosc.*, 1st ed., Elsevier Ltd., 2016: pp. 149–213.
<https://doi.org/10.1016/bs.arnmr.2015.11.003>.
- [11] C. Houchins, G. Kleen, J. Spendelow, J. Kopasz, D. Peterson, N. Garland, D. Ho, J. Marcinkoski, K. Martin, R. Tyler, D. Papageorgopoulos, U.S. DOE progress towards developing low-cost, high performance, durable polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, *Membranes*. 2 (2012) 855–878.
<https://doi.org/10.3390/membranes2040855>.
- [12] G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110-160°C), *J. Memb. Sci.* 185 (2001) 73–81.
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00635-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00635-9).
- [13] R.E. Yonoff, G.V. Ochoa, Y. Cardenas-Escorcia, J.I. Silva-Ortega, L. Meriño-Stand, Research

- trends in proton exchange membrane fuel cells during 2008–2018: A bibliometric analysis, *Heliyon*. 5 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01724>.
- [14] S. Banerjee, D.E. Curtin, Nafion® perfluorinated membranes in fuel cells, *J. Fluor. Chem.* 125 (2004) 1211–1216.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2004.05.018>.
- [15] H.A. Elwan, M. Mamlouk, K. Scott, A review of proton exchange membranes based on protic ionic liquid/polymer blends for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources*. 484 (2021) 229197.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229197>.
- [16] Z. Cui, E. Drioli, Y.M. Lee, Recent progress in fluoropolymers for membranes, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 164–198.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.008>.
- [17] C.A. Wilkie, J.R. Thomsen, M.L. Mittleman, Interaction of poly(methyl methacrylate) and Nafions, *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 901–909.
<https://doi.org/10.1002/app.1991.070420404>.
- [18] S.R. Samms, S. Wasmus, R.F. Savinell, Thermal stability of Nafion® in simulated fuel cell environments, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1498–1504.
<https://doi.org/10.1149/1.1836669>.
- [19] T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson, The morphology in Nafion® perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19 (1981) 1687–1704.
<https://doi.org/10.1002/pol.1981.180191103>.
- [20] S.C. Yeo, A. Eisenberg, Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 21 (1977) 875–898.
<https://doi.org/10.1002/app.1977.070210401>.
- [21] E. Ogungbemi, O. Ijaodola, F.N. Khatib, T. Wilberforce, Z. El Hassan, J. Thompson, M. Ramadan, A.G. Olabi, Fuel cell membranes – pros and cons, *Energy*. 172 (2019) 155–172.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.034>.
- [22] D.W. Shin, M.D. Guiver, Y.M. Lee, Hydrocarbon-based polymer electrolyte membranes: importance of morphology on ion transport and membrane stability, *Chem. Rev.* 117 (2017) 4759–4805.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00586>.
- [23] F.P. Orfino, S. Holdcroft, The morphology of Nafion: are ion clusters bridged by channels or single ionic sites?, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 3 (2000) 285–290.
<https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20108107>.
- [24] M. Fujimura, T. Hashimoto, H. Kawai, Small-angle x-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 2. Models for ionic scattering maximum, *Macromolecules*. 15 (1982) 136–144.
<https://doi.org/10.1021/ma00229a028>.
- [25] H.L. Yeager, A. Steck, Cation and water diffusion in Nafion ion exchange membranes: influence of polymer structure, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1880–1884.
<https://doi.org/10.1149/1.2127757>.
- [26] G. Gebel, Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry

- membrane to solution, *Polymer*. 41 (2000) 5829–5838.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00770-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00770-3).
- [27] L. Rubatat, A.L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion, *Macromolecules*. 35 (2002) 4050–4055.
<https://doi.org/10.1021/ma011578b>.
- [28] L. Rubatat, G. Gebel, O. Diat, Fibrillar structure of Nafion: Matching fourier and real space studies of corresponding films and solutions, *Macromolecules*. 37 (2004) 7772–7783.
<https://doi.org/10.1021/ma049683j>.
- [29] D.E. Curtin, R.D. Lousenberg, T.J. Henry, P.C. Tangeman, M.E. Tisack, Advanced materials for improved PEMFC performance and life, *J. Power Sources*. 131 (2004) 41–48.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.01.023>.
- [30] M. Litt, A reevaluation of Nafion morphology, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 213 (1997) 33.
https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/5166318.
- [31] H.-G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller, Nano structure of Nafion: a SAXS study, *Electrochim. Acta*. 46 (2001) 1559–1563.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00753-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00753-2).
- [32] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen, Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes, *Nat. Mater.* 7 (2008) 75–83.
<https://doi.org/10.1038/nmat2074>.
- [33] K.D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *J. Memb. Sci.* 185 (2001) 29–39.
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00632-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00632-3).
- [34] F. Ahmed, S.C. Sutradhar, T. Ryu, H. Jang, K. Choi, H. Yang, S. Yoon, M.M. Rahman, W. Kim, Comparative study of sulfonated branched and linear poly(phenylene)s polymer electrolyte membranes for fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 5374–5385.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.175>.
- [35] L. Franck-Lacaze, C. Bonnet, F. Lapique, Les membranes pour piles à combustibles PEMFC, *Tech. l'Ingénieur*. AF6933V1 (2016).
- [36] L. Wu, Z. Zhang, J. Ran, D. Zhou, C. Li, T. Xu, Advances in proton-exchange membranes for fuel cells: an overview on proton conductive channels (PCCs), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 4870.
<https://doi.org/10.1039/c3cp50296a>.
- [37] R. Devanathan, Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 1 (2008) 101–119.
<https://doi.org/10.1039/b808149m>.
- [38] K.-D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4637–4678.
<https://doi.org/10.1021/cr020715f>.
- [39] M. Odgaard, The use of perfluorinated sulfonic acid (PFSA) membrane as electrolyte in fuel cells, in: *Adv. Fluoride-Based Mater. Energy Convers.*, Elsevier, 2015: pp. 325–374.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800679-5.00014-2>.
- [40] G.G. Kumar, A.R. Kim, K. Suk, R. Elizabeth, Nafion membranes modified with silica sulfuric acid

- for the elevated temperature and lower humidity operation of PEMFC, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 9788–9794.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.083>.
- [41] M.P. Rodgers, Z. Shi, S. Holdcroft, Transport properties of composite membranes containing silicon dioxide and Nafion, *J. Memb. Sci.* 325 (2008) 346–356.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.045>.
- [42] P. Costamagna, C. Yang, A.B. Bocarsly, S. Srinivasan, Nafion 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100°C, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 1023–1033.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00829-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00829-5).
- [43] X. Sun, S.C. Simonsen, T. Norby, A. Chatzitakis, Composite membranes for high temperature PEM fuel cells and electrolyzers: A critical review, *Membranes*. 9 (2019).
<https://doi.org/10.3390/membranes9070083>.
- [44] P. Khomein, W. Ketelaars, T. Lap, G. Liu, Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane : A review of sulfonation and crosslinking methods, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 137 (2021) 110471.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110471>.
- [45] P.C. Okonkwo, I. Ben Belgacem, W. Emori, P.C. Uzoma, Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 27956–27973.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.032>.
- [46] M. Takasaki, Y. Nakagawa, Y. Sakiyama, K. Tanabe, K. Ookubo, N. Sato, T. Minamide, H. Nakayama, M. Hori, Degradation study of perfluorosulfonic acid polymer electrolytes: approach from decomposition product analysis, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) F413–F416.
<https://doi.org/10.1149/2.076304jes>.
- [47] A.D.F. Bruijn, G.J.M. Janssen, PEM fuel cell materials: costs, performance, and durability, in: T.E. Lipman, A.Z. Weber (Eds.), *Fuel Cells Hydrog. Prod.*, Springer New York, New York, NY, 2019.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4939-7789-5>.
- [48] N. Esmaili, E.M. Gray, C.J. Webb, Non-fluorinated polymer composite proton exchange membranes for fuel cell applications - a review, *ChemPhysChem*. 20 (2019) cphc.201900191.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201900191>.
- [49] O. Savadogo, Emerging membranes for electrochemical systems: (I) solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 29 (1998) 47–66.
<https://doi.org/10.1002/chin.199847334>.
- [50] T.K. Maiti, J. Singh, P. Dixit, J. Majhi, S. Bhushan, A. Bandyopadhyay, S. Chattopadhyay, Advances in perfluorosulfonic acid-based proton exchange membranes for fuel cell applications: A review, *Chem. Eng. J. Adv.* 12 (2022) 100372.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100372>.
- [51] A. Jamil, S. Rafiq, T. Iqbal, H.A.A. Khan, H.M. Khan, B. Azeem, M.Z. Mustafa, A.S. Hanbazazah, Current status and future perspectives of proton exchange membranes for hydrogen fuel cells, *Chemosphere*. 303 (2022) 135204.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135204>.
- [52] A. Kusoglu, A.Z. Weber, New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers, *Chem. Rev.* 117 (2017) 987–1104.

- <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>.
- [53] B. Améduri, The Promising Future of Fluoropolymers, *Macromol. Chem. Phys.* 221 (2020) 1900573.
<https://doi.org/10.1002/macp.201900573>.
- [54] J. Walkowiak-Kulikowska, J. Wolska, H. Koroniak, Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs), *Phys. Sci. Rev. 2* (2017) 293–347.
<https://doi.org/10.1515/psr-2017-0018>.
- [55] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 9349–9384.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>.
- [56] K.D. Kreuer, M. Schuster, B. Obliers, O. Diat, U. Traub, A. Fuchs, U. Klock, S.J. Paddison, J. Maier, Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells, *J. Power Sources.* 178 (2008) 499–509.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.011>.
- [57] S. Hamrock, Membranes and MEA's for dry, hot operating conditions, (2009).
https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review09/fc_13_hamrock.pdf (accessed July 2, 2022).
- [58] S. Motupally, A.J. Becker, J.W. Weidner, Diffusion of water in Nafion 115 membranes, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3171.
<https://doi.org/10.1149/1.1393879>.
- [59] G.A. Eisman, The application of Dow Chemical's perfluorinated membranes in proton-exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources.* 29 (1990) 389–398.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(90\)85012-2](https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)85012-2).
- [60] V. Arcella, A. Ghielmi, L. Merlo, M. Gebert, Membrane electrode assemblies based on perfluorosulfonic ionomers for an evolving fuel cell technology, *Desalination.* 199 (2006) 6–8.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.128>.
- [61] L. Merlo, A. Ghielmi, L. Cirillo, M. Gebert, V. Arcella, Membrane electrode assemblies based on HYFLON® ion for an evolving fuel cell technology, *Sep. Sci. Technol.* 42 (2007) 2891–2908.
<https://doi.org/10.1080/01496390701558334>.
- [62] A. Ghielmi, P. Vaccarone, C. Troglia, V. Arcella, Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer, *J. Power Sources.* 145 (2005) 108–115.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.068>.
- [63] A. Stassi, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci, A.S. Arico, L. Merlo, C. Oldani, E. Pagano, Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation, *J. Power Sources.* 196 (2011) 8925–8930.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.084>.
- [64] A.S. Aricò, A. Di Blasi, G. Brunaccini, F. Sergi, G. Dispenza, L. Andaloro, M. Ferraro, V. Antonucci, P. Asher, S. Buche, D. Fongalland, G.A. Hards, J.D.B. Sharman, A. Bayer, G. Heinz, N. Zandonà, R. Zuber, M. Gebert, M. Corasaniti, A. Ghielmi, D.J. Jones, High temperature operation of a solid polymer electrolyte fuel cell stack based on a new ionomer membrane, *Fuel Cells.* 10 (2010) 1013–1023.
<https://doi.org/10.1002/fuce.201000031>.
- [65] H. Pu, *Polymers for PEM Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Inc., 2014.
<https://doi.org/10.1002/9781118869345>.

- [66] C. Liu, L. Li, Z. Liu, M. Guo, L. Jing, B. Liu, Z. Jiang, T. Matsumoto, M.D. Guiver, Sulfonated naphthalenic polyimides containing ether and ketone linkages as polymer electrolyte membranes, *J. Memb. Sci.* 366 (2011) 73–81.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.09.027>.
- [67] N. Tan, G. Xiao, D. Yan, G. Sun, Preparation and properties of polybenzimidazoles with sulfophenylsulfonyl pendant groups for proton exchange membranes, *J. Memb. Sci.* 353 (2010) 51–59.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.02.029>.
- [68] S. Banerjee, K.K. Kar, Impact of degree of sulfonation on microstructure, thermal, thermomechanical and physicochemical properties of sulfonated poly ether ether ketone, *Polymer*. 109 (2017) 176–186.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.030>.
- [69] G. Wu, S.-J. Lin, I.-C. Hsu, J.-Y. Su, D.W. Chen, Study of high performance sulfonated polyether ether ketone composite electrolyte membranes, *Polymers*. 11 (2019) 1177.
<https://doi.org/10.3390/polym11071177>.
- [70] X. Li, S. Wang, H. Zhang, C. Lin, X. Xie, C. Hu, R. Tian, Sulfonated poly(arylene ether sulfone)s membranes with distinct microphase-separated morphology for PEMFCs, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 33978–33990.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.199>.
- [71] Q. Guo, P. N. Pintauro, H. Tang, S. O'Connor, Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes, *J. Memb. Sci.* 154 (1999) 175–181.
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00282-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00282-8).
- [72] S. Thangarasu, T.H. Oh, Progress in poly(phenylene oxide) based cation exchange membranes for fuel cells and redox flow batteries applications, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 38381–38415.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.081>.
- [73] G.N. Richards, Ion-exchange membranes by sulfonation of poly(vinylidene fluoride) films, *J. Appl. Polym. Sci.* 8 (1964) 2269–2280.
<https://doi.org/10.1002/app.1964.070080523>.
- [74] S. Pal, R. Mondal, U. Chatterjee, Sulfonated polyvinylidene fluoride and functional copolymer based blend proton exchange membrane for fuel cell application and studies on methanol crossover, *Renew. Energy*. 170 (2021) 974–984.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.046>.
- [75] Arkema, Kynar® PVDF: Performance characteristics & data, (2018).
<https://hpp.arkema.com/en/product-families/kynar-fluoropolymer-family/download-performance-characteris/> (accessed July 17, 2019).
- [76] Arkema, Chemical resistance tables, (2018) 1–38.
<https://hpp.arkema.com/en/product-families/kynar-fluoropolymer-family/chemical-resistance-fuel-resistance/kynar-pvdf-chemical-resistance-chart/> (accessed July 17, 2019).
- [77] M.I. Bro, The stability of fluorine-containing polymers to amines, *J. Appl. Polym. Sci.* 1 (1959) 310–312.
<https://doi.org/10.1002/app.1959.070010307>.
- [78] S. Ebnesajjad, Introduction to fluoropolymers, in: S. Ebnesajjad (Ed.), *Introd. to Fluoropolymers Mater. Technol. Appl.*, Elsevier, 2013: pp. 63–89.

- <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-7442-5.00006-1>.
- [79] M. Pianca, E. Barchiesi, G. Esposto, S. Radice, End groups in fluoropolymers, *J. Fluor. Chem.* 95 (1999) 71–84.
[https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(98\)00304-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(98)00304-2).
- [80] Arkema, PVDF electrode binders & separator coatings, (2018).
<https://www.extremematerials-arkema.com/en/markets-and-applications/renewable-energy/lithium-ion-battery/> (accessed July 17, 2019).
- [81] K.K. Jana, C. Charan, V.K. Shahi, K. Mitra, B. Ray, D. Rana, P. Maiti, Functionalized poly(vinylidene fluoride) nanohybrid for superior fuel cell membrane, *J. Memb. Sci.* 481 (2015) 124–136.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.053>.
- [82] T. Zhang, W. He, J. Goldbach, D. Mountz, J. Yi, In situ proton exchange membrane fuel cell durability of poly(vinylidene fluoride)/polyelectrolyte blend Arkema M43 membrane, *J. Power Sources.* 196 (2011) 1687–1693.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.040>.
- [83] A. Bagheri, M. Javanbakht, H. Beydaghi, P. Salarizadeh, A. Shabanikia, H. Salar Amoli, Sulfonated poly(etheretherketone) and sulfonated polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene based blend proton exchange membranes for direct methanol fuel cell applications, *RSC Adv.* 6 (2016) 39500–39510.
<https://doi.org/10.1039/C6RA00038J>.
- [84] S. Das, P. Kumar, K. Dutta, P.P. Kundu, Partial sulfonation of PVdF-co-HFP: a preliminary study and characterization for application in direct methanol fuel cell, *Appl. Energy.* 113 (2014) 169–177.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.07.030>.
- [85] V. Kumar, A. Nandy, S. Das, M. Salahuddin, P.P. Kundu, Performance assessment of partially sulfonated PVdF-co-HFP as polymer electrolyte membranes in single chambered microbial fuel cells, *Appl. Energy.* 137 (2015) 310–321.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.073>.
- [86] A. Uma Devi, A. Muthumeenal, R.M. Sabarathinam, A. Nagendran, Fabrication and electrochemical properties of SPVdF-co-HFP/SPES blend proton exchange membranes for direct methanol fuel cells, *Renew. Energy.* 102, Part (2017) 258–265.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.10.060>.
- [87] O. Prakash, K.K. Jana, R. Jain, P. Shah, M. Manohar, V.K. Shahi, P. Maiti, Functionalized poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) membrane for fuel cell, *Polymer.* 151 (2018) 261–268.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.086>.
- [88] L. Ahmadian-Alam, H. Mahdavi, Preparation and characterization of PVDF-based blend membranes as polymer electrolyte membranes in fuel cells: Study of factor affecting the proton conductivity behavior, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018) 2287–2299.
<https://doi.org/10.1002/pat.4340>.
- [89] S.T. Iacono, D. Ewald, A. Sankhe, A. Rettenbacher, D.W. Smith, Sulfonated fluorovinylene aromatic ether polymers for proton exchange membranes, *High Perform. Polym.* 19 (2007) 581–591.
<https://doi.org/10.1177/0954008307081200>.
- [90] B. Liu, G.P. Robertson, D.S. Kim, M.D. Guiver, W. Hu, Z. Jiang, Aromatic poly(ether ketone)s with

- pendant sulfonic acid phenyl groups prepared by a mild sulfonation method for proton exchange membranes, *Macromolecules*. 40 (2007) 1934–1944.
<https://doi.org/10.1021/ma061705+>.
- [91] B. Liu, G.P. Robertson, D.S. Kim, X. Sun, Z. Jiang, M.D. Guiver, Enhanced thermo-oxidative stability of sulfophenylated poly(ether sulfone)s, *Polymer*. 51 (2010) 403–413.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.12.014>.
- [92] J. Yuk, S. Lee, A.F. Nugraha, H. Lee, S. Park, S. Yim, B. Bae, Synthesis and characterization of multi-block poly (arylene ether sulfone) membranes with highly sulfonated blocks for use in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Memb. Sci.* 518 (2016) 50–59.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.06.037>.
- [93] D.D. Perrin, Ionisation constants of inorganic acids and bases in aqueous solution (Second edition), in: *Ionis. Constants Inorg. Acids Bases Aqueous Solut. Second Ed.*, 1982: pp. 1–138.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-029214-4.50008-8>.
- [94] Y. Hu, L. Yan, B. Yue, Sulfonation mechanism of polysulfone in concentrated sulfuric acid for proton exchange membrane fuel cell applications, *ACS Omega*. 5 (2020) 13219–13223.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01252>.
- [95] Y. Hu, L. Yan, B. Yue, Sulfonation mechanisms of aromatic polymers for PEMFC applications, *Fuel Cells*. (2021) 196–207.
<https://doi.org/10.1002/fuce.202000189>.
- [96] R. Guan, C. Gong, D. Lu, H. Zou, W. Lu, Development and characterization of homogeneous membranes prepared from sulfonated poly(phenylene oxide), *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 1244–1250.
<https://doi.org/10.1002/app.22257>.
- [97] H. Fu, L. Jia, J. Xu, Studies on the sulfonation of poly(phenylene oxide) (PPO) and permeation behavior of gases and water vapor through sulfonated PPO membranes. I. Sulfonation of PPO and characterization of the products, *J. Appl. Polym. Sci.* 51 (1994) 1399–1404.
<https://doi.org/10.1002/app.1994.070510806>.
- [98] Y. Gao, Z. Zhang, S. Zhong, R. Daneshfar, Preparation and application of aromatic polymer proton exchange membrane with low-sulfonation degree, *Int. J. Chem. Eng.* 2020 (2020) 1–9.
<https://doi.org/10.1155/2020/8834471>.
- [99] J. Kerres, W. Cui, S. Reichle, New sulfonated engineering polymers via the metalation route. I. Sulfonated poly(ethersulfone) PSU Udel via metalation-sulfination-oxidation, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 34 (1996) 2421–2438.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19960915\)34:12<2421::AID-POLA17>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19960915)34:12<2421::AID-POLA17>3.0.CO;2-A).
- [100] J. Wolska, J. Walkowiak-Kulikowska, On the sulfonation of fluorinated aromatic polymers: Synthesis, characterization and effect of fluorinated side groups on sulfonation degree, *Eur. Polym. J.* 129 (2020) 109635.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109635>.
- [101] P. Knauth, H. Hou, E. Bloch, E. Sgreccia, M.L. Di Vona, Thermogravimetric analysis of SPEEK membranes: Thermal stability, degree of sulfonation and cross-linking reaction, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 92 (2011) 361–365.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.012>.
- [102] H. Farrokhzad, T. Kikhavani, F. Monnaie, S.N. Ashrafizadeh, G. Koeckelberghs, T. Van Gerven, B. Van der Bruggen, Novel composite cation exchange films based on sulfonated PVDF for

- electromembrane separations, *J. Memb. Sci.* 474 (2015) 167–174.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.002>.
- [103] A. Ahmadi, O. Qanati, M.S. Seyed Dorraji, M.H. Rasoulifard, V. Vatanpour, Investigation of antifouling performance a novel nanofibrous S-PVDF/PVDF and S-PVDF/PVDF/GO membranes against negatively charged oily foulants, *J. Memb. Sci.* 536 (2017) 86–97.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.04.056>.
- [104] Y. Yagizatli, B. Ulas, A. Sahin, I. Ar, Investigation of sulfonation reaction kinetics and effect of sulfonation degree on membrane characteristics for PEMFC performance, *Ionics*. 28 (2022) 2323–2336.
<https://doi.org/10.1007/s11581-022-04494-7>.
- [105] J. Yang, C. Dong, X. Huang, J. Zhao, Sulfonation of polyvinylidene difluoride resin and its application in extraction of restriction enzymes from DNA digestion solutions, *Anal. Biochem.* 322 (2003) 99–103.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2697\(03\)00463-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2697(03)00463-9).
- [106] G.N.B. Baroña, B.J. Cha, B. Jung, Negatively charged poly(vinylidene fluoride) microfiltration membranes by sulfonation, *J. Memb. Sci.* 290 (2007) 46–54.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.12.013>.
- [107] Y. Lei, Y. Luo, F. Chen, L. Mei, Sulfonation process and desalination effect of polystyrene/PVDF semi-interpenetrating polymer network cation exchange membrane, *Polymers*. 6 (2014) 1914–1928.
<https://doi.org/10.3390/polym6071914>.
- [108] M.T. Bishop, F.E. Karasz, P.S. Russo, K.H. Langley, Solubility and Properties of Poly(aryl ether ketone) in Strong acids, *Macromolecules*. 18 (1985) 86–93.
[https://doi.org/0024-9297/85/2218-0086\\$01.50/0](https://doi.org/0024-9297/85/2218-0086$01.50/0).
- [109] F. Kucera, J. Jancar, Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: A review, *Polym. Eng. Sci.* 38 (1998) 783–792.
<https://doi.org/10.1002/pen.10244>.
- [110] C.A. Idibie, S.A. Abdulkareem, C.H. vZ Pienaar, S.E. Iyuke, L. VanDyk, Mechanism and kinetics of sulfonation of polystyrene - butadiene rubber with chlorosulfonic acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 1600–1604.
<https://doi.org/10.1021/ie9012858>.
- [111] E. Katoh, K. Ogura, I. Ando, An NMR study of poly(vinylidene fluoride) structure by ¹H, ¹³C, and ¹⁹F triple resonance method, *Polym. J.* 26 (1994) 1352–1359.
<https://doi.org/10.1295/polymj.26.1352>.
- [112] J. Battiste, R.A. Newmark, Applications of ¹⁹F multidimensional NMR, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 48 (2006) 1–23.
<https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2005.10.002>.
- [113] F.T. Lin, F.M. Lin, Chain microstructure of poly(vinylidene fluoride) by 282 MHz ¹⁹F-NMR spectroscopy, *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* 26 (1989) 1–16.
<https://doi.org/10.1080/00222338908053841>.
- [114] J.-P. Macheteau, H. Oulyadi, B. van Hemelryck, M. Bourdonneau, D. Davoust, 2D experiments for the characterization of fluorinated polymers: pulsed-field gradients ¹H–¹⁹F hetero-COSY and its selective version, *J. Fluor. Chem.* 104 (2000) 149–154.
[https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)00213-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00213-X).

- [115] P.L. Rinaldi, S. Baiagern, P. Fox, J.L. Howell, L. Li, X. Li, D.F. Lyons, E.F. McCord, S.K. Sahoo, E.B. Twum, F.J. Wyzgoski, Advanced solution 2D-NMR of fluoropolymers, in: H.N. Cheng, T. Asakura, A.D. English (Eds.), *NMR Spectrosc. Polym. Innov. Strateg. Complex Macromol.*, American Chemical Society, 2011: pp. 355–369.
<https://doi.org/10.1021/bk-2011-1077.ch021>.
- [116] E.B. Twum, E.F. McCord, D.F. Lyons, P.A. Fox, P.L. Rinaldi, Characterization of end groups and branching structures in copolymers of vinylidene fluoride with hexafluoropropylene using multidimensional NMR spectroscopy, *Eur. Polym. J.* 51 (2014) 136–150.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.12.006>.
- [117] J. Guiot, B. Ameduri, B. Boutevin, Radical homopolymerization of vinylidene fluoride initiated by tert -butyl peroxyvalate. Investigation of the microstructure by ^{19}F and ^1H NMR spectroscopies and mechanisms, *Macromolecules.* 35 (2002) 8694–8707.
<https://doi.org/10.1021/ma0202641>.
- [118] P. Wormald, B. Ameduri, R.K. Harris, P. Hazendonk, High-resolution ^{19}F and ^1H NMR of a vinylidene fluoride telomer, *Polymer.* 49 (2008) 3629–3638.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.06.043>.
- [119] R. Saint-Loup, B. Ameduri, Photochemical induced polymerization of vinylidene fluoride (VDF) with hydrogen peroxide to obtain original telechelic PVDF, *J. Fluor. Chem.* 116 (2002) 27–34.
[https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00067-2).
- [120] E.B. Twum, X. Li, E.F. McCord, P.A. Fox, D.F. Lyons, P.L. Rinaldi, 2D-NMR studies of polyvinylidene fluoride, in: *Adv. Fluorine-Containing Polym.*, American Chemical Society, 2012: pp. 187–213.
<https://doi.org/10.1021/bk-2012-1106.ch012>.
- [121] R.E. Cais, N.J.A. Sloane, A statistical theory of directional isomerism in polymer chains and its application to polyvinylidene fluoride, *Polymer.* 24 (1983) 179–187.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(83\)90130-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(83)90130-1).
- [122] L. Hedhli, N. Mekhilef, S. Moyses, R.H. Lewis, Characterization of randomly branched poly(vinylidene fluoride), *Macromolecules.* 41 (2008) 2011–2021.
<https://doi.org/10.1021/ma071160z>.
- [123] P.L. Rinaldi, J. Baughman, L. Li, X. Li, L. Paudel, E.B. Twum, B. Zhang, E.F. McCord, F.J. Wyzgoski, Liquid-state NMR of fluoropolymers, in: *EMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2013: pp. 109–148.
<https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm1301>.
- [124] E.O. Stejskal, J.E. Tanner, Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 288–292.
<https://doi.org/10.1063/1.1695690>.
- [125] K.F. Morris, C.S. Johnson, Diffusion-ordered two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 3139–3141.
<https://doi.org/10.1021/ja00034a071>.
- [126] E.B. Twum, C. Gao, X. Li, E.F. McCord, P.A. Fox, D.F. Lyons, P.L. Rinaldi, Characterization of the chain-ends and branching structures in polyvinylidene fluoride with multidimensional NMR, *Macromolecules.* 45 (2012) 5501–5512.
<https://doi.org/10.1021/ma300835s>.
- [127] C. Xu, Y. Wan, D. Chen, C. Gao, H. Yin, D. Fetherston, E. Kupce, G. Lopez, B. Ameduri, E.B. Twum,

- F.J. Wyzgoski, X. Li, E.F. McCord, P.L. Rinaldi, 19F DOSY diffusion-NMR spectroscopy of fluoropolymers, *Magn. Reson. Chem.* 55 (2017) 472–484.
<https://doi.org/10.1002/mrc.4454>.
- [128] Q. Zhao, P. Majsztrik, J. Benziger, Diffusion and interfacial transport of water in Nafion, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 2717–2727.
<https://doi.org/10.1021/jp1112125>.
- [129] J. Li, K.G. Wilmsmeyer, L.A. Madsen, Anisotropic diffusion and morphology in perfluorosulfonate ionomers investigated by NMR, *Macromolecules.* 42 (2009) 255–262.
<https://doi.org/10.1021/ma802106g>.
- [130] J. Li, J.K. Park, R.B. Moore, L.A. Madsen, Linear coupling of alignment with transport in a polymer electrolyte membrane, *Nat. Mater.* 10 (2011) 507–511.
<https://doi.org/10.1038/nmat3048>.
- [131] A. Adams, Analysis of solid technical polymers by compact NMR, *Trends Anal. Chem.* 83 (2016) 107–119.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.04.003>.
- [132] L. Li, B. Zhang, F. Wyzgoski, X. Li, E.F. McCord, P.L. Rinaldi, Use of 1 H/ 13 C/ 19 F Triple Resonance 3D-NMR to Characterize the Stereosequences in Poly(vinyl fluoride), *ACS Macro Lett.* 2 (2013) 141–145.
<https://doi.org/10.1021/mz300599u>.
- [133] E.B. Twum, E.F. McCord, P.A. Fox, D.F. Lyons, P.L. Rinaldi, Characterization of Backbone Structures in Poly(vinylidene fluoride- co -hexafluoropropylene) Copolymers by Multidimensional 19 F NMR Spectroscopy, *Macromolecules.* 46 (2013) 4892–4908.
<https://doi.org/10.1021/ma400683w>.
- [134] P. Holstein, U. Scheler, R.K. Harris, Triple-channel Solid-State NMR investigation of poly(vinylidene fluoride) polymorphs, *Magn. Reson. Chem.* 35 (1997) 647–649.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-458X\(199709\)35:9<647::AID-OMR145>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-458X(199709)35:9<647::AID-OMR145>3.0.CO;2-O).
- [135] P. Holstein, G.A. Monti, R.K. Harris, Proton spin-diffusion in PVDF: a 1H–19F CP/MAS NMR study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 3549–3555.
<https://doi.org/10.1039/a902556a>.
- [136] S. Ando, R.K. Harris, S.A. Reinsberg, Solid-state 1H → 19F/19F → 1H CP/MAS NMR study of poly(vinylidene fluoride), *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 97–106.
<https://doi.org/10.1002/mrc.964>.
- [137] S. Ando, R.K. Harris, P. Hazendonk, P. Wormald, Selective NMR pulse sequences for the study of solid hydrogen-containing fluoropolymers, *Macromol. Rapid Commun.* 26 (2005) 345–356.
<https://doi.org/10.1002/marc.200400517>.
- [138] S. Ando, R.K. Harris, U. Scheler, Fluorine-19 NMR of solids containing both fluorine and hydrogen, *EMagRes.* 2007 (2007) 1–20.
<https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm0171>.
- [139] Y. Koseki, K. Aimi, S. Ando, Crystalline structure and molecular mobility of PVDF chains in PVDF/PMMA blend films analyzed by solid-state 19F MAS NMR spectroscopy, *Polym. J.* 44 (2012) 757–763.
<https://doi.org/10.1038/pj.2012.76>.
- [140] G.R. Goward, M.F.H. Schuster, D. Sebastiani, I. Schnell, H.W. Spiess, High-resolution solid-state NMR studies of imidazole-based proton conductors: Structure motifs and chemical exchange

- from ^1H NMR, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 9322–9334.
<https://doi.org/10.1021/jp0259521>.
- [141] G. Ye, N. Janzen, G.R. Goward, Solid-State NMR Study of Two Classic Proton Conducting Polymers: Nafion and Sulfonated Poly(ether ether ketone)s, *Macromolecules.* 39 (2006) 3283–3290.
<https://doi.org/10.1021/ma0523825>.
- [142] M. Robert, A. El Kaddouri, J.-C. Perrin, S. Leclerc, O. Lottin, Towards a NMR-based method for characterizing the degradation of Nafion XL membranes for PEMFC, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3209–F3216.
<https://doi.org/10.1149/2.0231806jes>.
- [143] N.E. De Almeida, D.K. Paul, K. Karan, G.R. Goward, ^1H Solid-State NMR Study of Nanothin Nafion Films, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 1280–1285.
<https://doi.org/10.1021/jp5086747>.
- [144] A.Y. Nosaka, Y. Nosaka, Behavior of water molecules in PEFCs as studied by ^1H NMR spectroscopy, *ECS Trans.* 16 (2008) 937–944.
<https://doi.org/10.1149/1.2981933>.
- [145] J. Yamashita, M. Shioya, M. Nakatani, Preparation of carbon fibers and films from poly(vinylidene fluoride) using chemical dehydrofluorination, *Carbon.* 36 (1998) 1240–1243.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)80008-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)80008-0).
- [146] M.J. Han, G.N.B. Baroña, B. Jung, Effect of surface charge on hydrophilically modified poly(vinylidene fluoride) membrane for microfiltration, *Desalination.* 270 (2011) 76–83.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.024>.
- [147] Z. Dong, Q. Zhang, C. Yu, J. Peng, J. Ma, X. Ju, M. Zhai, Effect of ionic liquid on the properties of poly(vinylidene fluoride)-based gel polymer electrolytes, *Ionics.* 19 (2013) 1587–1593.
<https://doi.org/10.1007/s11581-013-0905-2>.
- [148] P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S.D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes, *J. Memb. Sci.* 229 (2004) 95–106.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.019>.
- [149] A. Tampieri, M. Szabó, F. Medina, H. Gulyás, A brief introduction to the basics of NMR spectroscopy and selected examples of its applications to materials characterization, *Phys. Sci. Rev.* 6 (2021) 1–41.
<https://doi.org/10.1515/psr-2019-0086>.
- [150] D.G. Davis, A. Bax, Simplification of ^1H NMR Spectra by selective excitation of experimental subspectra, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7198–7199.
<https://doi.org/10.1021/ja00310a085>
- [151] K. Hatada, T. Kitayama, *NMR Spectroscopy of Polymers*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2004.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-08982-8>.
- [152] J. Keeler, *Comprendre la RMN*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2015.
- [153] X. Li, J. Baughman, C. Gao, L. Li, P.L. Rinaldi, E.F. McCord, F.J. Wyzgoski, Multidimensional NMR of fluoropolymers, in: *Fluoropolymer Sci. Technol.* First Ed., 2014: pp. 565–598.
<https://doi.org/10.1002/9781118850220.ch24>.
- [154] G. Lopez, C. Gao, L. Li, F.J. Wyzgoski, A. Thenappan, P.L. Rinaldi, B. Ameduri, Synthesis and

- microstructural characterization of poly(chlorotrifluoroethylene-co-vinylidene chloride) copolymers, *Polym. Chem.* 6 (2015) 3790–3799.
<https://doi.org/10.1039/c5py00271k>.
- [155] M. Guerre, G. Lopez, T. Soulestin, C. Totée, B. Améduri, G. Silly, V. Ladmira, A Journey into the microstructure of PVDF made by RAFT, *Macromol. Chem. Phys.* 217 (2016) 2275–2285.
<https://doi.org/10.1002/macp.201600109>.
- [156] P.A. Mirau, *A practical guide to understanding the NMR of polymers*, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [157] S.R. Hartmann, E.L. Hahn, Nuclear double resonance in the rotating Frame, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2042–2053.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.2042>.
- [158] V. Gowda, *Combined experimental and theoretical studies on dithiocarbamate complexes of Yttrium, Lanthanum, and Bismuth*, Lelua University of Technology (Sweden) and University of Oulu (Finland), 2014.
- [159] R.N. Ibbett, *NMR spectroscopy of polymers*, First ed., Blackie Academic & Professional, London, 1993.
- [160] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra*, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70–76.
<https://doi.org/10.1002/mrc.984>.
- [161] M. Duer, *Solid-State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*, Blackwell Science Ltd, 2002.
- [162] A.A. Parker, *Solid State NMR of polymers: A review of molecular and morphology*, *A. A. Park. Consult. Prod. Dev.* (2004) 1–24.
<https://aaparkerconsulting.com/wp-content/uploads/2019/01/Solid-State-NMR-of-Polymers-A-Review-of-Molecular-Motions-and-Morphology.pdf>.
- [163] P. Wormald, D.C. Apperley, F. Beaume, R.K. Harris, Fluorine-19 solid-state NMR investigation of regiodefective semicrystalline α -poly(vinylidene fluoride), *Polymer.* 44 (2003) 643–651.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00821-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00821-2).
- [164] P. Wormald, B. Ameduri, R.K. Harris, P. Hazendonk, Fluorine-19 solid state NMR study of vinylidene fluoride polymers using selective relaxation filters, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 30 (2006) 114–123.
<https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2006.05.003>.
- [165] Q. Chen, H. Kurosu, *Solid-State NMR studies on semicrystalline polymers*, in: *Annu. Reports NMR Spectrosc.*, 2007: pp. 247–281.
[https://doi.org/10.1016/S0066-4103\(07\)61104-1](https://doi.org/10.1016/S0066-4103(07)61104-1).
- [166] V.M. Litvinov, M. Bertmer, L. Gasper, D.E. Demco, B. Blümich, Phase composition of block copoly(ether ester) thermoplastic elastomers studied by Solid-State NMR techniques, *Macromolecules.* 36 (2003) 7598–7606.
<https://doi.org/10.1021/ma030314h>.
- [167] A. Salimi, A.A. Yousefi, *Analysis Method: FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films*, *Polym. Test.* 22 (2003) 699–704.
[https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00003-5).

- [168] Y. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, E. Bormashenko, Analysis Methode: vibrational spectrum of PVDF and its interpretation, *Polym. Test.* 23 (2004) 791–796.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.04.001>.
- [169] X. Cai, T. Lei, D. Sun, L. Lin, A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR, *RSC Adv.* 7 (2017) 15382–15389.
<https://doi.org/10.1039/C7RA01267E>.
- [170] L. Ruan, X. Yao, Y. Chang, L. Zhou, G. Qin, X. Zhang, Properties and applications of the β phase poly(vinylidene fluoride), *Polymers.* 10 (2018) 228.
<https://doi.org/10.3390/polym10030228>.
- [171] D. Lu, H. Zou, R. Guan, H. Dai, L. Lu, Sulfonation of polyethersulfone by chlorosulfonic acid, *Polym. Bull.* 54 (2005) 21–28.
<https://doi.org/10.1007/s00289-005-0361-x>.
- [172] F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, E. Passalacqua, Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 1250–1256.
[https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000808\)77:6<1250::AID-APP9>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000808)77:6<1250::AID-APP9>3.0.CO;2-R).
- [173] S. Russo, K. Behari, S. Chengji, M. Pianca, E. Barchiesi, G. Moggi, Synthesis and microstructural characterization of low-molar-mass poly(vinylidene fluoride), *Polymer.* 34 (1993) 4777–4781.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90718-P](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90718-P).
- [174] D.C. England, alpha-sulfopolyfluoromonocarboxylic acids and derivatives hydrolyzable thereto, US Patent 2,852,554, 1958.
- [175] M. Kaneko, S. Kumagai, T. Nakamura, H. Sato, Study of sulfonation mechanism of low-density polyethylene films with fuming sulfuric acid, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 2435–2442.
<https://doi.org/10.1002/app.13404>.
- [176] D. Rahrig, W.J. MacKnight, R.W. Lenz, Sulfonation of a polypentenamer and preparation of its hydrogenated derivatives, *Macromolecules.* 12 (1979) 195–203.
<https://doi.org/10.1021/ma60068a006>.
- [177] R. Rath, P. Kumar, D. Rana, V. Mishra, A. Kumar, S. Mohanty, S.K. Nayak, Sulfonated PVDF nanocomposite membranes tailored with graphene oxide nanoparticles: Improved proton conductivity and membrane selectivity thereof, *J. Mater. Sci.* 57 (2022) 3565–3585.
<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06803-3>.
- [178] F. Trotta, E. Drioli, G. Moraglio, E.B. Poma, Sulfonation of polyetheretherketone by chlorosulfuric acid, *J. Appl. Polym. Sci.* 70 (1998) 477–482.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19981017\)70:3<477::AID-APP8>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19981017)70:3<477::AID-APP8>3.0.CO;2-K).
- [179] P. Holstein, U. Scheler, R.K. Harris, Semicrystallinity and polymorphism in PVDF: A solid-state ^{19}F n.m.r. investigation, *Polymer.* 39 (1998) 4937–4941.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10257-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10257-9).
- [180] J. Lin, M.H. Malakooti, H.A. Sodano, Thermally stable poly(vinylidene fluoride) for high-performance printable piezoelectric devices, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 21871–21882.
<https://doi.org/10.1021/acsmi.0c03675>.
- [181] K. Kaupmees, A. Trummal, I. Leito, Basicities of strong bases in water: a computational study, *Croat. Chem. Acta.* 87 (2014) 385–395.
<https://doi.org/10.5562/cca2472>.

- [182] G.C. Aspey, R.D. Chambers, M.J. Salisbury, G. Moggi, Polymer chemistry. Part 1. Model compounds related to hexafluoropropenevinylidene fluoride elastomer, *J. Fluor. Chem.* 40 (1988) 261–282.
[https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)83069-9](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)83069-9).
- [183] A. Taguet, L. Sauguet, B. Ameduri, B. Boutevin, Fluorinated cotelomers based on vinylidene fluoride (VDF) and hexafluoropropene (HFP): Synthesis, dehydrofluorination and grafting by amine containing an aromatic ring, *J. Fluor. Chem.* 128 (2007) 619–630.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2007.02.005>.
- [184] M. Gryta, M. Barancewicz, Influence of morphology of PVDF capillary membranes on the performance of direct contact membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 358 (2010) 158–167.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.04.044>.
- [185] M. Haponska, A. Trojanowska, A. Nogalska, R. Jastrzab, T. Gumi, B. Tylkowski, PVDF Membrane Morphology—Influence of Polymer Molecular Weight and Preparation Temperature, *Polymers.* 9 (2017) 718.
<https://doi.org/10.3390/polym9120718>.
- [186] Y. Wang, H. Wang, K. Liu, T. Wang, C. Yuan, H. Yang, Effect of dehydrofluorination reaction on structure and properties of PVDF electrospun fibers, *RSC Adv.* 11 (2021) 30734–30743.
<https://doi.org/10.1039/d1ra05667k>.
- [187] G. Li, W. Kujawski, E. Rynkowska, Advancements in proton exchange membranes for high-performance high-temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFC), *Rev. Chem. Eng.* (2020) 87–100.
<https://doi.org/10.1515/revce-2019-0079>.

Annexes

Annexe 2.1 : Séquences utilisées et paramètres d'acquisition et de traitement appliqués pour les expériences RMN en solution

Expérience/Séquence	Paramètres d'acquisition	Paramètres de traitement
1D ¹H (500MHz)/zg	(AQ_mod <i>qsim</i>) P1 = 10.75µs ; PLW1 = 10W (-10dBW) SW = 16ppm ; 01P = 4.75ppm D1 = 2.5s TD = 65k NS = 512	SI = 65k WDW = EM LB = 0.3Hz
1D ¹H{¹⁹F} (500MHz)/zgig	(AQ_mod <i>qsim</i>) P1 = 10.88µs ; PLW1 = 10W (-10dBW) SW = 16ppm ; 01P = 4.75ppm O2P = -100ppm CPDPRG2 = garp4 PCPD2 = 70µs D1 = 2.5s TD = 65k NS = 512	SI = 65k WDW = EM LB = 0.3Hz
1D ¹⁹F (500MHz)/zg	(AQ_mod <i>qsim</i>) P1 = 13.25µs ; PLW1 = 18W (-12.55dBW) SW = 150ppm ; 01P = -125ppm D1 = 2s TD = 65k NS = 2048	SI = 65k WDW = EM LB = 0.3Hz
1D ¹⁹F{¹H} (500MHz)/zgig	(AQ_mod <i>qsim</i>) P1 = 13.25µs ; PLW1 = 18W (-12.55dBW) SW = 150ppm ; 01P = -125ppm O2P = 4.75ppm CPDPRG2 = waltz16 PCPD2 = 80µs D1 = 2s TD = 65k NS = 2048	SI = 65k WDW = EM LB = 0.3Hz
1D ¹³C {¹H} (500MHz)/zgig	(AQ_mod <i>DQD</i>) P1 = 21.50µs ; PLW1 = 190W (-22.79dBW) SW = 250ppm ; 01P = 75ppm	SI = 65k WDW = EM LB = 10Hz

	<p>O2P = 4.75ppm CPDPRG2 = waltz16 PCPD2 = 80µs D1 = 2.5s TD = 65k NS = 44800</p>	
<p>1D ¹³C {¹H} DEPT135 (500MHz sonde BBFO 10mm)/dept135</p>	<p>(AQ_mod DQD) P1 = 16.00µs ; PLW1 = 78W (-18.92dBW) SW = 250ppm ; O1P = 75ppm O2P = 4.75ppm CPDPRG2 = waltz16 PCPD2 = 80µs D1 = 2.5s TD = 65k NS = 20480</p>	<p>SI = 65k WDW = EM LB = 10Hz</p>
<p>1D ¹H TOCSY selective (500MHz)/selmlgp</p>	<p>(AQ_mod qsim) P1 = 12.06µs ; PLW1 = 10W (-10dBW) SW = 16ppm ; O1P = 4.75ppm D1 = 5s P12 = 52ms ; SPW2 = 0.33mW ; SPNAM2 = 4.07 D9 = 40ms PLW10 = 2.15W (-3.33dBW) TD = 24k NS = 32 GPZ1 = 15% ; GPNAM1 = SMSQ10.100</p>	<p>SI = 65k WDW = EM LB = 0.3Hz</p>
<p>1D ¹H{¹⁹F} TOCSY selective (500MHz)/selmlgpdec19f</p>	<p>(AQ_mod qsim) P1 = 9.30µs ; PLW1 = 10W (-10dBW) SW = 16ppm ; O1P = 4.75ppm O2P = -100ppm CPDPRG2 = garp4 PCPD2 = 70µs D1 = 5s P12 = 52ms ; SPW2 = 0.33mW (34.80dBW) ; SPNAM2 = 4.07 D9 = 40ms PLW10 = 2.15W (-3.33dBW) TD = 24k NS = 32 GPZ1 = 15% ; GPNAM1 = SMSQ10.100</p>	<p>SI = 65k WDW = EM LB = 0.3Hz</p>
<p>2D ¹H-¹H COSY (500MHz)/cosygpqf</p>	<p>(FnMODE QF) P1 = 10 µs ; PLW1 = 10W (-10dBW) SW1 = SW2 = 12ppm O1P = O2P = 4.75ppm</p>	<p>SI= F2 2048, F1 1024 WDW = QSINE in both dimensions SSB = 0</p>

	D1 = 2.5s TD1 = 2048 ; TD2 = 256 NS = 48 GPZ1 = 20% ; GPNAM1 = SMSQ10.100	PH_mod = F2 no, F1 mc
2D ¹⁹F-¹⁹F COSY (500MHz)/cosygpqf	(FnMODE QF) P1 = 10 μs ; PLW1 = 10W (-10dBW) SW1 = SW2 = 150ppm O1P = O2P = -125ppm D1 = 2.5s TD1 = 2048 ; TD2 = 256 NS = 48 GPZ1 = 20% ; GPNAM1 = SMSQ10.100	SI= F2 2048, F1 1024 WDW = QSINE in both dimensions SSB = 0 PH_mod = F2 no, F1 mc
2D ¹H-¹H TOCSY (600MHz)/mlevesgpqh	(FnMODE States-TPPI) P1 = 9.30 μs ; PLW1 = 6W (-7.78dBW) SW1 = SW2 = 20ppm O1P = O2P = 2.87ppm D1 = 2s D9 = τ _m = 40ms PLW10 = 0,766W (1.10dBW) TD1 = 2048 ; TD2 = 256 NS = 8 GPZ1 = 31% ; GPZ2 = 11% ; GPNAM1 = GPNAM2 = SMSQ10.100	SI= F2 2048, F1 1024 WDW = QSINE in both dimensions LB = F2 0.3Hz, F1 0.3Hz SSB = 2 PH_mod= F2 pk, F1 pk
2D ¹H-¹H NOESY (600MHz)/noesyegpqh	(FnMODE States-TPPI) P1 = 9.30μs ; PLW1 = 6W (-7.78dBW) SW1 = SW2 = 20ppm O1P = O2P = 2.87ppm D1 = 2s D8 = τ _m = 700ms TD1 = 2048 ; TD2 = 256 NS = 8 GPZ1 = 31% ; GPZ2 = 11% ; GPNAM1 = GPNAM2 = SMSQ10.100	SI = F2 2048, F1 1024 WDW = QSINE in both dimensions SSB = 2 PH_mod = F2 pk, F1 pk
2D ¹H-¹⁹F HeteroCOSY (500MHz)/hetcosygpndqf_ho	(FnMODE QF) P1 = 11.68 μs ; PLW1 = 10W (-10dBW) SW1 = 16ppm ; O1P = 4.75ppm SW2 = 150ppm ; O2P = -100ppm D1 = 1.5s TD1 = 2048 ; TD2 = 256 NS = 128 GPZ1 = 20% ; GPZ2 = 18.8% ; GPNAM1 = GPNAM2 = SMSQ10.100	SI = F2 2048, F1 1024 WDW = QSINE in both dimensions SSB = 0 PH_mod = F2 no, F1 ps
2D ¹H-¹³C HSQC-ED (600MHz)/hsqcedetgp	(FnMODE Echo-Antiecho) P1 = 9.3 μs ; PLW1 = 6W (-7.78dBW) SW1 = 20ppm ; O1P = 5ppm	SI= F2 2048, F1 1024 WDW = QSINE in both dimensions

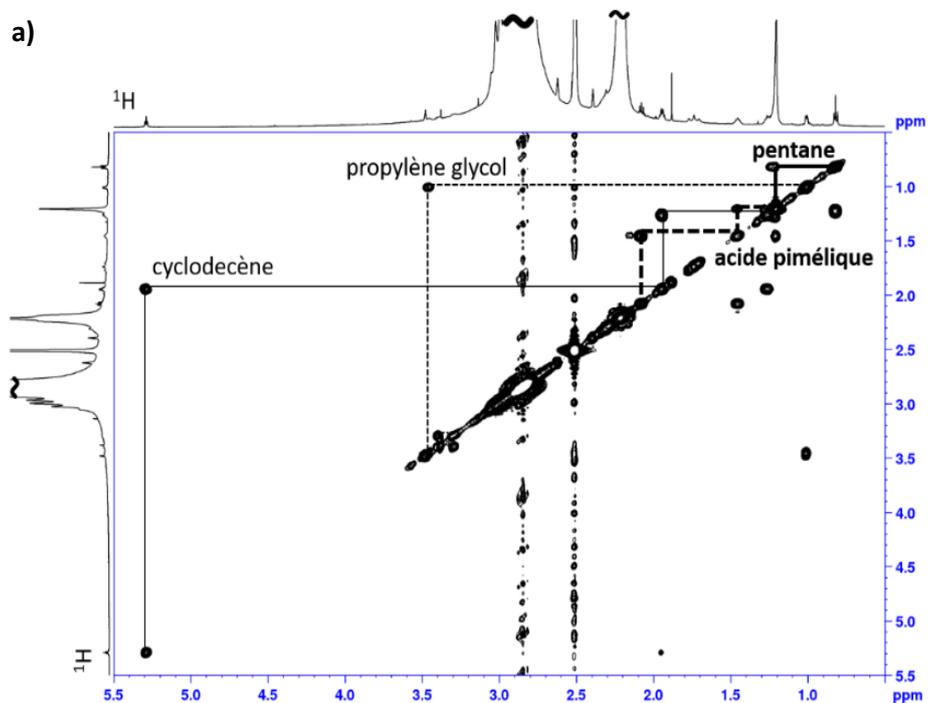
	SW2 = 250ppm ; O2P = 100ppm CNST2 = $^1J_{CH}$ = 130Hz D1 = 2s TD1 = 2048 ; TD2 = 400 NS = 256 GPZ1 = 80% ; GPZ2 = 20.1% ; GPNAM1 = GPNAM2 = SMSQ10.100	SSB = 2 PH_mod = F2 pk, F1 pk
2D 1H-^{13}C HMBC (600MHz)/hmbcgpndqf	(FnMODE QF) P1 = 9.3 μ s ; PLW1 = 6W (-7.78dBW) SW1 = 16ppm ; O1P = 5ppm SW2 = 250ppm ; O2P = 100ppm CNST2 = $^1J_{CH}$ = 130Hz CNST13 = $^nJ_{CH}$ = 6Hz ou 10Hz D1 = 2s TD1 = 2048 ; TD2 = 256 NS = 96 GPZ1 = 50% ; GPNAM1 = SMSQ10.100	SI = F2 2048, F1 1024 WDW = QSINE in both dimensions SSB = 0 PH_mod F2 pk, F1 ps
2D 1H-^{13}C HMBC (500MHz)/hmbcgpndqf	(FnMODE QF) P1 = 10.88 μ s ; PLW1 = 10W (-10dBW) SW1 = 16ppm ; O1P = 4.75ppm SW2 = 300ppm ; O2P = 75ppm CNST2 = $^1J_{CH}$ = 145Hz CNST13 = $^nJ_{CH}$ = 8Hz D1 = 1.5s TD1 = 2048 ; TD2 = 256 NS = 96 GPZ1 = 50% ; GPZ2 = 30% ; GPZ3 = 40.1% ; GPNAM1 = GPNAM2 = GPNAM3 = SMSQ10.100	SI = F2 2048, F1 1024 WDW = SINE in both dimensions SSB = 0 PH_mod F2 no, F1 mc

Annexe 2.2 : Séquences utilisées et paramètres d'acquisition et de traitement appliqués pour les expériences RMN 1D en phase solide

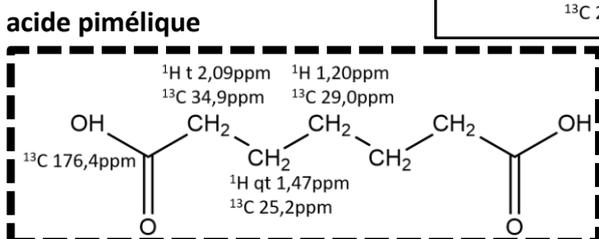
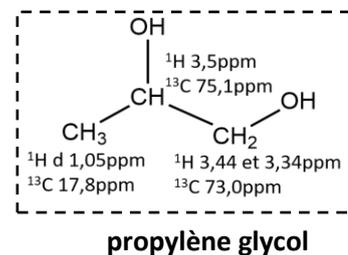
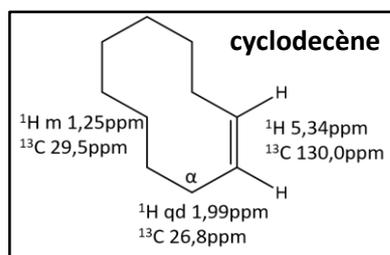
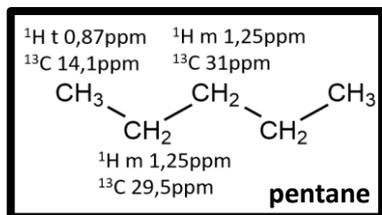
Expérience/Séquence	Paramètres d'acquisition	Paramètres de traitement
1D 1H /onpulse	(AQ_mod DQD) P1 = 2.5 μ s ; PLW1 = 226.18W SW = 245ppm ; O1P = 20ppm D1 = 5s TD = 2048 NS = 16	SI = 16k WDW = EM LB = 0.3Hz
1D ^{19}F /onpulse	(AQ_mod DQD) P1 = 2.7 μ s ; PLW1 = 172.09W SW = 200ppm ; O1P = -98ppm D1 = 5s	SI = 16k WDW = EM LB = 0.3Hz

	TD = 2048 NS = 8	
1D ¹⁹F (T_{1ρ} filtered) (3.2mm)/onepulseSL	((AQ_mod DQD)) P1 = 2.8μs ; PLW1 = 127.53W SW = 316ppm ; O1P = -100ppm D1 = 5s TD = 16k NS = 128 vdlist = 0.020s ; PLW17 = 100W	SI = 65k WDW = EM LB = 0.3Hz
1D ¹H-¹³C CP-MAS/cp	(AQ_mod DQD) P15 = 1ms ; PLW1 = 98.8W SW = 293ppm ; O1P = 100ppm P3 = 2.5μs ; PLW12 = 226.18W O2P = 4.5ppm SPNAM = ramp50100.100 ; SPW0 = 157.07W CPDPRG2 = spinal64 ; PCPD2 = 5μs D1 = 2s TD = 2048 NS = 2000	SI = 16k WDW = EM LB = 5Hz
pseudo-2D ¹³C mobility study /cpxt1	(FnMODE QF) P15 = 400μs ; PLW1 = 98.8W P1 = 3.8μs ; PLW11 = PLW1 SW = 293ppm ; O1P = 110ppm P3 = 2.5μs ; PLW12 = 226.18W O2P = 20ppm SPNAM1 = ramp50100.100 ; SPW0 = 157.07W vdlist (0.001s to 1s) CPDPRG2 = spinal64 ; PCPD2 = 4.8μs ; PLW12 = 226.18W D1 = 2s TD1 = 4544 ; TD2 = 6 NS = 4500	SI = F2 16k, F1 8 WDW = F2 EM, F1 SINE LB = F2 5Hz, F1 0.3Hz SSB = 0 PH_mod = F1 pk, F2 mc
¹H cristallinity and T₂ (¹H) measurement/solidecho	((AQ_mod DQD)) P1 = 3.2μs ; PLW1 = 144.3W SW = 8300ppm ; O1P = 0ppm D6 = 12μs D7 = 0.1μs PH_ref = 120-130 D1 = 5s TD = 132k NS = 8	SI = 132k WDW = EM LB = 0.3Hz

Annexe 3.1 : a) Carte RMN 2D ^1H - ^1H COSY (600,15 MHz, DMSO-d_6 , 313 K) d'un échantillon de PVDF et **b)** structures des molécules d'impuretés retrouvées lors de la préparation de l'échantillon

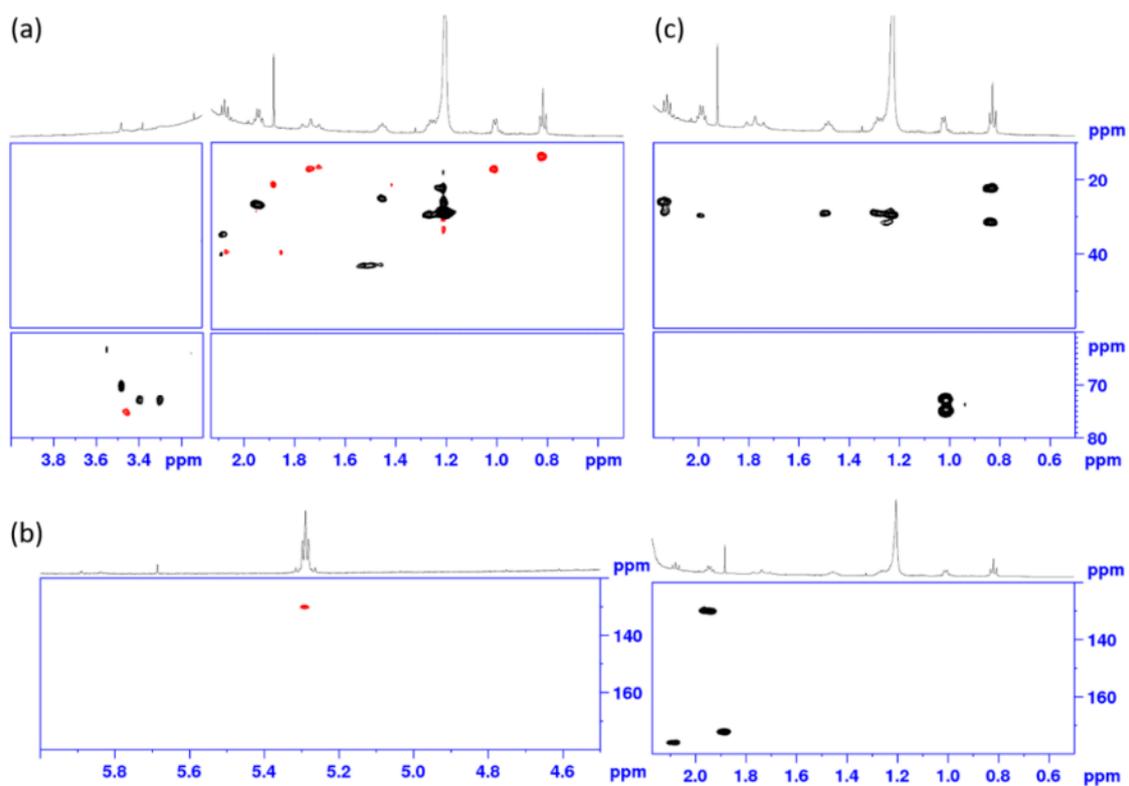


b)



s : singulet, t : triplet, d : doublet, qd : quadruplet, qt : quintuplet, m : massif

Annexe 3.2 : Agrandissements des cartes RMN 2D (500,13 MHz, DMSO- d_6 , 10 μ L D_2SO_4 , 323 K) d'un échantillon de PVDF : **(a)** $^1H\{^{19}F\}\text{-}^{13}C$ HSQC-ED vers 3,6 ppm et entre 0,5 ppm et 2,1 ppm (corrélations CH_2 en noir, CH/CH_3 en rouge) ; **(b)** $^1H\{^{19}F\}\text{-}^{13}C$ HSQC-ED entre 4,5 ppm et 6,0 ppm ; **(c)** $^1H\{^{19}F\}\text{-}^{13}C$ HMBC entre 0,5 ppm et 2,2 ppm



Annexe 3.3 : Attributions des déplacements chimiques des signaux ^1H et ^{13}C des impuretés présentes dans les échantillons de PVDF et S_PVDF

δ ^1H vs. DMSO- d_6 (ppm)	multiplicité* et constante de couplage	δ ^{13}C vs. DMSO- d_6 (ppm)	Attribution
Impuretés			
5,34	m	130,0	-HC=CH- cyclodécène
3,53	s	70,0	-CH ₂ -COOCH ₃ acide 7-methoxy-7-oxoheptanoïque
3,50	qt $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz	75,1	CH ₃ -CH(OH)-CH ₂ OH propylène glycol
3,44	m	73,0	CH ₃ -CH(OH)-CH ₂ OH propylène glycol
3,34	m		
3,24	s	-	H ₂ O
2,51	qt	40,2	DMSO- d_6
2,12	t $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz	34,9	-CH ₂ -COOCH ₃ acide 7-methoxy-7-oxoheptanoïque
2,09	t $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz	34,9	-CH ₂ -COOH acide pimélique
1,99	q $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz	26,8	-CH ₂ -CH=CH- cyclodécène
1,88	s	21,5	CH ₃ COOH acide acétique
1,47	qt $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz	25,2	-CH ₂ - acide pimélique et acide 7-methoxy-7-oxoheptanoïque
1,25	m	29,5	-CH ₂ - pentane, -CH ₂ - cyclodécène
1,20	m	29,0	-CH ₂ - acide pimélique et acide 7-methoxy-7-oxoheptanoïque
1,05	d $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz	17,8	CH ₃ -CH(OH)-CH ₂ OH propylène glycol
0,87	t $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz	14,1	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ pentane

Sulfonation du poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) : analyse structurale par RMN multinoyaux {¹H, ¹³C, ¹⁹F}

Ce travail de thèse a pour objectifs de comprendre le processus de sulfonation du PVDF par l'acide chlorosulfonique et ceci afin de pouvoir préparer des membranes polymères avec un degré de sulfonation optimal pour une utilisation en PEMFC.

Dans une première partie, l'influence de la température, la durée de la réaction et la concentration en acide sur la sulfonation a été évaluée. Les données obtenues par IRTF, AE, ATG, ACD et RMN ont permis de comprendre le mécanisme de sulfonation et de montrer que la déhydrofluoration est un préalable nécessaire et indispensable à la sulfonation de la chaîne du PVDF.

Dans une seconde partie, nous avons initié la déhydrofluoration du PVDF (d_PVDF) par une base forte, la DBU, et réalisé la sulfonation des produits déhydrofluorés (S_d_PVDF). Les produits obtenus ont été analysés par IRTF, AE, ATG, ACD et RMN en phase solide et nous avons mis en lien les changements de mobilité des chaînes dus à la sulfonation et les propriétés physico-chimiques des polymères.

Mots-clés : RMN, membrane polymère électrolyte, poly(fluorure de vinylidène), sulfonation, acide chlorosulfonique, déhydrofluoration, PEMFC, microstructure

Sulfonation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF): structural analysis by multinuclear {¹H, ¹³C, ¹⁹F} NMR

The aim of the present work was to understand the sulfonation process of PVDF by chlorosulfonic acid in order to obtain polymer membranes with an optimal sulfonation degree for their further use in PEMFC.

At the beginning, the influence of temperature, reaction time and acid concentration on sulfonation was evaluated. The data obtained by FTIR, EA, TGA, DSC and NMR analysis made it possible to reveal the sulfonation mechanism and to show that dehydrofluorination is a necessary and essential condition for the PVDF sulfonation.

Taking this to account, the dehydrofluorination of PVDF (d_PVDF) by a strong base, DBU, was initiated and the sulfonation was carried out for the dehydrofluorinated products (S_d_PVDF). The products obtained were analyzed by FTIR, EA, TGA, DSC and NMR in solid-state and the changes in chain mobility due to the sulfonation were correlated with the polymer physico-chemical properties.

Keywords : NMR, polymer electrolyte membrane, poly(vinylidene fluoride), sulfonation, chlorosulfonic acid, dehydrofluorination, PEMFC, microstructure