

THÈSE Pour obtenir le grade de Docteur

Délivré par **L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard (ED459) Et de l'unité de recherche ICGM-IAM (UMR 5253)

Spécialité : Chimie des Matériaux

Présentée par Guillaume COUTURE

Nouveaux copolymères fluorés pour membranes de pile à combustible alcaline à cœur solide

Soutenue le 13 novembre 2013 devant le jury composé de

M. B. BOUTEVIN, Professeur Émérite, Univ. Montpellier II
M. F. GUITTARD, Professeur, Univ. Nice Sophia Antipolis
M. J.-Y. SANCHEZ, Professeur, Grenoble INP
Mlle S. ROUALDÈS, Maître de Conférences, Univ. Montpellier II
M. B. AMÉDURI, Directeur de Recherche, CNRS, Univ.
Montpellier II

Président
Rapporteur
Rapporteur
Invitée
Directeur de
thèse



Sur les prés, en contrebas,

Voltigent les hirondelles;

De muguets et de lilas,

Le printemps fleurit ses ailes.

Claude-Paul COUTURE

Extrait de "Muguets et lilas" dans Derniers poèmes pour ceux que j'aime

À mes parents, À mes grands-parents

Avant-Propos

Ce travail de thèse à été réalisé au sein de l'Équipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires (Institut Charles Gerhardt, UMR 5253) et de l'Institut Européen des Membranes (UMR 5635).

Je souhaite tout d'abord remercier MM. Jean-Jacques Robin et Philippe Miele pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes et m'avoir permis de conduire ces travaux.

J'exprime mes remerciements sincères à MM. Frédéric Guittard et Jean-Yves Sanchez qui ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. J'espère qu'ils auront autant de plaisir à le lire que j'en eus à l'écrire.

Je remercie également M. Bernard Boutevin d'avoir accepté de juger ce travail. Je suis honoré de sa présence au sein de ce jury.

Je remercie très sincèrement Mme Stéphanie Roualdès, qui a accepté de juger ce manuscrit et qui ne m'a pas oublié tout au long de ses trois années. Ce fut un grand plaisir pour moi de travailler avec elle, même si ce ne fut pas assez souvent.

Je souhaite ensuite remercier mon directeur de thèse, M. Bruno Améduri pour son implication dans ce projet et la confiance qu'il m'a accordée au cours de ces trois ans de thèse.

J'adresse un grand merci à tous ceux que j'ai côtoyés de près ou de loin durant ces trois ans : Ben, un collègue formidable avec qui j'ai passé de très bons moments. Nous avons débuté au même moment et traversé les mêmes difficultés, merci de ton soutien ! Ihssan, Smeralda et Arthur que j'ai encadrés durant leur stage et qui ont fourni un travail précieux, je vous souhaite bon courage et bonne chance pour la suite. Je remercie chaleureusement Claire Negrell-Guirao, que j'ai souvent dérangée mais qui m'a toujours aidé malgré tout, et avec le sourire ! Un grand merci à Vincent (aka. le maréchal, aka. San Ku Kaï) Ladmiral pour son soutien tant sur le plan scientifique que moral. Quel dommage que tu n'aimes pas Q.T. ! Je remercie ensuite les membres permanents de l'équipe : Patrick Lacroix-Desmazes, Christine Joly-Duhamel, Sylvain Caillol (merci pour ABS !), Rémi Auvergne, Ghis' David (malgré ses notions douteuses en géographie...), Christine Euzet, Marion Fargas, Abdu Manseri, Amédée Ratsimihéty et Georges Costes.

Enfin, je remercie tous les thésards, post-docs et stagiaires pour leur aide et pour tous les bons moments passés ensemble : Elena (fan de Silvio), Émilie, Fanny, Fatou (tu te calmes !), Hélène, Houria, Mylène, Myriam, Nelly, Benjamin, David M., David R., Étienne D., Étienne L., Fabien le toulousaing, Gaby ("No pain, no gain"), Gérald "El gitus", Le Belge, Laurent, Marco, Mathieu, Maxou, Mohan, Nico "le voleur de poules" Illy, Raf', Vincent B., Vincent F., Thibaut, Yogesh... et tous les autres !

Je remercie sincèrement mes meilleurs amis, Diane et Kévin, pour leur soutien indéfectible et leurs encouragements et, bien sûr, pour tous les merveilleux (mais encore trop rares !) moments passés ensemble.

Bien qu'à mon grand regret, ils ne puissent plus lire ces mots, je souhaite rendre ici hommage à mes grands-parents Colette et Claude-Paul, qui m'ont transmis un peu de leur goût pour la lecture, la connaissance et le savoir. J'espère qu'ils auraient été fiers de ce travail.

Pour finir, je souhaiterais remercier du fond du cœur mes parents Dominique et Jean-François, mes premiers et mes plus fidèles supporters, qui ont toujours été présents pour moi. Bien que, de leur propre aveu, ils ne comprennent pas grand-chose à la chimie, ils m'ont supporté (et beaucoup savent que c'est un sacerdoce !), ils m'ont soutenu et encouragé, de toutes les manières possibles, et jamais ce travail n'aurait vu le jour sans eux. Un grand merci à eux !

Encore un dernier merci à tous, et à tous ceux que j'aurais pu oublier !

Liste des abréviations

Monomères

EV	Éther vinylique	H ₂ C=CH-O-R
EVE	Vinyloxyéthane	H ₂ C=CH-O-CH ₂ -CH ₃
CEVE	Vinyloxy-2-chloroéthane	H ₂ C=CH-O-CH ₂ -CH ₂ -Cl
IEVE	Vinyloxy-2-iodoéthane	H ₂ C=CH-O-CH ₂ -CH ₂ -I
N_3 EVE	Vinyloxy-2-azidoéthane	H ₂ C=CH-O-CH ₂ -CH ₂ -N ₃
CkEVE	Vinyloxy-2-(4-(N,N-diméthylméthylamino)-5H-1,2,3-	H ₂ C=CH-O-CH ₂ -CH ₂ -/-N-N=N-C(CH ₂ -
	triazole)éthane et vinyloxy-2-(5-(N,N-	$N(CH_3)_2)$ =CH-\ et H_2C =CH-O-C H_2 -C H_2 -/-
	diméthylméthylamino)-4H-1,2,3-triazole)éthane	$N-N=N-CH=C(CH_2-N(CH_3)_2)-\backslash$
CkN ⁺ EVE	Oxyde de vinyle et d'iodure de 2-(4-(N,N,N-	$H_2C=CH-O-CH_2-CH_2-/-N-N=N-C(CH_2-$
	triméthylméthylammonium)-5H-1,2,3-triazole)éthane et	$N^{^{+}}\!(CH_3)_3)\!\!=\!\!CH \text{ et } H_2C\!\!=\!\!CH\text{O}CH_2CH_2$
	oxyde de vinyle et d'iodure de 2-(5-(N,N,N-	$N\text{-}N\text{=}N\text{-}CH\text{=}C(CH_2\text{-}N^+(CH_3)_3)\text{-}\backslash$
	triméthylméthylammonium)-4H-1,2,3-triazole)éthane	
FAVE8	Vinyloxy-1H,1H,2H,2H-perfluorodécane	$H_2C=CH-O-CH_2-CH_2-C_8F_{17}$
2MeClEV	Vinyloxy-3-chloro-2,2-diméthylpropane	H ₂ C=CH-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -Cl
2MeIEV	Vinyloxy-3-iodo-2,2-diméthylpropane	H ₂ C=CH-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -I
Me2ClEV	Vinyloxy-2,2-bis(chlorométhyl)propane	$H_2C=CH-O-CH_2-C(CH_3)(CH_2-Cl)_2$
3BrEV	Vinyloxy-3-bromo-2,2-bis(bromométhyle)propane	$H_2C=CH-O-CH_2-C(CH_2-Br)_3$
3IEV	Vinyloxy-3-iodo-2,2-bis(iodométhyle)propane	$H_2C=CH-O-CH_2-C(CH_2-I)_3$
ArEV	Vinyloxy-4-chlorométhyle-1-méthylebenzène	$H_2C=CH-O-CH_2-C_6H_4-p-CH_2-C1$
2MeNEV	Vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane	$H_2C=CH-O-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-N(CH_3)_2$
2MeN ⁺ EV	Oxyde de vinyle et d'iodure de 2,2-diméthyle-3-	$H_2C=CH-O-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-N^+(CH_3)_3I^-$
	triméthylammoniumpropane	
GcEV	Vinyloxy-2-méthyloxiranne	$H_2C \hspace{-0.05cm}=\hspace{-0.05cm} CH\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}\hspace{-0.05cm} \backslash$
CCEV	Vinyloxy-4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one	$H_2C = CH - O - CH_2 - / - CH - OC(=O)O - CH_2 - \backslash$
UrEV	Vinyloxy-2-hydroxypropyl (3-(diméthylamino)-2,2-	H ₂ C=CH-O-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -
	diméthylpropyl)carbamate et vinyloxy- 1-hydroxypropan-	$OC(=O)NH-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-N(CH_3)_2$ et
	2-yl (3-(diméthylamino)-2,2-diméthylpropyl)carbamate	$H_2C=CH-O-CH_2-CH(CH_2OH)-(CH_2-CH_2-CH)$
		$OC(=O)NH-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-N(CH_3)_2)$
$UrN^{+}EV$	Oxyde de vinyle et d'iodure de 2-hydroxypropyl (3-	H ₂ C=CH-O-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -
	(triméthylammonium)-2,2-diméthylpropyl)carbamate et	$OC(=O)NH-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-N^+(CH_3)_3$ et
	oxyde de vinyle et d'iodure de 1-hydroxypropan-2-yl (3-	$H_2C=CH-O-CH_2-CH(CH_2OH)-(CH_2-CH_2-CH)$
	(triméthylammonium)-2,2-diméthylpropyl)carbamate	$OC(=O)NH-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-N^+(CH_3)_3)$

Introduction

CTFE Chlorotrifluoroéthylène F₂C=CFCl

TFE/PTFE Tétrafluoroéthylène / Poly(Tétrafluoroéthylène) F₂C=CF₂ / -(CF₂-CF₂)_n-

VDF Fluorure de vinylidène $F_2C=CH_2$ HFP Hexafluoropropylène $F_2C=CFCF_3$

VAc Acétate de vinyle $H_2C=CH-OC(=O)-CH_3$

DADMAC Chlorure de diallyldiméthylammonium H₂C=CH-CH₂-N⁺(CH₃)₂-CH₂-CH=CH₂

Autres composés chimiques

TBPPi Peroxypivalate de tert-butyle (CH₃)₃-C(=O)O-O-C(CH₃)₃

THF Tétrahydrofurane /-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-\

MEK Méthyléthylcétone (butan-2-one) CH₃-C(=O)-CH₂-CH₃

DMF Diméthylformamide $H-C(=O)N(CH_3)_2$ DMSO Diméthylsulfoxyde $CH_3-S(=O)-CH_3$

Techniques de caractérisation

RMN Résonance magnétique nucléaire

CES Chromatographie d'exclusion stérique PDI Indice de polymolécularité

DSC Calorimétrie différentielle à balayage T_g Température de transition vitreuse

ATG Analyse thermogravimétrique $T_{d,10\%}$ Température à 10 % de perte de masse

Autres abréviations

PAC Pile à combustible

AFC Pile à combustible alcaline

SAFC Pile à combustible alcaline à cœur solide

PEMFC Pile à combustible à membrane échangeuse de protons

PAFC Pile à combustible à acide phosphorique MCFC Pile à combustible à carbonate fondu SOFC Pile à combustible à oxyde solide MEA Assemblage membrane-électrodes

(s)IPN Réseau (semi) interpénétré

ATRP Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes

CTC Complexe de transfert de charge

CuAAC Cycloaddition 1,3-dipolaire azido-alcyne catalysée par le cuivre (I)

Table des Matières

AVANT-PROPOS	5
LISTE DES ABREVIATIONS	7
TABLE DES MATIERES	### APPLIES ### AP
INTRODUCTION GENERALE	ALE
	13 ANGE MEMBRANES FOR ALKALINE 21 24 24 24 25 26 26 27 27 27 27 27 27
FUEL CELLS	### 13 ### 13 ### 13 ### 13 ### 13 ### 13 ### 13 ### 13 ### 14 #### 14 ### 14 ### 14 ### 14 ### 14 #### 14 #### 14 #### 14 #### 14 #### 14 #### 14 #### 14 #### 14 #### 14 ##### 14 ##### 14 ##########
·	
*	
Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)	
2. Phosphoric acid fuel cells (PAFC)	
3. Solid oxide fuel cells (SOFC)	27
4. Molten carbonate fuel cells (MCFC)	
5. Alkaline fuel cells (AFC)	
·	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
•	
•	
B. Homogeneous membranes	
1. Direct (co)polymerization	
Quaternization via crosslinking	49
3. Chemical modification of polymeric materials	52
V. Conclusions	81
VI. NOMENCLATURE	82
VII. ACKNOWLEDGMENTS	83
VIII. REFERENCES	83
CHAPITRE II : SYNTHESE D'ETHERS VINYLIQUES FONCTIONNALISABLES	95
I. Introduction	97
II. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
* *	
Méthodes de synthèse classiques.	
Transéthérification catalysée par les sels de mercure	
Transéthérification catalysée par les sels de palladium	
4. Transéthérification catalysée par d'autres métaux de transition	
III. SYNTHESE D'ETHERS VINYLIQUES FONCTIONNALISABLES	110

A.	. Synthèse d'éthers vinyliques par transéthérification catalysée par les complexes de palladium	110
	1. Détermination des conditions expérimentales	110
	2. Synthèse et caractérisation des différents éthers vinyliques	112
B.	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	1. Méthylation du vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane (2MeNEV)	
	2. Synthèse du vinyloxy-4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one (CCEV) par carbonatation du vinyloxy-2-méthylox	
	(GcEV)	
IV.	Conclusion	
V.	PARTIE EXPERIMENTALE	
A.	J	
В.		
C.	J 1	
	1. Méthylation du vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane	
D	2. Carbonatation du vinyloxy-2-méthyloxiranne	
D		
VI.	REFERENCES	
VII.	Annexes	133
CHAP	ITRE III : SYNTHESE, FONCTIONNALISATION ET CARACTERISATION	DE
COPO	LYMERES POLY(CHLOROTRIFLUOROETHYLENE-ALT-ETHER VINYLIG	QUE)
(POLY	(CTFE-ALT-EV))	137
I.	Introduction	130
1. A.		
В.		
В. С.		
D		
E.		
II.	SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES COPOLYMERES POLY(CTFE-ALT-EV)	
A.	Copolymerisation radicalaire au CIFE avec les etners vinyliques. Conditions expérimentales des copolymérisations	
	Condutions experimentales des copolymensations Composition et structure des copolymères	
В.		
III.	FONCTIONNALISATIONS DES COPOLYMERES POLY(CTFE-ALT-EV)	
A.		
71.	I odation des copolymères poly(CTFE-alt-CEVE) I odation des copolymères poly(CTFE-alt-CEVE)	
	Fonctionnalisation par substitution nucléophile	
	3. Fonctionnalisation par cycloaddition 1,3-dipolaire azoture-alcyne	
B.		
C.	. Iodation et quaternisation des copolymères poly(CTFE-alt-2MeClEV) et poly(CTFE-alt-3BrEV).	170
	1. Iodation des copolymères	170
	2. Quaternisation des copolymères iodés	
D		
	1. Carbonatation des copolymères poly(CTFE-alt-GcEV)	
	2. Fonctionnalisation par aminolyse des groupements carbonate	
13.7	3. Méthylation des copolymères poly(CTFE-alt-UrEV)	
IV.	Conclusion	
V.	PARTIE EXPERIMENTALE	
A.	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
В.	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
C.		
	 Iodation et azidation des copolymères poly(CTFE-alt-CEVE) Substitution nucléophile sur le copolymère poly(CTFE-alt-IEVE) 	
	 Substitution nucleophile sur le copolymère poly(CTFE-alt-1EVE)	
	4. Méthylation des copolymères poly(CTFE-alt-CkEVE)	
	5. Méthylation des copolymères poly(CTFE-alt-2MeNEV)	

	6. Iodation et quaternisation des copolymères poly(CTFE-alt-2MeIEV) et poly(CTFE-alt-3IEV)	. 188
	7. Carbonatation des copolymères poly(CTFE-alt-GcEV)	. 189
	8. Fonctionnalisation par aminolyse des groupements carbonate du poly(CTFE-alt-CCEV)	. 189
	9. Méthylation des copolymères poly(CTFE-alt-UrEV)	. 189
D.	Caractérisations physico-chimiques	190
VI.	References	191
VII.	Annexes	195
CHAPI	TTRE IV : SYNTHESE ET FONCTIONNALISATION DE TERPOLYMERES A BASE	DE
	ROTRIFLUOROETHYLENE (CTFE), DE 2-VINYLOXY-2-CHLOROETHANE (CEVE) ET	
VINYL	OXY-1H,1H,2H,2H-PERFLUORODECANE (FAVE8)	199
I.	INTRODUCTION	201
II.	SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DE TERPOLYMERES POLY[(CTFE-ALT-CEVE)-CO-(CTFE-ALT-FAV	
11.	202	L 0)]
Α.		202
71.	Synthèse des terpolymères	
	Détermination de la composition des terpolymères	
	Propriétés physico-chimiques des terpolymères	
В.	Fonctionnalisation des co- et terpolymères synthétisés	
	1. Iodation des co- et terpolymères synthétisés	
	2. Quaternisation des co- et terpolymères iodés	
	3. Caractérisations physico-chimiques des co- et terpolymères fonctionnalisés	
С.	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	
III.	Conclusion	221
IV.	PARTIE EXPERIMENTALE	221
Α.		
В.	Méthodes de synthèse	
ъ.	Co- et terpolymérisation du CTFE avec les EV	
	Fonctionnalisation des co- et terpolymères	
	3. Mise forme de membranes	
С.	Caractérisations	
V.	References	
CONC	LUSION GENERALE	
JUNU	LUSIUN GENEKALE	<i>LL</i>
DEDED		222

Introduction générale

Introduction générale

Durant les dernières décennies, la demande toujours croissante en énergie a entrainé une augmentation de la pollution et des émissions de gaz à effet de serre (CO₂, CH₄, NO_x,...) mais aussi une raréfaction des ressources fossiles (pétrole et charbon), et fissiles (uranium) essentielles dans le fonctionnement de nos sociétés modernes. Face à ces réalités, les différents acteurs de la production énergétique (gouvernements, industriels, chercheurs,...) semblent prendre conscience de l'importance d'opérer une transition vers des systèmes "propres" comme la biomasse, l'éolien, l'hydraulique, le photovoltaïque ou la géothermie¹. Parmi ces solutions alternatives, la pile à combustible (PAC), générateur électrochimique pouvant convertir de l'énergie chimique en énergie électrique par réaction d'oxydoréduction à partir de combustibles variés (hydrogène, gaz naturel, méthanol, hydrures,...) et en présence d'un comburant (oxygène de l'air) s'érige en candidat potentiel^{2, 3}.

Depuis les travaux pionniers de Grove en 1839⁴, les chercheurs n'ont cessé de développer, d'améliorer et de décliner la pile à combustible qui représente désormais une famille de systèmes définis par la nature de leur électrolyte, leur température de fonctionnement et leur domaine d'application⁵:

- Les piles à combustible alcalines et alcalines à cœur solide (AFC, Alkaline Fuel Cell, et SAFC, Solid Alkaline Fuel Cell) fonctionnant entre 60 et 120 °C,
- Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell, et DMFC, Direct Methanol Fuel Cell) fonctionnant entre 60 et 150 °C
- Les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell) fonctionnant entre 160 et 220 °C,
- Les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell) fonctionnant entre 620 et 660 °C,
- Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) fonctionnant entre 750 et 1000 °C.

Ce travail de thèse s'inscrit au sein d'un Joint-Programme Inter Carnot Fraunhofer PICF intitulé EUBECELL pour "Efficient Use of Bio-Ethanol in Fuel Cells" financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Il réunit deux instituts Carnot : l'institut "Chimie Environnement et Développement Durable" (CED2) situé à Montpellier et l'institut "Énergie du Futur" (EF) à Grenoble, ainsi que le "Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie" (ICT) situé à Pfinztal (Allemagne). Le programme implique également deux partenaires industriels : FuMa-Tech GmbH localisée à St. Ingbert et Vaihingen an der Enz (Allemagne), opérant dans le développement et la manufacture de membranes dans les domaines de l'énergie (pile à combustible) et de la purification de l'eau, et Südzucker Mannheim/Ochsenfurth AG, premier producteur de sucre en Europe et spécialiste de la synthèse de

bio-éthanol. Les objectifs de ce programme couvrent tous les aspects de la pile à combustible : développement de membranes à haute stabilité, de catalyseurs présentant une activité élevée, et réalisation d'assemblages membrane-électrodes (AME).

Le présent manuscrit se concentre sur la synthèse de membranes pour la SAFC, dont le principe reste similaire à celui de la pile alcaline, mais qui dispose d'un électrolyte polymère afin d'éviter les problèmes de carbonatation observés en présence d'un électrolyte liquide comme l'hydroxyde de potassium⁶. Son principal avantage face à la PEMFC est de fonctionner avec des électrodes sans métaux nobles comme le platine, réduisant donc les coûts de fabrication. Toutefois, la SAFC ne se trouve encore qu'au stade du développement, en particulier à cause de la difficulté pour les chercheurs de trouver une membrane adéquate. Celle-ci doit en effet présenter une conductivité aussi élevée que possible, de bonnes résistances chimique et thermique pour résister au milieu alcalin, mais aussi être insoluble dans l'eau et le combustible envisagé. La membrane doit enfin posséder des propriétés filmogènes et une bonne résistance mécanique pour être insérée dans un assemblage électrodemembrane-électrode.

Parmi les candidats potentiels, les polymères fluorés ont été sélectionnés pour leur hydrophobie et leurs résistances thermique et chimique. Ils présentent toutefois une faible solubilité dans les solvants organiques usuels limitant leur mise en forme, et s'avèrent souvent difficiles à post-fonctionnaliser. Pour pallier ce problème, la synthèse de copolymères a été envisagée au cours de ce travail. En effet, la combinaison de monomères variés permet l'addition de leurs propriétés, comme pour la membrane Nafion®, référence des PEMFC, formée d'un copolymère du tétrafluoroéthylène et d'un éther vinylique perfluoré porteur de groupements sulfoniques. Ainsi, l'objectif de ce travail a consisté en la synthèse de copolymères du chlorotrifluoroéthylène (CTFE) et d'éthers vinyliques (EV) variés et originaux, contenants des groupements fonctionnalisables. En effet, ces matériaux présentent une structure alternée qui leur confère des propriétés originales, particulièrement utilisées dans le domaine des peintures et revêtements⁷. Des travaux réalisés par Tayouo et coll. R, Frutsaert et coll. et Campagne et coll. ont montré leurs possibilités comme membranes de PEMFC, mais surtout ceux de Valade et coll. ont confirmé leur applicabilité pour les SAFCs.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre II

Synthèse d'éthers vinyliques par transéthérification

Chapitre III

Copolymérisation radicalaire CTFE-EV

Fonctionnalisation du

copolymère poly(CTFE-alt-CEVE)

Fonctionnalisation de copolymères poly(CTFE-alt-EV) originaux

Chapitre IV

Synthèse de terpolymères CTFE-EV

Le *premier chapitre* de ce travail présente un état de l'art des membranes de pile à combustible alcaline à cœur solide. Après un rappel des principes de fonctionnement et des propriétés visées, les principales dégradations qui menacent les matériaux polymères utilisés sont exposées. Enfin, une liste non exhaustive classe les membranes proposées dans la littérature en deux grandes familles: i/ les membranes homogènes, constituées d'un seul homo-, co- ou terpolymère avec les nombreuses structures envisageables, et ii/ les membranes hétérogènes, formées par dopage, insertion de charges inorganiques, ou mélanges de différents polymères partiellement ou totalement réticulés.

Du fait du nombre limité d'éthers vinyliques commerciaux, le *deuxième chapitre* se concentre sur la synthèse d'éthers vinyliques porteurs de groupements fonctionnels ou fonctionnalisables variés : halogènes, amines tertiaires et ammoniums, époxyde et cyclocarbonate. Ceux-ci sont obernus par transéthérification catalysée par le palladium du vinyloxyéthane. Ces nouveaux monomères sont caractérisés par spectroscopie RMN ¹H, ¹³C et ¹⁹F ainsi que par spectroscopie infrarouge.

Le troisième chapitre se concentre sur la copolymérisation du CTFE avec différents éthers vinyliques : i/ le vinyloxy-2-chloroéthane (CEVE), un monomère commercial dont les copolymères ont déjà été utilisés pour la synthèse de liants d'électrodes pour SAFCs, et ii/ les éthers vinyliques originaux synthétisés au cours du précédent chapitre. Après la confirmation par analyse élémentaire, RMN du proton et du fluor du caractère alterné de la plupart de ces matériaux, leurs propriétés physicochimiques et thermiques ont été déterminées par différentes méthodes de caractérisation. Plusieurs voies de fonctionnalisation ont alors été envisagées pour les différents matériaux obtenus. Dans un premier temps, deux méthodes originales ont été proposées pour les copolymères poly(CTFE-alt-CEVE): i/ substitution des atomes de chlore pendant par des atomes d'iode, puis par des alcoolates porteurs de groupements amine tertiaire méthylables en ammonium, ou ii/ substitution des atomes d'iode pendants par des groupements azido pouvant réagir par cycloaddition 1,3-dipolaire, permettant également l'introduction d'amines tertiaires. Dans un second temps, les copolymères poly(CTFE-alt-EV) utilisant les éthers vinyliques synthétisés ont été fonctionnalisés selon les méthodes appropriées aux groupements portés : i/ méthylation directe des amines tertiaires, ii/ iodation et quaternisation des atomes de chlore et de brome pendants, ou iii/ carbonatation des époxydes puis aminolyse des cyclocarbonates obtenus par une molécule porteuse d'une amine primaire réactive et d'une amine tertiaire méthylable. Ces différentes fonctionnalisations ont permis l'obtention des premiers copolymères poly(CTFE-alt-EV) non sensibles à la dégradation d'Hofmann.

Enfin, dans un *quatrième chapitre*, pour compenser les faibles propriétés mécaniques des copolymères poly(CTFE-*alt*-EV) et leur hydrophilie sous forme ammonium, la synthèse de terpolymères modèles contenant un pourcentage variable d'éther vinylique fluoré, le vinyloxy-1H,1H,2H,2H-perfluorodécane (FAVE8) est présentée. Les analyses RMN confirment l'introduction de ce troisième monomère dans

le matériau et la conservation d'une structure alternée. Les terpolymères ont ensuite été fonctionnalisés par iodation puis quaternisation avec de hauts pourcentages de conversion, permettant l'élaboration de membranes présentant de bonnes propriétés mécaniques. Des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées tout au long des étapes de synthèse.

Références

- 1. G. A. Olah, A. Goeppert et G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- 2. J.-F. Fauvarque, Annales de Chimie (Paris, France), 2001, 26, 1-8.
- 3. J. Larminie et A. Dicks, *Fuel Cell Explained*, 2nd *Edition*, Wiley, Chichester, England, 2003.
- 4. W. R. Grove, *Phil Mag*, 1839, **15**, 287-293.
- 5. K. V. Kordesch et G. R. Simader, *Chem Rev*, 1995, **95**, 191-207.
- 6. E. Guelzow, Fuel Cells, 2004, 4, 251-255.
- 7. B. Ameduri et B. Boutevin, Well-Architectured Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications, Elsevier, 2004.
- 8. R. Tayouo, G. David, B. Ameduri, J. Rozière et S. Roualdès, *Macromolecules*, 2010, **43**, 5269-5276.
- 9. G. Frutsaert, L. Delon, G. David, B. Ameduri, D. Jones, X. Glipa et J. Rozière, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, **48**, 223-231.
- 10. B. Campagne, G. David, B. Ameduri, D. J. Jones, J. Roziere et I. Roche, *Macromolecules*, 2013, **46**, 3046-3057.
- 11. D. Valade, F. Boschet et B. Ameduri, *Macromolecules*, 2009, **42**, 7689-7700.

Chapitre I: Polymeric Materials as AnionExchange Membranes for Alkaline Fuel Cells

Abstract

After summarizing the different fuel cells systems, including advantages and drawbacks, this review focuses on the preparation of copolymers and polymeric materials as starting materials for solid alkaline fuel cells membranes. The requirements for such membranes are also summarized. Then, different strategies are given to synthesize anion-exchange polymeric materials containing cationic (especially ammonium) groups. The first pathway focuses on heterogeneous membranes that consist in: (i) polymer blends and composites based on poly(alkene oxide)s and hydroxide salts or polybenzimidazole doped with potassium hydroxide, (ii) organic-inorganic hybrid membranes especially those synthesized via a sol-gel process, and (iii) (semi)interpenetrated networks based on poly(epichlorhydrine), poly(acrylonitrile) and polyvinyl alcohol for example, that have led to new polymeric materials for anion-exchange membranes. The second and main part concerns the homogeneous membranes divided into three categories. The first one consists in materials synthesized from (co)polymers obtained via direct (co)polymerization, for example membranes based on poly(diallyldimethylammonium chloride). The second pathway concerns the modification of polymeric materials via radiografting or chemical reactions. These polymeric materials can be hydrogenated or halogenated. The radiografting of membranes means the irradiation via various sources – electron beam, X and γ rays, ⁶⁰Co and ¹³⁷Cs – that lead to trapped radicals or macromolecular peroxides or hydroperoxides, followed by the radical graft polymerization of specific monomers such as chloromethyl styrene. The third route deals with the chemical modifications of commercially available hydrogenated aliphatic and aromatic (co)polymers, and the syntheses of fluorinated (co)polymers such as carboxylic and sulfonic perfluoropolymers. In addition, several approaches for the crosslinking of above-mentioned polymeric materials are also reported as this process enhances the properties of the resulting membranes. Moreover, electrochemical and thermal properties of various above ionomers are given and discussed.

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication :

Polymeric Materials as Anion-Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells

Guillaume Couture, Ali Alaaeddine, Frédéric Boschet and Bruno Améduri

Prog. Polym. Sci., 2011, 36, 1521-1557

Key Words

Ammonium groups, Anion-exchange membrane, Chemical modification, Copolymers, membranes, Polyelectrolytes, Radical (co)polymerization, Solid alkaline fuel cell.

I. Introduction

Over the last decade, a growing demand on alternative energies has been observed as a result of several factors. One of them is linked to the climatic issues and the need to reduce greenhouse gases emissions motivating the search for non-polluting energy sources ¹. A second factor is the limited availability of fossil fuels including coal and oil (that is expected to pass by a production peak within the next few years). On top of this, many social, political, economical and geographical factors can influence the price and availability of these fossil fuels. The International Energy Agency estimates (April 6, 2001) that the world's needs for fuels, especially fossil fuels (petrol, natural gas, coal) will increase of 57 % during the next twenty years. This important growth in energy consumption will occur in a complicated context. In fact, the resources will be concentrated in geopolitically unstable regions, presenting serious issues for energy security. Considering energy demand growth and global warming, which has gained growing interest in this context since the mid 90's, it seems urgent to reduce the use of greenhouse gas producing devices. To achieve such goals, methods which do not contribute to the greenhouse effect, such as wind or solar energies are currently being developed.

Among the various ways to solve energy issues, fuel cells seem to offer a promising solution. This technology enables direct conversion of chemical energy into electrical energy, heat and water in high yield since it is not subject to the limitation of a Carnot's cycle. It is considered as a way to produce clean energy as the only by-product for H_2/O_2 fuel cell is water.

II. General information concerning fuel cells

A. History

The development of fuel cells has always had its ups and downs ². Sometimes popular, sometimes obsolete, it has often come back under the spotlights thanks to important discoveries and scientific breakthroughs or by political, economical and of course, ecological considerations.

The discovery of the fuel cell principle was pioneered in 1839 when Grove carried out the inverse reaction of water electrolysis using platinum electrodes, tubes filled with hydrogen and oxygen, and

sulfuric acid ³⁻⁵. Despite the low performances of this phosphoric acid battery ancestor, the first fuel cell (1.5 kW) appeared in 1895 thanks to Jacques ⁶.

In the 1930's, Bacon 7 worked especially on catalysts for the electrodes, allowing scientists to develop fuel cells. In fact, he realized the first H_2/O_2 fuel cell in an alkaline medium (KOH), with a 5 kW power and a 1.0 A.cm⁻² current density (output current 0.8 V).

In the 1950's, the space programs played a predominant role in fuel cells development. NASA successfully equipped the Gemini (1963) and Apollo (1968) spaceships with alkaline fuel cells. They were preferred to proton-exchange fuel cell, because of a more efficient electrolyte. However, although NASA could deal with the high price of these fuel cells, their cost prevented them from being used for more common applications.

In the early 1970's, the interest in fuel cells increased because of economical and chemical factors. DuPont de Nemours synthesized Nafion®, a perfluorinated membrane with a high conductivity and a high resistance to acids. This breakthrough allowed the conception of Proton Exchange Membrane Fuel Cells for stationary devices. Because of the first oil crisis in 1973, transportation using only hydrocarbon fuels was challenged, and a road for alternative systems opened. However, in the 1980's, research stopped because of skepticism concerning the feasibility of efficient, cheap and safe fuel cells.

Nevertheless, in the 1990's, politicians and scientists raised awareness on global warming to again increase interest in alternative energies, and fuel cells particularly. To improve performance and to reduce costs, all its components are currently studied, from fuel (synthesis, production, distribution, storage...) to electrodes (incorporation of non-noble metals).

B. Principle

Basically, a fuel cell directly converts the chemical energy produced into electrical energy, heat and water by a redox reaction ^{2, 8-14}. The basic electrochemical cell comprises an anode, a cathode and an electrolyte. These cells can be connected in series or parallel by bipolar plates so as to provide the desired voltage or current density.

The fuel is oxidized at the anode whereas the combustive (O_2) is reduced at the cathode. Hence, if the fuel cell is provided with hydrogen, the overall reaction is given below (Scheme 1).

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2 O$$

Scheme 1: Overall reaction of a fuel cell fueled by hydrogen.

In that case, the fuel cell is a clean energy producing device as no volatile organic compounds (VOCs) are emitted. However, the production, transport and distribution of hydrogen are not clean processes.

C. The different types of fuel cells

Fuel cells are classified according to the nature of the electrolyte and the operating temperature ¹⁵. Two types of fuel cells are classified as "low temperature" fuel cells because their operating temperature does not exceed 120-150 °C: Proton-Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC), Alkaline Fuel Cells (AFC) and Solid Alkaline Fuel Cells (SAFC). The three other types of fuel cells (Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC), Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC) and Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)) are classified as "high temperature" as they operate from 200 °C to 1000 °C ¹⁵. The characteristics of these different fuel cells are summarized in Table 1.

Table 1: Characteristics of the different fuel cells considering H₂ as the fuel ¹⁶.

Type of	Operating	Operating At the anode		
Fuel Cell	Temperature	Electrolyte	Reaction	Use/power
ruei Cen	(° C)		At the cathode	
AFC	60-120	KOH (liquid)	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	Space, transportation
AFC	00-120	KOH (liquid)	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	1 - 100 kW
SAFC	60-120	Polymer–NR ₃ ⁺	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	Portable
SAFC	00-120	Polymer–INK ₃	$^{1}/_{2} O_{2} + H_{2}O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$	Space, transportation 1 - 100 kW
				Portable,
PEMFC	60-150	Polymer $-SO_3H$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	transportation,
I EMIT		(solid)	$^{1}/_{2} O_{2} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2}O$	stationary
				100 mW - 1 MW
PAFC	160-220	Phosphoric acid	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2e^-$	Stationary
TATC	100-220	H ₃ PO ₄ (liquid)	$^{1}/_{2} O_{2} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2}O$	$200\;kW-10\;mW$
		Molten salt	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^{-}$	Stationary
MCFC	620-660	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	•
		(liquid)	$72 \cdot O_2 + CO_2 + 2C \rightarrow CO_3$	300 KW 10 MW
		Ceramic	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^{-}$	Stationary,
SOFC	750-1000	ZrO_2/Y_2O_3	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^2 \rightarrow O^{2-2}$	transportation
		(solid)	72 O ₂ + 2€ → O	1 kW - 10 MW

1. Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)

PEMFCs ¹⁷⁻²⁰ have been largely investigated and tested especially thanks to highly efficient polymer membranes such as Nafion®, developed by Dupont de Nemours in 1962. Nafion® is a perfluorinated copolymer that bears sulfonic acid side-groups. It exhibits high ionic conductivity, interesting chemical resistance as well as a good dimensional stability. However, its high permeability

to methanol and its high price (US\$ 400 to 600 per m²) prevents its use in Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs) and its mass commercialization. Thanks to the low operating temperature of PEMFCs various transport and portable applications have been considered. According to many car manufacturers (Daimler-Chrysler, Ford, General Motors, Honda, Mazda, Peugeot-Citroën PSA, Renault, Toyota), it is anticipated that because of its density (solid system) this technology could replace the actual thermal engine of vehicles. However, the high cost of both membranes and catalysts still represents an issue.

2. Phosphoric acid fuel cells (PAFC)

In the 1960's, PAFC ^{21, 22} was preferred to the alkaline battery, for which the main problem is carbonation. The PAFC was the first commercialized fuel cell. ONSI Corp., in the United States, and Gaz de France sold 200 kW fuel cells providing several houses with electricity. However, the cost is still a lock for this fuel cell. Moreover, issues have been noted since phosphoric acid tends to solidify. These fuel cells are currently not widely investigated.

3. Solid oxide fuel cells (SOFC)

Like PEMFC, SOFC ²³⁻²⁵ has been widely investigated, especially in the United States, Japan and Europe. Although the operating temperatures are quite high (750-1000 °C), it is one of the most energetically efficient fuel cells. In fact, it is generally used for stationary devices: water, which is extremely hot when leaving the fuel cell, goes through turbines to drive generators to produce electricity. However, components have to exhibit a high thermal stability.

4. Molten carbonate fuel cells (MCFC)

MCFC $^{26, 27}$ has been developed for stationary applications and seems promising as the use of reformed methane or coal gas results in low NO_x emissions. The MCFC differs from other fuel cells as it does not require any noble metal as the catalyst, but uses mainly stainless steel. As no platinum is used, the poisoning of this metal by CO gas does not occur and many fuels can thus be used, such as gasified biomass or gasified wastes. Nevertheless, the impurities contained in fuels (H_2S , HCl, HF, $NH_3...$) may enhance the corrosion of the electrodes, especially the cathode because of the growth of oxides with a poor electrical conductivity. This issue has turned out to be a lock to the development of this fuel cell.

5. Alkaline fuel cells (AFC)

AFCs ²⁸⁻³⁰ are the oldest fuel cells that use concentrated potassium hydroxide as a liquid electrolyte. It was first described by Reid ³¹⁻³³ and has been developed for space programs since the 1950's. The commercialization of this fuel cell, especially for automotive applications ³⁴, has been considered possible thanks to many investigations explored by Kordesch ³⁵⁻⁵² since the 1970's, and the British ZEVCO company, now ZETEK POWER. However, the use of a potassium hydroxide solution raises some issues because of the high basicity. Besides, the yield of the fuel cell decreases because of

the carbonation phenomenon (Scheme 2) arising from the presence of carbon dioxide in the hydrogen ^{30, 53}. In fact, the generated potassium carbonate settles on the electrodes, making them less conducting.

$$CO_2 + 2KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

Scheme 2: Overall equation of carbonation phenomenon.

Nevertheless, although the alkaline fuel cell has a short lifetime because of its electrolyte, it does not require any noble metals (Pt, Pd) to achieve a yield similar to that of PEMFCs. Hence, considering the scarcity of noble metals, it seems important for the future of fuel cells for transportation applications to use more available and less expensive metals.

6. Solid alkaline fuel cells (SAFC)

Among all the types of fuel cells, the SAFC ^{34, 54} is the most recent one, as early works on anion exchange membranes for fuel cells were published in 2000 ⁵⁵⁻⁶⁵. However, a prototype was designed by Hunger in 1960 ⁶⁶. The main drawback of this fuel cell lies in its electrolyte (containing OH ions) which can either yield carbonation phenomena or generate leaks. Nevertheless, more and more work is being carried out to create efficient anion-exchange polymeric membranes to replace liquid electrolytes ⁶⁷.

Studies have recently been carried out on solid alkaline conducting electrolyte polymers, which are less susceptible to carbonation, and overcome crossover issues while still maintaining the AFC's advantages. It represents a cheaper technology in combining an adequate anionic membrane with the required properties (thermal stability, mechanical stability, chemical inertness...), with the fuel cell principle. However, unlike PEMFCs involving Nafion®, there are no reference membranes.

a. Principle

The solid alkaline fuel cell (SAFC) has the same behavior as that of an alkaline fuel cell (AFC). The oxygen of air is reduced on the cathode, producing hydroxide ions. These ions are transferred through the electrolyte (formerly a liquid electrolyte, now a polyelectrolyte consisting of a polymer that bears cationic groups) to the anode, on which the oxidation of the hydrogen into water takes place (Figure 1).

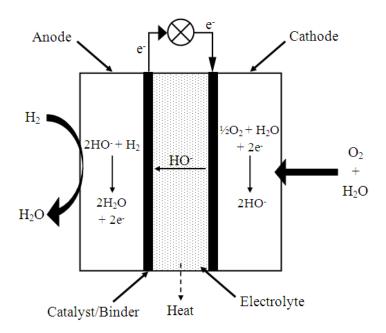


Figure 1: Sketch of a solid alkaline fuel cell fueled by hydrogen ^{67, 68}.

If methanol is used as the fuel ^{1,69}, the redox reactions are those supplied in Scheme 3:

Anode:
$$CH_3OH + 6OH^- \rightarrow CO_2 + 5H_2O + 6e^-$$

Cathode: $\frac{3}{2}O_2 + 3H_2O + 6e^- \rightarrow 6OH^-$

Overall equation: $CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$

Scheme 3: Chemical reactions at the anode, the cathode and overall equation of an alkaline fuel cell fueled with methanol $^{1,\,69}$.

The use of methanol ⁵⁹ makes the fuel cell a less environmental friendly system because of the release of carbon dioxide. Nevertheless, for organization, cost and safety issues, especially for transportation applications, methanol appears to be more interesting than hydrogen as it is liquid ^{70, 71}. Other fuels may also be considered such as borohydrides ⁷² and hydrazine ⁷³, but the latter is dangerous and explosive ⁷⁴.

b. Advantages and drawbacks

The main advantage of the SAFC lies in the electrodes, as for the AFC. In fact, they allow the use of a smaller amount of noble metals ^{54, 75-77}, replaced by less expensive ones such as cobalt ⁷⁸, silver or nickel ⁷⁹, or even the absence of platinum ⁷³. It has been shown that the oxidation of methanol has a higher yield in a basic medium than in an acid one ⁸⁰⁻⁸³. This is the reason why non-noble metals can be used. Moreover, the reduction of oxygen on the cathode is better at a high pH ^{54, 83}.

Moreover, methanol can pass through proton exchange membranes (i.e., methanol crossover) whereas it can not go through SAFC membranes. This absence of crossover arises from the fact that the

hydroxide ions in the SAFCs move in the opposite direction of the protons in the PEMFCs. In fact, OH⁻ ions move from the cathode to the anode, where methanol is located. Consequently, methanol cannot be dragged into the water and ions flow ⁵⁶⁻⁵⁸.

However, SAFC has a few drawbacks compared to PEMFC, especially in the nature of polyelectrolytes. In fact, hydroxide ions have a lower diffusion coefficient than that of the protons ⁸⁴. Consequently, it turns out to be difficult to reach a conductivity similar to that of proton conducting membranes. Besides, there is no Anion-Exchange Membranes (AEM) as efficient as Nafion® is for Acid fuel cells more particularly because of the alkaline environment that is demanding for the AEM stability. If the electrolyte is the weak point of SAFCs, other problems still remain. For example, the carbonation phenomenon, even if not contaminating the electrolyte, occurs at the anode and induces voltage loss.

III. Anion-exchange membranes

Anion-exchange membranes are involved in a wide range of applications such as cleanup and decontamination processes. They are often utilized as cation-exchange membranes in electrodialysis devices to clean up polluted water and soils that are contaminated by heavy metals and nitrates, or to desalinate and to purify water ⁸⁵.

They are also used to prepare solutions and chemicals: getting copper powder from an acid solution of the same metal, producing quaternary ammonium hydroxide with high purity, producing ozone, gold recovery from diluted solutions of AuCl₄.

The first anion-exchange membranes were developed by Japanese scientists from the Tokuyama Soda Company using polychloropropene crosslinked by divinylbenzene. It was then functionalized with quaternary ammonium groups via triethylamine ⁸⁶. This company deposited patents concerning the design and process of AEMs ⁸⁷.

The 1971 study of an Al/O_2 encapsulated cell to fuel pacemakers is one of the only examples of the use of an AEM in an electrochemical battery.

A. Requirements of SAFC membranes

An anionic membrane has to fulfill stringent mechanical, chemical and thermal requirements. It also has to ensure a good contact with the electrode, and fit the irregular shape of the electrodes. All the required properties are summarized as follows:

- An efficient transfer of the hydroxyl ions from one electrode to the other has to be insured requiring a high ionic conductivity;
- The membrane has to be a barrier to hydrogen and oxygen since their diffusion would make the fuel cell less efficient, with lower performances, and mixtures of these gases is explosive;
 - It has to be chemically stable as it is acting in a strong acidic or basic medium;
- Ideally, the durability of the properties is desired whatever the hydration state and the temperature of the membrane. In fact, the quantity of water in the fuel cell is difficult to quantify as it is continuously produced. It has to be noted that regular membranes in these fuel cells are highly hydrophilic, and their properties highly depend on the hydration state. However, they have to remain water-insoluble and if possible to be soluble in suitable organic solvents so as to process the membranes by casting;
 - Finally, all these properties should remain unchanged at the working temperature.

It is also preferable that the membrane exhibit a glass transition temperature below the operating temperature to avoid any structural change during the chemical reactions, and be thermally stable above 100 °C. So far, no membrane can fulfill all these requirements. Consequently, many studies have been carried out to create an ideal membrane and a wide variety of membranes have been developed. Scientists have designed new kinds of membranes by changing the chemistry of the polymers, the processing and functionalization techniques. Moreover, new strategies have been explored: the membrane can be composed of block copolymers, a blend of polymers or hybrid materials.

The chemical and thermal stability of the membrane depends strongly on the nature of the functional group capable of transporting the hydroxyl anions (i.e. cationic groups bearing an hydroxyl counteranion), but also the nature of the backbone. It is also possible to improve the stability of the membrane by a crosslinking step.

1. Stability of cationic groups

Aside from temperature, the main cause of the degradation of the various cationic groups that can be used as anion-exchange sites (AES) (Figure 2) is the basicity of the medium ⁸⁸. Among these different species, quaternary ammonium groups are more chemically and thermally stable than quaternary phosphonium and tertiary sulfonium groups ⁸⁹.

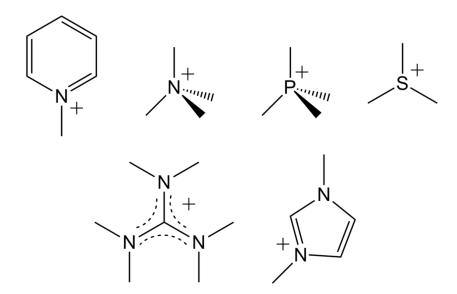


Figure 2: Chemical structures of common anion exchange sites ⁸⁸⁻⁹⁶. From left to right, up: pyridinium, ammonium, phosphonium and sulfonium, down: guanidinium, imidazolium.

Recently, guanidinium groups ⁹³ have also been used as AESs, and when inserted onto poly(arylene ether sulfone) (PES), higher ionic conductivity was observed due to their higher basicity and hydrophilicity. Moreover, the thermal stability of guanidinium-bearing membranes also improved compared to their ammonium-bearing equivalents ^{93, 94}: 5 % weight loss decomposition temperature for hydroxide quaternary guanidinium PES membranes at 185 °C against 165 °C for its quaternary ammonium-functionalized counterpart ⁹³. Finally, chemical stability tests showed promising results, with no ionic conductivity drops after 48 hours in 1M NaOH solution at 60 °C ⁹³ or even 10M NaOH at 25 °C and 2M NaOH at 80 °C for 24 hours ⁹⁴. Imidazolium salts and derivatives ^{92, 95} have also been used to prepare AEMs and exhibited improved properties (thermal and chemical stability) compared to tetraalkylammonium membranes ⁹².

However, as they appear to be the most commonly used anion exchange groups due to the simplicity of their synthesis, quaternary ammonium groups will be highlighted in this review. To build a thermally stable alkalized quaternary ammonium group, the amine has to be wisely chosen. In fact, these cations tend to degrade under aqueous conditions at high pH, due to the hydroxide counterions, following two main degradation pathways when temperature increases: elimination ⁹⁷ and nucleophilic substitution mechanisms ⁹⁸ (Scheme 4). The nature of the amine determines the extent of these degradation mechanisms.

Scheme 4: Main degradation reactions of a quaternary ammonium in a basic medium at high temperature. R1 can be a hydrogen atom, an alkyl group, a polymeric chain... Reaction 1 is an elimination while reactions 2 and 3 are nucleophilic substitutions.

When a substituent in the β position of the nitrogen atom bears at least one hydrogen atom, the alkalized quaternary ammonium group can be cleaved. This E2 elimination reaction, known since 1851, is called the "Hofmann Elimination" ⁹⁹ and yields both an amine and an olefin (Scheme 5). The Hofmann elimination is only possible if the leaving group is antiperiplanar compared to the β hydrogen. C-N and C-H_{β} groups have to be located in the same plane.

$$HO^{-}$$
 H
 N^{+}
 $-H_{2}O$
 N^{+}
 $-N(CH_{3})_{3}$

Scheme 5: Degradation of a quaternary ammonium group by the Hofmann elimination ^{67,97}.

In some cases, an Ei elimination reaction also occurs when the molecule that bears the ammonium group has α and β sterically hindered carbon atoms ⁹⁷. Thus, the hydroxide ion reacts with a proton of one methyl group on the ammonium (Scheme 6). Subsequently, a rearrangement leads to an alkene and an amine.

Scheme 6: Degradation of a quaternary ammonium because of an Ei elimination reaction 97 . R_1 and R_2 are hydrogen atoms, alkyl, aromatic groups...

The degradation of the ammonium by a nucleophilic substitution (Scheme 7) corresponds to two S_N2 reactions between an OH^- anion and a carbon atom in α position of the ammonium group. Two products are then generated: an alcohol and an amine.

 $\label{eq:cheme 7: Degradation of an ammonium by a nucleophilic substitution.}$

Several factors inherent to the structure of the polymer may favor one of the mechanisms over another one more than the operating temperature of the fuel cell. Thus, on the one hand, highly nucleophilic or hindered bases and the presence of a carbon atom in α position of the ammonium preferentially lead to an E2 elimination reaction. On the other hand, if no hydrogen is located on the β -carbon, the degradation mainly consists in a S_N2 substitution. For example, the degradation of benzyltrimethylammonium yields four products: benzyl alcohol, trimethylamine (65 %), benzyldimethylamine and methanol (35 %) ⁸⁸. No elimination is observed.

Recently Chempath et al. ^{100, 101} focused on the degradation pathways of different model tetraalkylammonium hydroxides: tetramethylammonium, ethyltrimethylammonium and benzyltrimethylammonium. By using exchanges between hydrogen and aqueous deuterium atoms, they were able to evidence the formation of unstable ylides. In fact, a water molecule and an ylide can be formed by the abstraction of a proton from one of the methyl groups (Scheme 8).

$$R1 \longrightarrow N^{+} \longrightarrow CH_{3} \longrightarrow R1 \longrightarrow N^{+} \longrightarrow CH_{3} + H_{2}O$$

Scheme 8: Extraction of a methylenic proton and formation of an ylide according to Chempath et al. 100, 101

The ylide and the water molecule then react to form the same products as with a $S_{\rm N}2$ reaction: an amine and a methanol molecule. However, several by-products can be observed due to Stevens and Sommelet-Hauser rearrangements, especially in the case of benzyltrimethylammonium (Scheme 9) 100 .

Scheme 9: Possible rearrangements of the two ylides formed through the reaction between an hydroxide ion and benzyltrimethylammonium, according to Chempath et al. $^{100,\,101}$.

Moreover, Chempath et al. ^{100, 101} focused on the effect of the medium and the hydration state on the cationic group degradation. The ylide formation can thereby be prevalent under dry conditions as water is released through this degradation.

Among the different benzylammonium groups used for the synthesis of anion-exchange polymers, Bauer et al. ⁸⁸ compared the stability of some of them in harsh thermal (160 $^{\circ}$ C) and chemical conditions (KOH = 2M). The half-life of each of them is summarized in Table 2.

Table 2: Half-life $(t_{1/2})$ of several benzylammonium molecules in a potassium hydroxide solution (2M) at 160 $^{\circ}$ C under nitrogen 88 .

Bis-(quaternary ammonium) compounds	t _{1/2}	Mono-(quaternary ammonium)	t _{1/2}
	(min)	compounds	(min)
	< 0.2	+ N- N-	< 0.2
N+ + N	2.1	+ N	18.4
+ N + N	2.3		29.1
N+ + N	4.7	+ N N	42.0

Several conclusions can be drawn from these experiments. First, the molecules with two ammonium groups close to one another are more sensitive than mono-ammonium compounds. Though it can enhance the ion exchange-capacity (IEC) of the polymer and probably its conductivity, the presence of two joint ammonium groups reduces its stability ¹⁰²⁻¹⁰⁶. According to Bauer et al.'s work ⁸⁸, the most stable ammonium compound is that created by the mono-functionalization of chloromethyl styrene with 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane (DABCO). This latter (Figure 3) is a tertiary diamine with a "rugby ball" shape which decreases the steric hindrance around the nitrogen atoms making them more available to a substitution reaction with the dangling chlorine atoms.

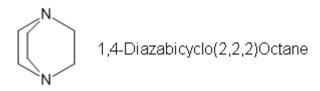


Figure 3: Structure of 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane (DABCO) 88.

Although DABCO possesses two amine functions, various authors claim that stoichiometry between chlorine atoms and DABCO inhibits crosslinking at low temperature ^{67, 88, 107}. However, if the amount

of DABCO is higher than that of the chlorinated sites, crosslinking should occur. In these conditions, a drop of the conductivity is observed reflecting the instability of the ammonium groups obtained ¹⁰⁷ (Scheme 10).

Scheme 10: Degradation of the "bis-quaternized" 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane (DABCO) in basic medium 107.

The advantage of DABCO, in its ammonium hydroxide form, arises from its structures which prevents the Hofmann degradation from occurring thanks to an antiperiplanar conformation between C_{β} -H and C_{α} -N. Moreover, the substitution with a hydroxyl group is slowed because of the second nitrogen atom in the para position. This atom reduces the acidity of the molecule and thus reduces the effect of the positively charged nitrogen facing the hydroxide group. These characteristics make the quaternary ammonium-hydroxide group formed with DABCO resistant to the Hofmann elimination and the substitution by an N-alkyl group. Sata et al. ¹⁰⁴ took an interest in polymers with benzyltrimethyl ammonium groups. They showed that the presence of bulky alkyl groups born by the ammonium makes it less stable. Moreover, Komkova et al. ¹⁰⁸ tested the stability of various aliphatic diamines used to quaternize and to crosslink chloromethyl polyethersulfones (PES). They noted that using these diamines for bis-functionalization allows to obtain a better stability than for mono-functionalization. Moreover, polymers quaternized via N,N,N',N'-tetramethyl-ethane-1,2-diamine (TMEDA) and N,N,N',N'-tetramethyl-1,4-butanediamine (TMBDA) are easily degraded (Scheme 11). Nevertheless, thanks to tetramethylhexyl-1,6-diamine, a stable PES was obtained in a potassium hydroxide solution (2M) at 40 °C.

Scheme 11: Degradation mechanism of a polyester quaternized *via* N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-Butanediamine (TMBDA) ¹⁰⁸.

Tomoi et al. ¹⁰⁹ reported the thermal stability of anion-exchange groups. This team synthesized PCMS-co-Polydivinylbenzene (PDVB) copolymers that bear hexyloxy spacers between methylene of benzyl groups and ammonium groups, to enhance the thermal stability of the polymers. In fact, the ion-exchange capacity (IEC) of the polymers usually drops of 20 % after 30 days at 120 °C whereas it decreased of 2 % only after 30 days at 100 °C.

2. Stability of the backbone

The stability of the backbone is as important as the stability of the ion-exchange sites since mechanical properties and conductivity can be reduced if it is damaged ^{104, 110}. As the fuel cell is operating, chemical degradation can be caused by oxygen ¹⁰⁵ and hydroxide ions. Polysulfones ¹¹¹ and fluorinated polymers ^{34, 56, 58, 62, 64, 88, 112} may be emphasized as being among the most base-resistant polymers. Much of anion-exchange membranes are synthesized from these polymers *via* grafting reactions with free radicals produced under irradiation. Fluorinated polymers were also used as SAFC electrode binders ¹¹³⁻¹¹⁵.

However, not all fluoropolymers are suitable for SAFCs. For example, polyvinylidene fluoride (PVDF) and VDF-containing copolymers are easily degraded in a basic medium ^{56, 58, 116, 117}. In the presence of hydroxide ions, they undergo a dehydrofluorination reaction which induces internal carbon-carbon double bonds (Scheme 12), further leading to chain scission.

Scheme 12: Dehydrofluorination of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) in a basic medium ¹¹⁷.

This degradation, which is almost instantaneous, can even lead to hydroxyl and carbonyl groups on the PVDF ^{111, 118-123}, inducing a darkening of the membrane and a drop of its mechanical properties. Nevertheless, instability of PVDF in a less basic medium can be exploited through other strategies such as chemical modification of PVDF ¹²⁴ and crosslinking ^{124, 125}.

IV. Various solid anion-exchange electrolytes: synthesis, characterizations and applications

Anion-exchange polyelectrolytes have a wide range of applications, from fuel cells to electrodialysis ¹²⁶⁻¹⁴¹. The different types of solid anion-exchange electrolytes ¹⁴²⁻¹⁴⁶ will now be described: first the "heterogeneous" polymer electrolytes and then the "homogeneous" ones ¹⁴⁷⁻¹⁵⁶. The

latter are going to be especially highlighted as they are the most interesting ones for the topic of this review ^{157, 158}.

A. Heterogeneous membranes

1. Doped membranes

In this case, the solid alkaline polymer electrolytes result from the blending of a water-soluble polymer, which acts as a matrix, and a hydroxide salt. Sometimes, one or more plasticizers can be added to the blend. Discovered about 30 years ago by Fenton et al. ¹⁵⁷ and Armand et al. ¹⁵⁹, these complexes combine the mechanical properties of the polymer with the electrochemical and conducting properties of an alkaline salt. Although ammonium hydroxide salt can be considered as a good candidate ¹⁶⁰, potassium hydroxide is the most commonly used. Concerning the polymers, poly(ethylene oxide) (PEO) ¹⁶¹⁻¹⁶⁶, poly(vinyl alcohol) (PVA) ¹⁶⁷⁻¹⁷³ blended with KOH ^{174, 175} or 1-ethyl-3-methylimidazolium hydroxide (Bmim) ⁹⁵ have been used. Blends of PVA and poly(epichlorhydrine) (PEC) ¹⁷⁶ PEC-*co*-PEO copolymers, ¹⁷⁷ and PEO-*co*-poly(propylene oxide) (PPO) ¹⁷⁸ copolymers have also been studied. These systems have especially been used in Ni-Zn, Ni-Metal hydride or Zn-Air batteries.

Figure 4: Structure of polybenzimidazole (PBI).

Poly(benzimidazole) (PBI) (Figure 4) doped with KOH can also be considered for this type of AEM. However, it differs from the previous examples as it is not soluble in water. PBI is well known for its high thermal and chemical stabilities as well as its satisfactory mechanical properties. In contrast to other electrolytes, it has been used in alkaline fuel cells by many researchers $^{179-184}$, especially Xing and Savadogo 185 . Conductivity values ranging between 5.10^{-5} and 1.10^{-1} S.cm⁻¹ have been obtained (the latter for a 6 mol.L⁻¹ KOH concentration between 70 and 90 °C). Tests have been carried out with a H_2/O_2 fuel cell at 50 °C. The best current density obtained was 620 mA.cm⁻² for a 0.6 V tension. According to the literature 186 , such electrolytes have been used in alcohol/air fuel cells, though Leykin et al. 187 especially studied ethanol crossover in alkaline direct ethanol fuel cell conditions.

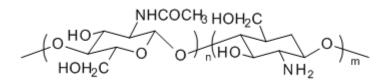


Figure 5: Chemical structure of chitosan.

In addition, an AEM has been created by mixing KOH and a chitosan matrix, the low cost of which is a major asset ¹⁸⁸ (Figure 5). This heterogeneous membrane was used as an electrolyte in a membrane-electrode assembly (MEA) for H₂/air fuel cell. Its electrochemical characteristics (conductivity of 1.10⁻² S.cm⁻¹ after hydration) led to encouraging results: a maximum of current density of 35 mA.cm⁻² for a 0.2 V tension, at 60 °C, with a H₂ flow of 50 mL.min⁻¹ and an air flow of 200 mL.min⁻¹. However, the same limitations as those noted for alkaline fuel cells with liquid electrolytes (such as carbonation) may occur as they are inherent to KOH.

2. Blends/composite membranes

To improve the mechanical properties of their membranes many authors combine different polymers through various techniques: embedding a conductive polymer into a porous polymeric membrane, blend a conductive and a non conductive polymer, or cast multilayer systems. This new category of AEMs is here referred as blends or composite membranes ^{189, 190}. A wide range of polymers was used by authors: quaternized poly(sulfone)s (PSU) embedded into poly(phenylsulfone) or poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) porous membranes ^{189, 192}, crosslinked poly(epichlorhydrin) (PEC) or poly(silsesquioxane) embedded into porous PTFE ^{193, 194}, and poly(chloromethyl styrene) into polyolefins ¹⁹⁵, blending of quaternized poly(vinyl alcohol) (PVA) with PEC ¹⁹⁶, poly(vinyl chloride) (PVC) with styrene-butadiene rubber ¹⁹⁷, chlorinated polypropylene (PP) with poly(ethylenediamine) ¹⁹⁸, quaternized chitosan with PVA ¹⁹⁹, simultaneous electrospinning of polyphenylsulfone and chloromethylated PSU ²⁰⁰, and multi-layer membranes of quaternized PVA with PTFE ²⁰¹, poly(propylene oxide) (PPO) and poly(styrene sulfonate) ²⁰².

3. Hybrid membranes

To improve the mechanical, thermal and chemical properties of the membranes, inorganic materials can be added to the polymer matrix. Thus, hybrid membranes $^{203\text{-}208}$ combine the properties and advantages of both organic and inorganic counterparts 209 . These hybrid anion-exchange membranes are usually synthesized thanks to a sol-gel process $^{208,\,210}$. Generally, organic blocks give the membrane electrochemical properties whereas the inorganic block sequences contribute to the mechanical and physical stability of the material $^{206,\,211}$. For example, nanocrystalline titanium oxide (TiO₂) or montmorillonite ((Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)₂(Si₄O₁₀)(OH)₂nH₂O) decrease the glass transition temperature T_g of the resulting hybrid materials 209 . In addition, alkoxysilane 212 , alumina (Al₂O₃) 213 ,

molybdenum ¹⁷² silicon oxide ²¹⁴⁻²¹⁶, titanium oxide ²¹⁷ and hydroxyapatite (HAP) ²¹⁸ have also been used to enhance the thermal and physical properties of PVA membranes.

However, Gohil et al. ²¹⁹ have shown that although the mechanical properties of heterogeneous membranes are better than those of homogeneous membranes, the opposite tendency occurs for the electrochemical properties. For example, Anion-exchange hybrid membranes (AEHMs) are based on PEO ²²⁰, PVA ²²¹, or poly(phenylene oxide) ²²²⁻²²⁴. From the last polymer, Wu et al. ^{222, 223} synthesized hybrid membranes via a sol-gel process with tetraethoxysilane (TEOS). These AEHMs exhibited a degradation temperature around 160 °C and a conductivity ranging from 1.0 × 10⁻³ to 8.5 × 10⁻³ S.cm⁻¹. These hybrid membranes exhibited higher IEC values and mechanical resistance than those of fluorinated membranes and similar alkaline resistance and thermostability. However, their main drawbacks lie on lower HO conductivity and swelling resistance. Using epoxide ring opening, Tripathi et al. ²²⁵ synthesized alkaline membrane for direct methanol fuel cells based on PVA (Scheme 13). Thermogravimetric analysis exhibited a first degradation step (decomposition of the quaternary ammonium groups) at 235 °C whereas the second degradation step (corresponding to the backbone scission) occurred at 460 °C. IEC values varied from 1.21 to 1.76 meq.g⁻¹ and conductivity reached a high value (7.57 × 10⁻² S.cm⁻¹).

Scheme 13: Schematic route for the preparation of the organic-inorganic nanocomposite anion-exchange membranes (AEM) synthesized by Tripathi et al. ²²⁵.

Recently, various systems have been considered to obtain hybrid membranes: poly(sulfone) with ZrO_2 226, styrene-ethylene-butylene with hydrotalcite 227 or norbenene with ruthenium complex 228. The latter exhibited conductivities varying from 1.4 to 2.0×10^{-2} S.cm⁻¹.

4. (Semi)interpenetrated polymer networks

Anion-exchange interpenetrated polymer networks (IPN) ²²⁹ combine a thermally, mechanically and chemically stable hydrophobic polymer with a HO⁻-conducting polymer. In semi-IPNs (sIPNs), only one of the polymers is crosslinked, whereas in IPNs, both polymers are crosslinked (Figure 6).

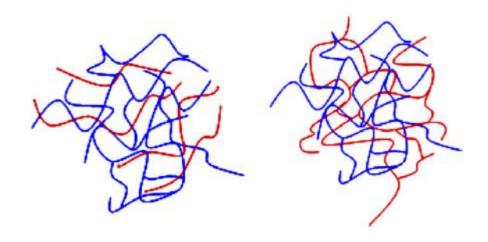


Figure 6: Sketch of a semi-interpenetrated polymer network (left) and an interpenetrated polymer network (right).

(Courtesy of L. Chikh, V. Delhorbe and O. Fichet)

Although some scientists studied anion-exchange IPNs based on poly(vinyl pyridine) $^{141, 144, 230}$ which are unstable in an alkaline medium, others have synthesized AEMs based on semi-IPNs (sIPNs). In fact, Altmeier $^{231, 232}$ synthesized sIPNs based on polyepichlorhydrine (PEC) and poly(acrylonitrile) by first mixing them and then quaternizing and crosslinking them in the presence of DABCO. The conductivities obtained for these membranes were ca. 2×10^{-3} S.cm⁻¹.

PVA was regularly used in combination with various other polymers to synthesize (s)IPNs: Lebrun et al. 233 developed a sIPN membrane by solubilizing poly(vinyl imidazolium bromide) (PVIBr) with PVA and then crosslinking the latter with 1,2-dibromoethane 234 . The IEC of the crosslinked membrane was 1.1 meq.g⁻¹. Similarly, Fu et al. 174 synthesized sIPNs based on PVA crosslinked with poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) or PEO dimethyl ether followed by a blending with KOH. According to the authors, the resulting membranes exhibited an ionic conductivity of 2 × 10^{-3} S.cm⁻¹ and a good inertness as no changes in conductivity was observed after immersion in KOH (10 M) for 24 hours at 80 °C. Recently, Liu et al. $^{235, 236}$ synthesized a sIPN by using crosslinked PVA and quaternized hydroxyethylcellulose ethoxylate providing membranes with hydroxide conductivities up to 1.52×10^{-3} S.cm⁻¹ and no integrity loss after 7 days in concentrated KOH (6M) at 60 °C. Qiao et al. $^{237, 238}$

combined PVA and poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) to form an IPN exhibiting conductivity values ranging between 7.7×10^{-4} and 3.03×10^{-3} S.cm⁻¹.

By focusing on styrenic derivatives, poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) and sometimes combining them, researchers achieved various (s)IPN-based membranes. For example, Shahi et al. 219 , synthesized a crosslinked network based on polyethylene (PE) and poly(styrene-codivinylbenzene) (poly(S-co-DVB)) copolymer that was chloromethylated and then quaternized. Similarly, Wang et al. 240 designed a sIPN constituted of poly(styrene) and quaternized chitosan exhibiting a conductivity of 2.80×10^{-2} S.cm⁻¹ at 80 °C. Wu and Xu 241 prepared an AEM by heattreating a blend of chloroacetylated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (CPPO)/bromomethylated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (BPPO). Thus, a partially intercrosslinked structure could be achieved to enhance the physical and thermal properties while reaching a high hydroxide conductivity (up to 3.2×10^{-2} S.cm⁻¹ at 25 °C). Finally, Lin et al. 242 and Wu et al. 243 combined VBC and PPO and achieved a sIPN by crosslinking VBC with DVB and through a solgel process, respectively. They claimed to obtain conductivities of 6.7×10^{-3} to 1.2×10^{-2} S.cm⁻¹ and 1.7×10^{-2} to 2.8×10^{-2} S.cm⁻¹, respectively.

B. Homogeneous membranes

This section first considers the homogeneous AEMs synthesized by direct (co)polymerization and crosslinking processes. Second, the chemical modification of (co)polymers is reported *via* two main pathways: irradiation/grafting techniques, and chemical reactions. The latter is divided into two subsections: hydrogenated and fluorinated polymers.

1. Direct (co)polymerization

New synthetic approaches are currently developed to prepare AEMs. Hence, membranes that exhibit continuous ionic domains allow anions to favor conduction without any microphase separation ²⁴⁴. Jaeger et al. ²⁴⁵ reviewed the different routes available to synthesize cationic polyelectrolytes, especially from polymers bearing quaternary ammonium groups (Scheme 14).

Scheme 14: Different routes to synthesize polycations ²⁴⁵.

Diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) is a diallylic monomer which has the particularity to yield a cyclic ammonium after radical polymerization ^{245, 246} (Scheme 15). Although it is water-soluble, this monomer has been studied as a solid electrolyte for alkaline fuel cells ²⁴⁷. Hence, it has been associated with other ammonium salts and several counter-ions. Numerous monomers derived from DADMAC and copolymers based on DADMAC have been studied, but only few of them have been involved in SAFC applications.

Scheme 15: Radical homopolymerization of diallyldimethylammonium chloride (DADMAC). A_2 stands for a radical initiator 245 .

Recently, Valade et al. ¹¹³ studied the radical copolymerization of DADMAC and CTFE to prepare membranes or binders for SAFCs applications (Scheme 16). The radical copolymerization gave high yields in various experimental conditions with a percentage of DADMAC in the copolymer always higher than that in the feed due to the lower reactivity of chlorotrifluoroethylene (CTFE) compared to

DADMAC. However, the copolymers obtained were either water-soluble or insoluble in all organic solvents making them impossible to be used as binders for SAFCs.

Scheme 16: Radical copolymerization of diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) and chlorotrifluoroethylene (CTFE) 113 .

Consequently, another pathway has been considered by the authors. Poly(DADMAC) solutions were mixed with a fluorinated salt such as lithium bistrifluoromethanesulfonimide (LiTSFI) to exchange the chloride counter-ion thus making the poly(DADMAC) water insoluble. Then, the remaining chloride counter-ions were replaced by hydroxide ions via immersion into a sodium hydroxide solution (Scheme 17). The synthesized membranes exhibited water uptake spreading from 13 to 68 wt%, IECs ranging from 0.1 to 0.7 meq.g⁻¹ and conductivities varying from 4×10^{-5} to 6.6×10^{-4} S.cm⁻¹. However, the yield and the homogeneity of the counter-ion exchange appeared to be controlled with difficulty from concentrated surfactant solutions. Thus, diluted surfactant solutions were used, yielding compounds with IEC values ranging between 0.3 and 0.5 meq.g⁻¹ (closer to the theoretical values) and conductivities around 1.0×10^{-3} S.cm⁻¹. These membranes exhibited a decomposition temperature $T_{d,10\%}$ at 10 % weight loss up to 200 °C under air and an isothermal stability at 50 °C led to encouraging results since no weight loss was observed after 200 hours.

Scheme 17: Counter-ion exchange via lithium bistrifluoromethanesulfonimide (LiTFSI) on poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) 113 .

Fuel cell tests were also carried out with and without the electrode binder in MEAs with a Solvay ADP 5063 membrane consisting of a (poly(ethylene-*co*-tetrafluoroethylene)-*g*-poly(chloromethyl styrene) copolymer obtained via radiografting, provided by Solvay S.A.) (Figure 7). The anionic binder synthesized by Valade et al. clearly improved the fuel cell performances.

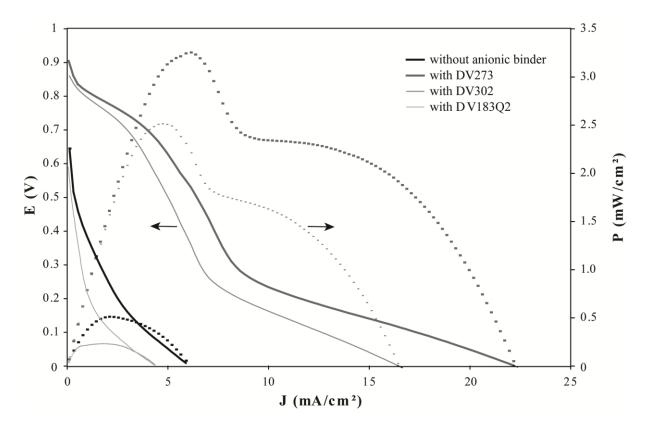


Figure 7: Polarization curve for the membrane ADP 5063 (Solvay S.A.) with and without three anionic binders based on poly(DADMAC) modified with LiTFSI synthesized by Valade et al. ¹¹³ Copyright 2009, John Wiley & Sons, New York USA.

Further investigations were also carried out by radical copolymerization ²⁴⁸ of commercially available fluorinated olefins (such as CTFE, perfluoromethylvinyl ether (PMVE) or hexafluoropropylene (HFP)) and a methallyl monomer that can be chemically modified in the presence of DABCO (Scheme 18). In contrast to the radical copolymerization of vinyl ethers with CTFE ¹¹³, this copolymerization did not lead to alternating copolymers probably because the donating behavior of methallyl monomer is lower than that of vinyl ethers. The DABCO-methallyl monomers (A in Scheme 18) were less reactive than vinyl ether and poly(fluoroalkene-*co*-methallyl monomer) copolymers containing up to 40 % of such comonomers were produced.

$$R = CH_3 \text{ or } CH_2CI \qquad DABCO$$

$$R = CH_3 \text{ or } CH_2-DABCO$$

$$R = CH_3 \text{ or } CH_2-DABCO$$

$$R = CH_3 \text{ or } CH_2-DABCO$$

$$X = CH_3 \text{ or } CH_3 \text{ or } CH_3$$

$$X = CH_3 \text{ or } CH_3 \text{ or } CH_3$$

$$X = CH_3 \text{ or } CH_3 \text{ or } CH_3$$

$$X = CH_3 \text{ or } CH_3 \text{ or } CH_3 \text{ o$$

Scheme 18: Preparation of a fluorinated copolymer bearing DABCO side groups, where the fluorinated units are chlorotrifluoroethylene (CTFE), hexafluoropropylene (HFP) and perfluoromethylvinyl ether (PMVE) ²⁴⁸.

Another strategy was applied by Robertson et al. 244 who used ring-opening metathesis polymerization of 1-cyclooctene to design AEMs with a crosslinked alkyl backbone bearing pendant tertiary ammonium groups (Scheme 19). The high swelling promoted by the high ionic content was reduced by the crosslinked network. The membranes exhibited IEC values around 2.3 mmol $\mathrm{HO^{\text{-}}.g^{\text{-}1}}$. Moreover, these authors assessed the conductivities of the membranes that increased with temperature, in the presence of several counter-ions at 22 and 50 °C. For hydroxide ions, they obtained conductivities of $6.87 \times 10^{\text{-}2}$ and $1.11 \times 10^{\text{-}1}$ S.cm⁻¹ at 22 °C and 50 °C, respectively.

Scheme 19: Original synthesis of anion exchange membranes by ring-opening metathesis polymerization of 1-cyclooctene involving Grubbs' second generation catalysts ²⁴⁴ (x=(1-y)).

Recently, Lee et al. 249 developed anion-exchange membranes based on xylylene ionene block copolymers bearing quaternary dibenzyl dimethyl ammonium groups along the polymeric backbone (Figure 8). Their best conductivity of 5.0×10^{-2} S.cm⁻¹ at room temperature was obtained for an IEC of 2.34 meq.g⁻¹. Higher IECs reduced the hydroxide conductivities due to excessive swelling. The poly(ionene) was also embedded into a polypropylene matrix to improve its mechanical properties, leading to flexible membranes with no sign of degradation after 7 days of immersion into a 1M NaOH solution at 60 °C.

Figure 8: Structure of the xylylene ionene block copolymers synthesized by Lee et al.(249).

2. Quaternization via crosslinking

Brylev et al. ²⁵⁰ synthesized anion-exchange polymers based on PEO but they were not devoted to alkaline fuel cells. Nevertheless, their interesting electrochemical properties and satisfactory chemical stability have been reported by Agel et al. ⁵⁵. These polymers were synthesized via a two-step reaction ²⁵⁰ (Scheme 20): i) the first step consisted in a nucleophilic substitution of PEO

on 3-chloro-2-chloromethyl-1-propene in the presence of potassium chloride. The obtained polymer was a polyether bearing dangling double carbon-carbon bonds. ii) The second step dealt with a photoinduced radical addition of the DADMAC on the vinylic bonds, via a photoinitiator. This enabled the functionalization of the polymer and also its crosslinking. The conductivities of these membranes were assessed, under their chlorinated forms, explaining the low values obtained (1.0 \times 10⁻⁶ S.cm⁻¹ with Cl⁻ counter-ions, 1.0 \times 10⁻⁴ S.cm⁻¹ with (CF₃SO₂)₂N⁻ (TFSI) counter-ions, at 25 °C) ^{250, 251}

1st step: polycondensation

Scheme 20: Synthesis of an anion-exchange polymer based on polyethylene oxide (PEO) and crosslinked with diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) 250 .

Styrenic systems have also been crosslinked via diamines such as DABCO. Thus, a high amount of ammonium groups can be achieved in one ^{88, 252} or two steps ("mono-quaternization" by one of the amine function of DABCO, then crosslinking on the second amine group via a dihalo-xylene) ²⁵³. Membranes synthesized by Pandey et coll. ^{252, 253} (with IECs ranging between 1.47 and 1.88 meq.g⁻¹

after DABCO reacted onto dibromo-p-xylene) or by Bauer et al. ⁸⁸ (IECs ranging from 0.57 to 0.87 meq.g⁻¹ and the resistances between 0.36 and 4.06 Ω .cm² in NaCl 0.5 M) exhibit fair to satisfactory electrochemical properties. Nevertheless, as explained above, "bis-quaternized" DABCO is not stable under basic conditions. Thus, none of these membranes can be used in alkaline fuel cells. Recently, Cao et al. ²⁵⁴ crosslinked poly(CMS) with methylated melanine and claimed to obtained conductivities ranging from 1.3 to 1.7 \times 10⁻² S.cm⁻¹ (from 25 to 60 °C) with satisfactory mechanical properties. However, no details are given on solubility issues even when considering membranes with a high crosslinking agent ratio (1:1 between CH₂-Cl groups and tertiary amine groups).

Sata et al. 255 processed membranes based on chloromethylstyrene units crosslinked via DVB or $(CH_3)_2N-(R)_n-N(CH_3)_2$ type aliphatic diamines, where $R=(-CH_2-)$ and n=2, 3, 6 (Figure 9). These membranes, endowed with high water content (ranging between 0.15 and 0.19 g_{H2O}/g_{Cl}) have high resistance values (ranging from 27 to 29 Ω .cm⁻² at 1000 Hz AC, 25 °C, NaCl 0.5 M) because of the high crosslinking ratio and IECs close to 1.8 meq.g⁻¹. Their selectivity to the size of the counter-ions used (for example Cl⁻ and SO_4^{2-}) was tuned by the nature and the size of the diamine used. The crosslinking process seems interesting regarding the stability of the membrane, although thermal and chemical properties were not reported.

Figure 9: Structures of polymers crosslinked via divinylbenzene (DVB) and $(CH_3)_2N-(R)_n-N(CH_3)_2$ aliphatic amines where $R=CH_2$ and n=2,3 or 6^{255} .

Finally, inspired by the work of Komkova et al. 108 , Varcoe et al. 256 and Fang et al. 257 grafted CMS on ETFE and crosslinked these resulting ETFE-g-PCMS graft copolymers with tetramethyl-hexane-1,6-diamine and DABCO, respectively. One membrane, with an IEC of 1.14 meq.g⁻¹ (dry membrane) and a conductivity of 9.2×10^{-3} S.cm⁻¹ (at 30 °C) was tested in an alkaline fuel cell using hydrogen as the fuel. A maximum power density of 55 mW.cm⁻² and a current density of 110 mA.cm⁻² were obtained at 50 °C with Pt/C 0.5 mg.cm⁻² (20 wt. %) electrodes. Methanol/O₂ fuel cell tests were also carried out yielding maxima of power densities of 1.5 mW.cm⁻² at 50 °C and 8.5 mW.cm⁻² at 80 °C.

3. Chemical modification of polymeric materials

a. Anion-exchange polymers synthesized via radiografting methods

Irradiation/grafting polymerization exhibits various advantages ⁹⁸. In fact, polymer chains can be grafted with monomers that cannot be grafted by conventional copolymerization techniques (VDF and styrene for example). Moreover, the grafting is well controlled ²⁵⁸, yielding interesting architectures well summarized in a book chapter ²⁵⁹. It is one of most applied polymerization processes to synthesize commercially available anion-exchange membranes.

i. Various irradiation techniques

Membranes prepared via irradiation/grafting polymerizations are processed under various experimental parameters to monitor: irradiation technique, dose exposition, dose rate, time and temperature ^{260, 261}... There are three different ways to polymerize by irradiation and grafting ^{34, 262}:

- 1- Irradiation of the polymer in the presence of the monomer;
- 2- Irradiation of the polymer under inert atmosphere hence generating macroradicals that further initiate the polymerization of the monomer;
- 3- Irradiation of the polymer under air or oxygen atmosphere to generate peroxides or hydroperoxides which will be cleaved via a thermal mechanism to generate macroradicals able to initiate the graft polymerization of the monomer (Scheme 21).

Among these three methods, the first one (simultaneous irradiation) exhibits the drawback of generating homopolymers 261 . Nevertheless, this issue can be overcome thanks to appropriate solvent or inhibitors, such as Fe²⁺ or Cu²⁺ cations.

Scheme 21: Synthesis of grafted copolymers for original alkaline fuel cell membranes by different grafting methods after the irradiation of the polymer $^{34, 262}$.

Since pre-irradiated or peroxide-bearing membranes can be stored without losing their properties, pre-irradiation technique seems most appropriate. To irradiate the polymer, either of two radiation sources may be used: electromagnetic radiation (γ rays, X rays...) or a particle beam (electrons...). Most of the time, cobalt (60 Co) or cesium (137 Cs) isotopes are used as γ -ray sources, whereas particle beams come from electron accelerators with variable energies according to the application. Heavy nuclei like 197 Au, 208 Pb, 209 Bi, or 238 U formed via ion accelerators are also used as particle radiation sources. Irradiation/grafting processes to achieve protonic membranes were reviewed a couple of years ago 263 .

ii. Examples of anion-exchange polymers synthesized via irradiation

Anion-exchange polymers are often generated from chloromethylstyrene, functionalized into ammonium via trimethylamine. The grafting of CMS was carried out on several polymer films: polypropylene ²⁶⁴, polyethylene (with vinylbenzyl trimethylammonium chloride (VBTMAC)) ^{155, 265}

and fluorinated (co)copolymers such as PVDF 56, 58, 266, 267, poly(tetrafluoroethylene-co $hexafluoropropylene) \ (FEP) \ copolymer \ ^{56, \ 58, \ 62, \ 268}, \ ETFE \ ^{265, \ 269, \ 270}, \ PTFE-FEP \ ^{271}, \ PFA \ ^{265, \ 272}.$ Grafting copolymerization of CMS with a divinylbenzene on polyethylene (PE) substrate ²⁷³ was sometimes achieved. The divinylbenzene induces crosslinking thus enhancing the mechanical and chemical properties. Among these AEMs, some specifically concern alkaline fuel cells. Varcoe and Slade's work 34 on radiografting of CMS on PVDF $^{56, 58}$, FEP $^{56, 58, 62, 268}$ and ETFE 64 are the most relevant examples. The quaternized FEP-g-CMS copolymer with HO counter-ions exhibits a conductivity ranging between 1.0×10^{-2} and 2.0×10^{-2} S.cm⁻¹ (at room temperature) and an IEC close to 1 meq.g⁻¹ (under the chlorinated form). In addition, good chemical stability has been reported: the IEC value remained unchanged in water at 60 °C after 4 months. The functionalized ETFE-g-CMS copolymer with HO as a counter-ion exhibits an IEC of 0.92 (dry membrane). Moreover, the authors claimed to obtain original results when using this copolymer in a H₂/O₂ fuel cell: a power density of 110 mW.cm⁻² (60 °C, electrodes: 0.5 mg.cm⁻² Pt/C). However, no information concerning the evolution of the molar masses during grafting was supplied. Tamain et al. 274 carried out fuel cell tests with a partially fluorinated radiografted membrane (Morgane® ADP100-2 provided by Solvay S.A.) to determine the influence of the cathode's components and binders. Figure 10 shows the performances of the cell (V_{cell} versus intensity and P_{cell} versus intensity) with different catalyst's conditions.

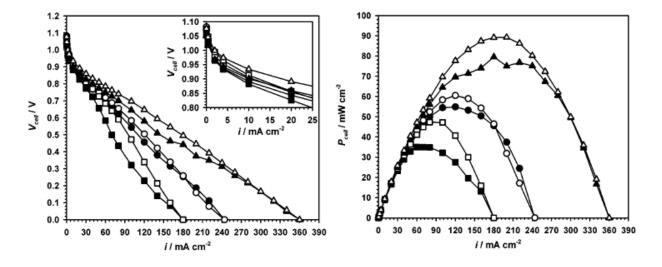


Figure 10: Electrochemical performances of three different membrane electrodes assemblies with Morgane ADP100-2 (Solvay S.A.) radiografted partially fluorinated membranes according to Tamain et al. 274 : V_{cell} vs I (left) and P_{cell} vs I (right). Filled symbols correspond to data recorded from open-circuit voltage to high current densities, open symbols were recorded from high current densities to open-circuit voltage. Copyright 2007, American Chemical Society, Washington USA.

Similarly, El Moussaoui and Martin (from the Solvay company) ²⁷⁵ developed AEMs based on ETFE and PE films irradiation/grafted with styrene and then functionalized with chlorosulfones and quaternary ammoniums to obtain ammonium sulfonamide groups, as depicted in Figure 11.

Figure 11: Structure of the anion-exchange sites from the membranes radiografted by El Moussaoui and Martin ²⁷⁵ (R1, R2, R3, R4 stand for alkyl groups; R5, R6 are hydrogen atoms or alkyl groups).

No change of the IEC (6 days in NaOH 2M at 60 °C) was assessed from an ETFE film grafted with styrene/DVB functionalized by chlorosulfones and quaternary ammoniums using N,N,2,2-tetramethyl-1,3-propanediamine. Electrochemical properties are interesting since the membrane's IEC and conductivity were 1.6 meq.g⁻¹ and 4.4×10^{-2} S.cm⁻¹, respectively.

Furthermore, irradiation enables the grafting of other monomers such as aminosiloxane groups onto PVDF 276 , hydrogenated olefins with an aliphatic ammonium onto ETFE 136 , methacrylate derivatives onto PE 277 and ETFE $^{278,\,279}$ and vinylimidazole onto ETFE 280 or poly(vinyl fluoride) (PVF), followed by a quaternization 132 . Membranes were also prepared by grafting α,β,β -trifluorostyrene via irradiation of PVDF, PE, ETFE and PTFE films $^{281\text{-}283}$. Poly(α,β,β -trifluorostyrene) grafts, with unstated (but probably low) molar masses, have then been chloromethylated and quaternized via trimethylamine. Among the different membranes, the one based on PE has the lowest resistance (4.4 $\Omega.\text{cm}^{-2}$) and an IEC of 0.86 meq.g⁻¹.

Moreover, according to Nagarale et al. ²⁸⁴, it is possible to photochemically graft not only monomers but SOCl₂ groups instead of monomers, in the presence of sulfur dioxide and chlorine. Thus, these groups could enable a nucleophilic substitution of a diamine followed by a quaternization with an ammonium, to functionalize polyethylene (Scheme 22).

$$+ SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{+ h\nu} - HCl$$

$$- HCl$$

$$ClO_2S$$

$$1)H_2N$$

$$2)CH_3Br$$

$$SO_2$$

$$NH$$

$$-N^{+}$$

$$Br^{-}$$

Scheme 22: Synthesis of a quaternized polyethylene functionalized via chlorosulfonation ²⁸⁴.

Furthermore, irradiation can also be used to crosslink AEMs. For example, Hwang and Ohya ²⁸⁵ could enhance electrochemical and chemical properties of a commercially available polysulfone membrane (New-Selemion® from Asahi Glass Co.).

b. Chemical modification of hydrogenated polymers

i. Polymers based on olefins

Several experiments have been reported on polyolefin-based membranes for alkaline fuel cells $^{139,\,154,\,156,\,166,\,286}$, most of them consisting in irradiation/grafted copolymers. Kostalik et al. $^{287,\,288}$, who also reported crosslinked poly(ethylene) AEMs 244 , recently synthesized AEMs based on non-crosslinked tetraalkylammonium-functionalized polyethylene. They first utilized a ring-opening metathesis aiming at copolymerizing cyclooctene with an ammonium-bearing cyclooctene comonomer, thereby avoiding the chloromethylation step, thanks to Grubbs' second generation catalyst (Scheme 23). The remaining double bonds of the backbone were then hydrogenated using hydrogen gas and Crabtree's catalyst. Finally, the iodide counter-ions were replaced into hydroxide ions through an alkalization step. The conductivity values of the membranes ranged from 4.0 to 4.8 \times 10^{-2} S.cm⁻¹ at room temperature and from 5.9 to 6.5 \times 10^{-2} S.cm⁻¹ at 50 °C, with a water uptake varying between 97 and 132 %.

Scheme 23: Procedure to obtain alkaline anion exchange membranes based on polyethylene according to Kostalik et al. 287 On the scheme, y=1-x.

Clark et al. 289 and Bell et al. $^{290, 291}$ copolymerized a tetraalklylammonium-functionalized norbornene with dicyclopentadiene through ring-opening metathesis polymerization thanks to Grubbs' second generation catalyst. Membranes with different dicyclopentadiene initial ratios have been characterized, exhibiting conductivities ranging from 1.4 to $1.8 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ at room temperature and from 2.1 to $2.8 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ at 50 °C. No information on the thermal stability was given but the efficiency of the membrane under operating conditions is currently under investigation. Zhang et al. 292 recently worked on AEMs based on metallocene-mediated polymerization of ethylene with silane-protected amino-olefin, possibly crosslinked with styrenic dienes, claiming to obtain conductivity values of 1.2 $\times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ in a 2N HCl solution.

Finally, Hong et al. ²⁸⁶ synthesized AEMs based on chlorinated poly(propylene) aminated *via* poly(ethyleneimine) (PEI) with fair to satisfactory yields (ranging from 50 to 65 %). After the quaternization of the membranes, high ionic conductivities ranging from 0.89×10^{-2} to 1.36×10^{-2} S.cm⁻¹, and anion exchange capacities ranging from 7.38 to 9.33 mmol.g⁻¹ were obtained.

ii. Polymers based on other vinyl derivatives

Xiong et al. 293 prepared membranes based on quaternized and crosslinked PVA, with a conductivity of 7.34×10^{-3} S.cm⁻¹ at 30 °C in deionized water. However, no information was reported on the thermal and chemical stabilities of the membranes. Recently, Nikolic et al. 172 also worked on PVA and compared it to irradiation-crosslinked and molybdenum-hybrid PVA membranes. They confirmed the weakness of unmodified PVA for SAFCs as it tends to absorb lesser amounts of alkaline solution, thus exhibiting lower conductivities.

iii. Polymers based on aliphatic ethers

During the last decade, many studies have been carried out on poly(epichlorhydrine) (PEC) 294 (Scheme 24), which is a commercially available polymer produced by Zeon Chemicals under the ECO-H55® trademark 297 . PEC exhibits both very high gas impermeability and chemical resistance, especially to bases 297 . Its structure is similar to that of PEO which solubilizes potassium hydroxide. It is then possible to carry out a S_N2 nucleophilic substitution on chlorine dangling atoms to functionalize them into quaternary ammoniums and then replace the chlorine counter-ions by hydroxides.

Scheme 24: Chemical modification of poly(epichlorhydrine) in the presence of trialkylamine ²⁹⁷.

The introduction of ammonium groups has been carried out via two different pathways: i) in the presence of DABCO, or ii) with a DABCO/ triethylamine blend (Figure 12). This membrane has then been thermally crosslinked thanks to trithiocyanuric acid ^{55, 68}, also used to crosslink styrenic membranes. The reaction of DABCO onto polyepichlorhydrine is shown in Scheme 25. DABCO can be used to quaternize dangling chlorine atoms but also to crosslink the polymer thanks to its second reactive nitrogen atom. This reaction occurs mainly above 80 °C (Scheme 26).

Figure 12: Structure of non crosslinked poly(epichlorhydrine) quaternized thanks to 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane (DABCO) and triethylamine (TEA) $^{55,\,68}$.

Scheme 25: Reaction of 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane (DABCO) on poly(epichlorhydrine) 67, 294-296.

Scheme 26: Thermal crosslinking of polyepichlorhydrine via 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane (DABCO) 67, 294-296.

This second quaternary ammonium has two main advantages: it raises the IEC of the membrane and its crosslinking occurs quickly at a temperature higher than 80 °C. This kind of crosslinking is hard to control as it continuously evolves with temperature. However, it provides the membrane with good mechanical properties and impermeability to gases.

The degradation rate of the quaternary ammonium groups grafted on PEC in a sodium hydroxide solution was investigated with three different tertiary amines to limit the degradation reactions as much as possible (Figure 13).

Figure 13: Three tertiary amines used for synthesizing cationic poly(epichlorhydrine): quinuclidine, 3-quinuclidinol, N-methylimidazole $^{296,\,297}$.

Hence, the quaternized polymer is mixed with sodium hydroxide for several hours. Under these conditions, four reactions are possible as mentioned below (Scheme 27).

i) Two non-degradating reactions: an exchange of the counter-anion on the quaternary ammonium (Scheme 27-pathway 1) and a substitution of a non-functionalized chlorine atom by a hydroxyl group (pathway 2). ii) Two degradating reactions: first, the Hofmann elimination (pathway 3) occurring if a

hydrogen atom is located on the β position of the nitrogen atom. Second, the nucleophilic substitution of a quaternary ammonium and the formation of an alcohol (pathway 4).

$$R_{1}$$
 R_{2} R_{3} R_{2} R_{3} R_{4} R_{1} R_{2} R_{3} R_{4} R_{1} R_{2} R_{3} R_{4} R_{5} R_{1} R_{1} R_{2} R_{3} R_{4} R_{5} R_{1} R_{2} R_{1} R_{2} R_{3} R_{4} R_{5} R_{1} R_{2} R_{3} R_{4} R_{5} R_{5

Scheme 27: Four possible reactions on a quaternized poly(epichlorhydrine) in a NaOH solution at high temperature.

Quinuclidine and 3-quinuclidinol (Figure 13) exhibit a hydrogen atom in β position in an antiperiplanar configuration. Moreover, the electronegativity of the nitrogen atom protects the H_{β} of the *N*-methylimidazole. Consequently, a hydroxylated quaternary ammonium made from these molecules should resist to thermal degradation. Both degradation reactions lead to a drop of the OH concentration in the bulk. This loss is not fully compensated by Cl release. To quantify these different reactions, sodium hydroxide and sodium chloride have to be titrated after the aging of the membrane. Figure 14 exhibits the percentage of degradation of the quaternary ammonium groups.

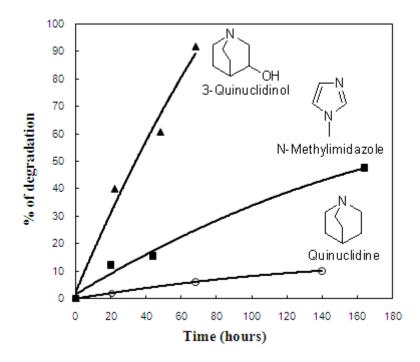


Figure 14: Degradation of quaternary ammoniums achieved from quinuclidine (empty circles), 3-quinuclidinol (full triangles) and N-methylimidazole (full squares) in NaOH 4.10⁻² M at 70 °C ²⁹⁷.

The quaternary ammoniums formed with quinuclidine exhibit improved high temperature resistance to sodium hydroxide. There is only 10 % of degradation at 70 °C after 140 hours. Hence, the use of quinuclidine as a second tertiary amine with DABCO will raise the IEC of the membrane. It may be noted that because of the electronegative effect of the adjacent oxygen atom, the H_{β} of the polyepichlorhydrine exhibits a lower acidity. Consequently, the backbone of this polymer is less sensitive to the Hofmann elimination. Moreover, it appears to be difficult to get an antiperiplanar configuration between C-H_{\beta} and C-N, a necessary condition for the Hofmann elimination to occur. The H_{α} is sterically hindered which also slows down the S_N2 reaction.

Aliphatic polyethers are highly sensitive to acids and cannot be used in PEMFCs, but they appear to be stable in a basic medium. Consequently Agel et al. $^{55, 68}$ used these polymers, especially poly(epichlorhydrine), to design membranes for alkaline fuel cells. As stated above, functionalizing with DABCO at 80 °C does not crosslink the polymer, whereas crosslinking occurs for T > 80 °C. These membranes are chemically stable at 25 °C up to 1M of KOH. Above that concentration, they become reddish and lose their properties. Despite low IECs (around 0.5 meq.g⁻¹), they exhibit conductivities varying between 1.0×10^{-2} and 2.0×10^{-2} S.cm⁻¹ (at 25 °C in KOH 1M). Over a 3.5 mol.L⁻¹ concentration, their conductivity starts decreasing. These AEMs were used in hydrogen fuel cells. The monocell tests showed that the bis-quaternized membrane generated a higher power density than the mono-quaternized one and that the use of a conductive gel (poly(acrylic acid) + with 1M KOH) at the membrane/electrode interface can double the maximum value of the power density (43 mW.cm⁻² for I=100 mA.cm⁻²), confirming the usefulness of an ionic binder in MEA.

iv. Polymers based on polysaccharides

Quaternized chitosan has been studied for anion-exchange membrane applications, especially by Wan et al. $^{298,\ 299}$ as it is a low-cost biopolymer. N-[(2-hydroxy-3-trimethylammonium)propyl] chitosan chloride was synthesized and then crosslinked to obtain membranes that exhibit IECs and conductivities ranging from 0.33 to 0.86 meq.g⁻¹ and from 4.8 x 10^{-3} up to about 8.0 x 10^{-3} S.cm⁻¹ respectively. The hydration step seemed to be a major parameter to enhance the ionic conductivity. Thermogravimetric analysis (TGA) showed a decomposition temperature corresponding to a 5 % weight loss ($T_{d,5\%}$) ranging from 150 to 220 °C. Although being more stable than uncrosslinked membranes, crosslinked quaternized membranes appeared to be less stable than uncrosslinked chitosan.

Cellulose was also considered by Schmitt et al.³⁰⁰ who quaternized it with DABCO followed by a crosslinking step with diiodobutane (Figure 15), thus obtaining membranes with conductivity values ranging between 2.5 x 10^{-4} to 5.4 x 10^{-3} S.cm⁻¹. However, no information was given regarding the stability in alkaline medium, especially concerning the hydrogens in the β position of the ammonium groups on the n-butane chain used for crosslinking.

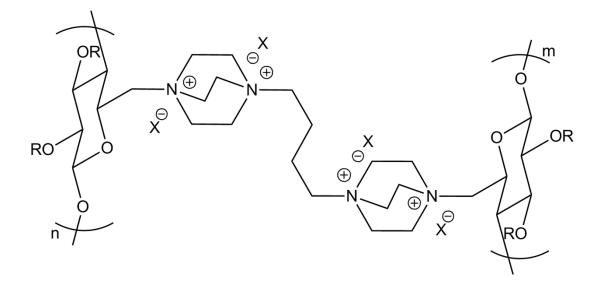


Figure 15: Chemical structure of crosslinked cellulose synthesized by Schmitt et al. 300 . R = H, Ts and X = I, TsO.

v. Polymers based on acrylate derivatives

Recently, Fang et al. $^{301, 302}$ and Huang et al. 303 focused on 2-(diethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA), copolymerized with fluoromethacrylates derivatives or grafted on PEEK and crosslinked, respectively. Fang et al. claimed to obtain a conductivity of 5.8×10^{-2} S.cm⁻¹ at 25 °C in deionized water, while grafted polymer membranes obtained by Huang et al. with various DMAEMA concentrations exhibited IEC values up to 2.66×10^{-3} mol.g⁻¹.

Another system based on poly (methyl vinyl ether-*alt*-maleic anhydride) bearing quaternary ammonium groups grafted through a maleic anhydride ring-open reaction was developed by Cao et al. 304 , providing conductivities ranging from 1.9 to 2.7×10^{-2} S.cm⁻¹ from 25 to 65 °C.

vi. Polymers based on aromatic compounds

As they are relatively cheap and easily polymerizable, styrene and styrenic derivatives were obviously considered as potential candidates for AEMs by researchers. Usually, a two-step process is carried out to introduce cationic groups onto styrene-containing polymers: first, the chloromethylation step to graft pendant -CH₂-Cl groups onto the aromatic rings, and then the quaternization to form the cationic group. To avoid the use of common chloromethylating agents (chloromethyl methyl ether (CMME) and bis(chloromethyl) ether (BCME)) that are considered hazardous, many authors focused on key monomers such as chloromethylstyrene (CMS) and its functionalized equivalents, like trimethylammonium methylstyrene, trimethylphosphonium methylstyrene or imidazolium 305-311. However, PS derivatives alone often tend to have very poor mechanical methylstyrene properties and turn out to be too brittle for fuel cell membranes. Thus, the copolymerization of styrenic monomers with various others was considered: olefins 312-316, acrylates and methacrylates derivatives ³¹⁷⁻³²¹ or acrylonitrile ³²². All these experiments led to different polymeric architectures such as random copolymers ³²², block copolymers ³¹⁴ or graft copolymers as reported by Farai et al. ³²³, who grafted poly(CMS) onto a PS-*b*-poly(butadiene)-*b*-PS triblock copolymer.

Vinodh et al. ³¹⁵ and Zeng et al. ³¹⁶ reported the synthesis of PS-*b*-poly(ethylene-*co*-butylene)-*b*-PS triblock copolymers to carry out chloromethylation, quaternization and alkalization steps required to obtain AEMs (Figure 16). To avoid the hazardous chloromethylation agents, they both carried out the reaction step via *para*-formaldehyde in concentrated hydrochloric acid.

Figure 16: Block copolymers synthesized by Vinodh et al. 315 and Zeng et al. 316

Vinodh et al. ³¹⁵ and Zeng et al. ³¹⁶ obtained similar IEC results: 0.6 meq.g⁻¹ and 0.3 meq.g⁻¹ respectively. They both stated a two-step degradation phenomenon. Vinodh et al. ³¹⁵ obtained a

conductivity with the value of 0.69×10^{-3} S.cm⁻¹ and a water absorption of 5.7 % for the alkalized membranes. The first weight loss was observed between 70 and 190 °C because of the removal of ammonium groups while the second one around 460 °C arose from the backbone degradation. However, no information was given concerning the Hofmann degradation whereas they used triethylamine to quaternize the membrane, thus introducing H in β -position of the ammonium groups. Zeng et al. ³¹⁶ obtained a conductivity of 9.37×10^{-3} S.cm⁻¹ at 80 °C and a methanol permeability in a 2.3- 4.2×10^{-7} cm².s⁻¹ range. The use of trimethylamine to quaternize the membrane prevented the Hofmann degradation from occurring, shifting the first weight loss within a range of 190-280 °C. The second weight loss was observed above 400 °C.

To reduce the hydrophilic properties of the poly(CMS), two main pathways were considered: either copolymerizing the CMS with a styrenic monomer bearing a fluorinated side chain ³²⁴ (Scheme 28), or crosslinking the polymer. Crosslinking can be achieved at two stages: either in the polymerization, thanks to divinylbenzene (DVB) or during the functionalization step via diamines. Crosslinking via divinylbenzene, most quoted in the literature, does not affect the functionalization of the membrane as it does not need to be carried out in a solution. The copolymerization generally involves 5 to 10 wt.% of DVB. This dimer has been associated with various styrenic monomers. For example, Sata et al. 325, ³²⁶ synthesized membranes from poly(CMS-co-DVB) copolymers and functionalized them in the presence of several amines. These amines exhibit various steric hindrances (trimethyl, triethyl, tri-npropyl, tri-n-butyl and tri-n-pentyl groups) to study the influence of the hydrophobicity of the anionexchange sites on the electrochemical properties of the membrane. Yet, this study proved that the hydrophobicity of the anion-exchange sites (AESs) reduces the IEC and raises the electric resistance. Thus, membranes with various IECs (ranging from 0.70 to 2.20 meq.g⁻¹) and electric resistance (from 1.1 to 143 Ω .cm⁻²) were obtained. The authors also compared the influence of the nature of the anionexchange groups on the selectivity of membranes made of poly(CMS-co-DVB) copolymer functionalized with various pyridine derivatives ¹⁴⁴.

$$\begin{array}{c} \text{I)TMA} \\ \text{2)NaOH} \\ \\ \text{Ce}_{F_{13}} \\ \\$$

Scheme 28: Simultaneous and sequential radical copolymerization of chloromethylstyrene and 1H,1H,2H,2H-perfluorooctylethyleneoxymethylstyrene followed by their quaternization and alkalization according to Valade et al. 324 . In the scheme, BPO and TMA stand for benzoyl peroxide and trimethyl amine, respectively.

Dragan et al. ³²⁷ reported the synthesis of poly(S-*co*-DVB) copolymers (cheaper than poly(CMS-*co*-DVB) copolymers). They carried out the chloromethylation and then quaternized the membranes *via* diethyl-2-hydroxyethyl-amine (DEHEA). Thus, they obtained membranes that reached IEC values up to 1.4 meq.g⁻¹. Likewise, Tomoi et al. ^{109, 328} used DVB (between 2 and 8% mol.) to crosslink polymers based on bromoalkyl- and bromoalkoxymethyl-styrene (Figure 17) functionalized with quaternary ammoniums.

Figure 17: Membrane based on 6-bromohexyloxymethylstyrene and functionalized via divinylbenzene (DVB) 109, 328.

Depending on the bromoalkoxy- group used, the synthesized resins exhibited IEC values varying from 3 to 4 meq.g⁻¹. Moreover, the thermal stability of the membranes was conditioned by the length of the spacer between the ether and ammonium functions. Thus, the IEC value (3.0 meq.g⁻¹) of quaternized 6-bromohexyloxymethylstyrene only decreased by 2 % when heated at 100 °C for a month, without any solvent or base.

Hibbs et al. 329 prepared AEMs based on a poly(phenylene) backbone synthesized via a Diels-Alder reaction, and then functionalized them via bromomethylation and quaternization (Figure 18). The authors claimed to obtain membranes stable in NaOH (4M) at 60 °C for 28 days, and with a maximum conductivity of 5×10^{-2} S.cm⁻¹.

Figure 18: Quaternized polyphenylene-tetramethylpoly(phenylene) (PPh-TMPPh) 329.

Apart from being doped with KOH, PBI was also used for AEMs thanks to its excellent stability in alkaline medium. Two pathways were considered: either the grafting of cationic groups onto the polymeric backbone $^{330, 331}$ or the direct methylation of the nitrogen atoms of the PBI $^{332-336}$. For example, by grafting 4-methyl-4-glycidylmorpholin-4-ium chloride onto PBI, Xia et al. 331 obtained a conductivity of 5.6×10^{-2} S.cm⁻¹ at 80 °C and 100% relative humidity. However, they stated a conductivity drop through time due to the degradation of the cationic groups at 60 °C in 6M NaOH. Similarly, Henkensmeier et al. $^{332, 335}$ and Thomas et al. $^{334, 336}$ observed a degradation of poly(benzimidazolium) when having a hydroxide counter-ion. The degradation seems to proceed *via* the 2-carbinol, the ring opening to the amine–amide and ends with a chain scission leading to a diamine and a carboxylic acid. However, the introduction of heteroatoms in the para-position of the phenyl or bulky groups around the labile benzimidazolium C2 position appears to stabilize the AEMs.

In 2010, Luo et al. ³³⁷ and Xu et al. ³³⁸ coincidently synthesized membranes for alkaline fuel cells based on quaternized poly(methyl methacrylate-*co*-butyl acrylate-*co*-vinylbenzyl chloride) copolymers and poly(methyl methacrylate-*co*-ethyl acrylate-*co*-vinylbenzyl chloride) copolymers, respectively. Assessed conductivity values were 8.2 × 10⁻³ S.cm⁻¹ at 80 °C and 1.5 × 10⁻² S.cm⁻¹ at 30 °C both in deionized water for poly(MMA-*co*-butyl acrylate-*co*-CMS) and poly(MMA-*co*-ethyl acrylate-*co*-CMS), respectively. According to Xu et al. ³³⁸, the membrane immersed into 1M KOH at 60 °C for 120 hours exhibited less than 3 % weight loss while Luo et al. ³³⁷ successfully carried out fuel cell tests reaching a power density of 35 mW.cm⁻² at a current density of 80 mA.cm⁻² and a voltage of 0.44 V. However, it is surprising that the ester linkage did not undergo any hydrolytic degradation in the presence of hydroxide ions as depicted in Scheme 29.

Scheme 29: Degradation reaction of an ester by a hydroxide ion.

vii. Poly(aromatic ether)s

Poly(phenylene oxide)s (PPhO)

General Electric patents ^{339, 340} first mentioned AEMs based on phenylene oxides. Poly(phenylene oxide)s bearing ammonium and sulfonium groups exhibit IECs of 3.80 and 0.42 meq.g⁻¹, respectively. A lot of recent works consider PPhO as a suitable candidate for SAFC membranes ³⁴¹⁻³⁴⁴ and most recent articles on anion-exchange membranes processed from poly(phenylene oxide)s have mainly been published by Xu et al. ^{345, 346} and Hibbs et al. ³⁴⁷⁻³⁴⁹. The main advantage of these polymers (Figure 19) lies in their availability for a bromination of the methyl groups. Thus, it is free of toxic reactants inherent to bromo- or chloromethylations.

$$CH_3$$
 O
 N^+
 Br^-

Figure 19: Polymer obtained after bromination and functionalization with a quaternary ammonium of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) $^{345,\,346}$.

After reporting the influence of the temperature on the bromination step (position of bromine atom), Xu et al. ^{345, 346} functionalized these polymers by blending with amines (TMA) and diamines (ethylenediamine) to enable a crosslinking. The best obtained IEC reached 3.5 meq.g⁻¹ for a high bromine content.

Tsuchida et al. ³⁵⁰ set up a different protocol (Scheme 30), which requires halomethylation to synthesize PPhO that bears quaternary ammoniums. To do so, they used a zirconium complex with methyl-2-allyl-6-phenol as the monomer. However, no electrochemical properties were reported.

Scheme 30: Functionalization with ammonium groups of a polyphenylene oxide (PPO) via a zirconium complex 350 .

Poly(ether ketones)

Poly(ether ketones) recently drew attention of researchers thanks to their interesting mechanical properties, high-thermal stability and resistance to hydrolysis and oxidation. Thus, membranes based on poly(ether ketone) (PEK) ³⁵¹ and fluorenyl-PEK ³⁵², poly(ether ether ketone) (PEEK) ³⁵³⁻³⁵⁶, or various poly(arylene ether ketone) (PAEK) ^{352, 354, 355, 357-359} have been synthesized for alkaline fuel cell applications. For example, Li et al. 359 designed various membranes based on quaternized PEEK derivatives exhibiting conductivities ranging from 1.3 to 3.9 × 10⁻³ S.cm⁻¹ at 25 °C and from 8.7 to 10.3 × 10⁻³ S.cm⁻¹ at 80 °C. Using (4-methyl)phenylhydroquinone as a bisphenol monomer Xu et al. 356 managed to obtain a PEEK-based membranes with conductivities up to 3.1×10^{-1} ² S.cm⁻¹ at 80 °C with a methanol permeability of 1.5 × 10⁻⁷ cm².s⁻¹. Xiong et al. ²¹³ synthesized a quaternized cardo poly(etherketone) membrane for alkaline fuel cell applications (Figure 20). The membranes exhibited a water uptake around 3.3 wt% and an IEC value of 0.11 meg.g⁻¹. The ionic conductivity increased with temperature and ranged from 1.6×10^{-3} and 5.1×10^{-3} S.cm⁻¹. The oxidative and thermal stability of the polymer appeared to be interesting with no decrease in conductivity when immersed into a 3 wt% H₂O₂ solution at 60 °C for 168 h, while two thermal degradation temperatures at 200 and 450 °C were noted by the authors. In addition, very low methanol permeability (10⁻⁹ mol.cm⁻².min⁻¹, in 1M methanol) was measured.

Figure 20: Quaternized polyetherketone cardo ²¹³.

Zhang and Zhou 360 also synthesized AEMs based on poly(phthalazinone ether ketone) that exhibited a high conductivity of 1.14×10^{-2} S.cm⁻¹ and a methanol permeability of 6.57×10^{-7} cm².s⁻¹.

Poly(ether sulfone) (PES)

Poly(ether sulfone)s (PES), thanks to their excellent chemical inertness, are used in various application fields such as ultrafiltration or gas separation ^{85, 361-363}, but also cationic and anionic fuel cells.

Although Hibbs et al. 329 claimed that PES-based membranes are not suitable for use in alkaline fuel cell applications as they become extremely brittle when immersed in a sodium hydroxide aqueous solution (4M at 60 °C for 28 days), recent studies considered poly(sulfone) as an interesting candidate $^{364-369}$. Hence, Zschocke and Quellmalz 111 observed a good stability of PES in basic medium (for 300 hours in NaOH at 70-80 °C). Furthermore, they pioneered the chloromethylation step (in the presence of ClCH₂OCH₃/ZnO) and grafted ammonium groups from trimethylamine to design an AEM (Figure 21) with IECs and ohmic resistance varying from 0.5 to 1.8 meq.g⁻¹ and from 0.5 to 5 Ω .cm⁻² (in KCl 1M), respectively. Similar experiments $^{370-372}$ were reported in the literature. Li et Wang 373 synthesized and studied an anion-exchange polymer based on PES Cardo (Scheme 31).

Figure 21: Structure of a poly(ether sulfone) with quaternary ammonium groups ¹¹¹.

Scheme 31: Structure of poly(ether sulfone) Cardo with a quaternary ammonium group ³⁷³.

This membrane was claimed to be stable in NaOH solution up to 2 mol.L⁻¹. It exhibits an IEC of 1.25 meq.g⁻¹ and an ionic conductivity of 5.10⁻² S.cm⁻¹ for NaOH concentration ranging from 1 to 4 mol.L⁻¹ at room temperature. Its transport number, equal to 0.99 for NaOH concentrations of 0.01, 0.1 and 1 mol.L⁻¹, indicates that its selectivity is high, thus preventing carbonation to occur. Other tests exhibited its low permeability to methanol $(5.72 \times 10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1} \text{ at room temperature and } 1.23 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1} \text{ at } 70$ $cm^2.s^{-1}$ compared Nafion[®]: 1.32 $\times 10^{-6}$ $^{\circ}C$ to room temperature and $3.97 \times 10^{-6} \,\mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}$ at $70 \,\mathrm{^{\circ}C})^{373}$.

Many studies were carried out on poly(ether sulfone)s ^{359, 374, 375} bearing various cationic groups such as imidazolium ^{376, 377}, phosphonium ^{344, 378}, guanidinium ^{379, 380} or 1,4-dimethylpiperazinium ³⁸¹ and focusing on their mechanical properties ³⁸² or fuel permeability ³⁸³, and patents were deposited within the last few years concerning PSU derivatives ^{344, 354, 355}.

Nevertheless, this kind of PES-based membrane tends to lose its mechanical properties when immersed in water. In fact, water molecules gather around the ionic sites of the polymer, resulting in swelling. The higher the IEC, the more hydrophilic the membrane is. Thus, flocculation may occur if the membrane exhibits good electrochemical properties 384 . To avoid this issue, two solutions were suggested. The first one consists in controlling the swelling *via* the crosslinking of the membrane 378 , $^{380, 385}$. This option has been used by Hao et al. 386 who functionalized chloromethylated PES with various diamines. PES, chloromethylated and quaternized with tetramethyl-1,6-hexanediamine (TMHDA), regarded as the best crosslinked polymer from an electrochemical point of view, exhibited a conductivity of 5.12×10^{-2} S.cm⁻¹ and a swelling rate of 18 %. The chemical stability was not reported. This solution had also been used by Chlanda et al. 387 for the preparation of bipolar membranes.

More recently, Komkova et al. ¹⁰⁸ synthesized and tested various membranes based on quaternized chloromethylated polysulfone crosslinked via different diamines. Thus, ammonium-functionalized PES (*via* TMHDA) did not exhibit significant losses of its electrochemical properties when immersed

into a KOH solution (2M at 40 °C for 250 hours). Ni et al. 383 adopted an original strategy that consisted in synthesizing a PES bearing pendant vinyl groups with bromine atoms: the double bonds ensure the crosslinking while the bromine atoms can be substituted into ammonium groups. The authors claimed to obtain membranes with conductivities varying from 1.34 to 1.88 \times 10⁻² S.cm⁻¹ at 20 °C and exhibiting the lowest methanol diffusion coefficient (1.92 \times 10⁻⁹ cm².s⁻¹ at 20 °C) among PES membranes.

The second solution to prevent flocculation from occurring is to synthesize block copolymers ^{352, 388, 389}. Actually, Terada et al. ^{390, 391} evidenced that block copolymers, whose one block bears the ammonium sites, exhibit higher mechanical properties than those of conventional copolymers. The block structure allows the cohesion force of the ammonium-free block to control the swelling of the membrane. Hwang and Ohya ³⁹² synthesized block copolymers with PES bearing quaternary ammoniums and analyzed the effect of biphasic morphology on membrane's properties ³⁹³. The synthesis of these block copolymers was carried out in four steps (Scheme 32).

Scheme 32: Synthesis of poly(ether sulfone) (PES) bearing quaternary ammonium-b-PES block copolymers 393.

The resistance values of these membranes ranged from 0.9 to 1.4 Ω .cm² (measured in a KCl solution at 2M), according to the quaternization rate, while the IECs values spread from 1.46 to 3.7 meq.g⁻¹. The stability in alkaline medium was not reported, contrary to its stability in acid medium (3300 h in HNO₃ 2M at room temperature).

Inspired by current fluorenyl group-bearing PEMs, Tanaka et al. 394 turned poly(arylene ether sulfone ketone) polymers (Figure 22) into AEMs by introducing quaternized ammonium groups at specific positions, via Friedel-Crafts and quaternization reactions. The highest conductivity values (5 × 10^{-2} S.cm⁻¹ at 30°C and 7.8 × 10^{-2} S.cm⁻¹ at 60 °C) were obtained for the membrane with the highest IEC (2.54 meq.g⁻¹). These interesting values are attributed to the bulky fluorenyl units inserted which enabled a higher ionic group content.

Figure 22: Poly(arylene ether sulfone ketone)-based AEMs synthesized by Tanaka et al. 394 where R1=H or $CH_2N^+(CH_3)_3$.

Wang et al.³⁹⁵ synthesized a partially fluorinated poly(arylene ether sulfone) ionomer with pendant quaternary ammonium groups without choloromethylation step. This original ionomer was processed into membranes that exhibited a conductivity up to $8.4 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ in water at room temperature. The data provided also revealed interesting thermal properties and water uptake brought by hydrophobic fluorinated groups.

Similarly, Zhou et al. 396 introduced fluorenyl groups through polycondensation to improve the properties of common poly(arylene ether sulfone). Then, they carried out chloromethylation and quaternization to form membranes. Conductivity values up to 1×10^{-2} S.cm⁻¹ (at room temperature) and 6.3×10^{-2} S.cm⁻¹ (at 70 °C) were measured in a carbonate fuel cell and a maximum power density of 4.1 mW.cm⁻² was obtained with a hydrogen and an oxygen flow rate of 3 mL.min⁻¹ and a carbon dioxide flow rate of 6 mL.min⁻¹, at 25 °C (Figure 23). However, it was found that the conductivity of the membrane gradually decreased within 80 hours when immersed into hydroxide solution (1M) at high temperature.

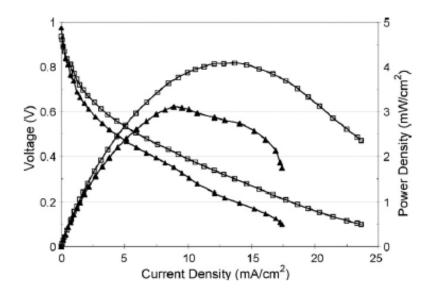


Figure 23: Performances of a $\rm H_2/O_2$ fuel cell based on two different poly(arylene ether sulfone) membranes synthesized by Zhou et al. 396 Full triangles stand for QAPSF1 membrane and empty squares stand for QAPSF2 membrane respectively, corresponding to different chloromethylation ratios and thus quaternization ratios. Copyright 2009, Elsevier Science Ltd., Oxford, UK.

viii. Poly(imide) (PI) and poly(ether imide)

Originally developed for the aerospace industry ^{397, 398}, poly(imides) combine high thermal and chemical stabilities with excellent mechanical properties. Thus, it seems appropriate to consider such a class of polymer in the AEM development ^{353, 399, 400}. Thanks to polycondensation and various functionalization steps (Scheme 33), Kim and Tak ⁴⁰¹ proposed AEMs made of copolyimides. These polymers which exhibit an IEC ranging from 0.18 to 0.33 meq.g⁻¹, were soluble in polar solvents such as *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) or *N*,*N*-dimethylformamide (DMF), and were thermally stable up to 260 °C.

$$(x+y) \qquad 0 \qquad Ar \qquad 0 \qquad + \qquad y \qquad NH_2 \qquad$$

Scheme 33: Synthesis of cationic copolyimides by polycondensation and chemical modification 401.

Following a conventional pathway (chloromethylation, quaternization, alkalization), Wang et al. $^{402, 403}$ proposed poly(ether imide)-based AEMs (Figure 24). The conductivity values of these membranes increased from 2.28 to 3.51×10^{-3} S.cm⁻¹ with temperature varying from 25 to 40 °C, respectively. Moreover, the membranes appeared to be stable in 1.0 M KOH up to 80 °C. Yet, poly(imides) are sensitive to hydrolysis and thus can undergo some degradation in alkaline medium.

Figure 24: Alkalized poly(ether-imide) synthesized by Wang et al. 402, 403.

c. Chemical modification of fluorinated polymers

i. Modification of fluorinated homopolymers

Thanks to their high thermal, aging and chemical resistance (to acids, bases and organic solvents) and their hydrophobic properties $^{117, 404}$, fluoropolymers have found applications in solid alkaline fuel cell systems. Thus, partially fluorinated poly(arylene ethers) $^{352, 355, 405}$ were recently developed and exhibited conductivities ranging from 1.83×10^{-2} S.cm⁻¹ at 25 °C 405 to 4.3×10^{-2} S.cm⁻¹ at 30 °C 352 . Similarly, Liu et al. 406 worked on fluorinated poly(arylene ether oxadiazoles) (Figure 25) and claimed to obtain a conductivity of 2.79×10^{-2} S.cm⁻¹ at 70 °C and a methanol permeability of 1.19×10^{-7} cm².s⁻¹.

Figure 25: Structure of fluorinated poly(arylene ether oxadiazole)s synthesized by Liu et al. 406.

ii. Modification of Nafion®

Several works demonstrated the performances and durability of Nafion® membranes for PEMFCs 407 . Matsui et al. $^{112,\,408}$ tried to adapt its interesting properties to use it in alkaline fuel cells. Two techniques are possible: one involving Nafion® under its carboxylic acid form 112 , the other one under its sulfonic acid form 408 . The chemical modification of Nafion® bearing carboxylic acid groups requires three steps to create an amine and then another step to chemically modify this amine into a quaternary ammonium (Scheme 34). These polymers exhibit good electrochemical properties (Ω =4.4 Ω .cm⁻² for Nafion® 117 modified), are inert in acidic media, and thus are interesting as materials to impregnate the electrodes 409 . Unfortunately, they appear to be unstable in a strong basic medium.

Scheme 34: Synthesis of an anion-exchange membrane from carboxylic Nafion® 112.

The second process consists in introducing alkyl sequences bearing tertiary amines via the condensation of a diamine with a sulfuric acid as depicted in Scheme 35. The tertiary amines were then modified into ammonium functions thanks to quaternization. According to the nature of the R_n groups (which may contain ammonium functions), these polymers exhibit IEC values ranging from 0.6 to 1.0 meq.eq⁻¹. Their stability was successfully tested in NaOH 1M at 40 °C for 100 hours. Moreover, electric resistances varying from 2.4 to 4.1 Ω .cm² were assessed.

Scheme 35: Synthesis of an anion-exchange membrane from sulfonic Nafion® 408.

Recently, Salerno et al. ⁴¹⁰ and Jung et al. ³⁸¹ reduced the number of step by directly aminating the sulfonyl form of the Nafion® with 1,4-dimethylpiperazine and then exchanging the fluorine counterion into a hydroxide one (Scheme 36). Although a good stability in a strong alkaline medium of the dimethylpiperazinium cation has been observed for both research teams, the lower basicity of this cation compared to guanidinium or ammonium induced lower conductivity values compared to similar fluorinated systems or with Nafion 117® for PEMFC.

Scheme 36: Synthesis of anion-exchange membranes from sulfonated Nafion® as described by Salerno et al. 410 and Jung et al. 381.

iii. Modification of fluorinated co- and ter-polymers

In addition, Valade et al. 114 prepared fluorinated copolymers via the radical copolymerization of fluorinated olefins (chlorotrifluoroethylene (CTFE) and/or hexafluoropropylene (HFP)) with various vinyl ethers, especially 2-chloroethylvinyl ether (CEVE). The interest of this reaction lies in the alternated copolymers obtained from the acceptor-donor copolymerization (in which the fluoromonomers are electron-withdrawing while the vinyl ethers are electron-donating monomers). The alternating structure was confirmed by elemental analysis, 1 H NMR and 19 F NMR spectroscopy. 50 mol% of the copolymer was composed of fluorinated units that contributed to increase the insolubility in water and provided a satisfactory thermostability, while the remaining 50 mol% were vinyl ethers which enabled to insert a high amount of quaternary ammonium. The co- or ter-polymers were cationized with trimethylamine in two steps: replacement of the dangling chlorine atoms by iodine atoms followed by a substitution of this iodine atom with trimethylamine (Scheme 37). In fact, the amination of chlorine atoms did not occur because of the high energy of CH₂-Cl bond, hence a substitution of chlorine by iodine atoms was required. According to the authors, these compounds exhibited decomposition temperatures ($T_{d,10\%}$) higher than 200 °C under air, IEC values ranging from 0.50 to 0.75 meq.g⁻¹ (theoretical IEC up to 3.63 meq.g⁻¹), and water uptake of 13-25 %.

Scheme 37: Synthesis of cationized fluorinated copolymers based on chlorotrifluoroethylene (CTFE), hexafluoropropylene (HFP) and vinyl ethers chemically modified into ammonium-containing ionomers 114.

However, Hofmann degradation occurred because of the presence of methylene group in -position of the ammonium groups. Thus, no information of possible chlorine release was reported. Following the same strategy, Alaaeddine et al. ²⁴⁸ copolymerized CTFE with chlorinated vinyl ethers that did not have any CH₂ in the β position of the chlorine atom. Then, the authors replaced the dangling chlorine atoms with iodine atoms to carry out the quaternization efficiently (Scheme 38). The resulting copolymers were either used as binders for SAFCs or processed into membranes, the IECs and conductivities of which were 3.65 meq.g⁻¹ and 1 × 10⁻² S.cm^{-1 248}.

$$\begin{array}{c} \text{Pd}(\text{OAc})_2 \ (2\%), \\ 1,10\text{-phenanthroline} \\ \text{CH}_2\text{Cl}_2, 60 \ ^\circ\text{C}, 24\text{h} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CI} \\ \text{C}_4\text{F}_5\text{H}_5, 75 \ ^\circ\text{C}} \\ \text{TBPPI} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{NaCH} \\ \text{SP}_2\text{C} = \text{CF} \\ \text{CI} \\ \text{$$

Scheme 38: Original fluorinated copolymers bearing trimethylammonium side groups for solid alkaline fuel cell (SAFC) membranes or binders from alternated copolymers based on chlorotrifluoroethylene (CTFE) and 3-trimethylammonium-2,2-dimethylpropylvinyl ether ²⁴⁸.

A similar strategy was also applied from aromatic vinyl ethers that were also copolymerized with CTFE in lower yield than those noted for aliphatic vinyl ethers. As no hydrogen atoms are located on the C_{β} of the ammonium group, Hofmann degradation can not occur on the copolymers. As above, the resulting copolymers containing ammonium side groups were used as binders for SAFC.

Recently, Qu et al. ⁴¹¹ claimed the grafting of styrene from various fluorinated homo- or copolymers of poly(vinylidene fluoride) (poly(VDF)), poly(tetrafluoroethylene) (poly(TFE)) and poly(pentafluorobutene). Similarly, Valade et al. ¹¹⁵ carried out the "grafting from" polymerization of styrene on the dangling chlorine atom of poly(CTFE-alt-VE) and poly[(CTFE-alt-VE)-co-(HFP-alt-VE)] copolymers and their modification to obtain binders for SAFCs. They first synthesized the graft copolymers via atom transfer radical polymerization (ATRP) ¹¹⁴, and then carried out a chloromethylation on the PS grafts so as to further cationize them with trimethylamine (Scheme 39). The grafting was evidenced by NMR and size exclusion chromatography (SEC) and quaternized copolymers exhibit a thermostability up to 200 °C under air. However, no electrochemical properties were reported.

Scheme 39: Original poly(chlorotrifluoroethylene-alt-vinyl ether)-g-polystyrene (poly(CTFE-alt-VE)-g-PS) graft copolymers by "grafting from" of styrene onto poly(CTFE-alt-VE) via atom radical transfer polymerization (ATRP) of styrene followed by a chloromethylation and a quaternization 115 .

Finally, although fully aware of the degradation of poly(vinylidene fluoride) (poly(VDF)) under alkaline conditions $^{56, 58, 116-123}$, Zhang et al. 412 and Ran et al. 413 synthesized a graft copolymer based on poly(VDF) and poly(vinylbenzyltrimethylammonium chloride). IEC values of 1.59 meq.g⁻¹ in powder form or 1.02 meq.g⁻¹ in the membrane form, and a conductivity of around 10^{-3} S.cm⁻¹ were reported by Zhang et al. Some fuel cell tests were also carried out, and although the membrane became brittle after 3 days in NaOH (3M) at 60 °C, the authors considered the compound as a valid and promising electrode binder. Ran et al. also claimed to obtain satisfactory stability properties and conductivities up to 4.5×10^{-2} S.cm⁻¹ for an IEC value of 1.86×10^{-3} mol.g⁻¹.

V. Conclusions

This review provides an up-to-date summary of non-exhaustive strategies to synthesize (co)polymers bearing ammonium groups for SAFC application reported in the literature. Various key routes have been successfully used and they can be classified into two main families to achieve either heterogeneous or homogeneous membranes: blends, organic/inorganic hybrid membranes, and (semi)interpenetrated polymer networks can be valuable precursors of the first series. For homogeneous membranes, three pathways have been reviewed: i) direct radical (co)polymerization of commercially available alkenes with monomers functionalizable into ammonium functions; ii) irradiation/grafting of membranes (most of them contain fluorinated copolymers and have also led to many investigations for protonic PEMFCs) involving poly(chloromethyl styrene) grafts functionalizable into ammonium groups thanks to the dangling chlorine atom; iii) chemical modification of hydrogenated or fluorinated polymers. In fact, the development of original copolymers for membranes or binders for SAFC requires to synthesize original monomers to obtain new (co)polymers that do not undergo any Hofmann degradation and can be water-insoluble, and to optimize the characteristics of existing (co)polymers in terms of molecular weights and functional groups (imidazolium, pyridinium...). In addition, post-crosslinking of these copolymers to process the membrane can be an added value. Several strategies of crosslinking of a wide range of polymers have been supplied and the choice of the crosslinking process or agent plays a great role on the conductivity, IEC values, and the chemical and thermal stabilities. In contrast to copolymers for PEMFC, to our knowledge quite a few well-designed architectures of copolymers (block 414, graft copolymers ⁴¹⁵) have been reported in the literature. Few block copolymers have been prepared while the most significant membranes are those achieved by irradiation/grafting of fluorinated polymeric films followed by grafting poly(chloromethyl styrene) side chains further functionalized into trimethyl ammonium groups. In addition, copolymers achieved by controlled radical polymerization of functional monomers that lead to precursors of SAFC have scarcely been reported in contrast to many surveys that report copolymers involved in PEMFC. In fact, one study via ATRP led to poly(CTFEalt-VE)-g-PCMS graft copolymers, hence, it can be expected that new copolymers will be synthesized by such a polymerization technique. This should motivate scientists to pursue such exciting research and to find out novel materials with satisfactory conductivities and that can fulfill the severe requirements for SAFC membranes.

VI. Nomenclature

AEHM Anion-exchange hybrid membrane

AEM Anion-exchange membrane

AES Anion-exchange sites

AFC Alkaline fuel cell

ATRP Atom transfer radical polymerization

CMS Chloromethylstyrene
CTFE Chlorotrifluoroethylene

DABCO 1,4-Diazabicyclo (2,2,2) octane

DADMAC Diallyldimethylammonium chloride

DMFC Direct methanol fuel cell

DVB Divinylbenzene

ETFE Poly(ethylene-*alt*-tetrafluoroethylene) copolymer

FC Fuel cell

FEP Fluorinated ethylene propylene (poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene)

copolymer)

IEC Ion-exchange capacity

IPN Interpenetrated polymer network

MCFC Molten carbonate fuel cell
PAFC Phosphoric acid fuel cell

PBI Poly(benzimidazole)

PCMS Poly(chloromethyl styrene)

PDVB Poly(divinylbenzene)

PE Poly(ethylene)

PEC Poly(epichlorhydrine)
PEO Poly(ethylene oxide)

PEMFC Proton-exchange membrane fuel cell

PES Poly(arylene ether sulfone)

PDADMAC Poly(diallyldimethylammonium chloride)

PP Poly(propylene)

PPhO Poly(phenylene oxide)
PPO Poly(propylene oxide)

PS Poly(styrene)

PTFE Poly(tetrafluoroethylene)

PVA Poly(vinyl alcohol)

PVDF Poly(vinylidene fluoride)

PVF Poly(vinyl fluoride)

PVP Poly(vinyl pyrrolidone)

SAFC Solid alkaline fuel cell

sIPN Semi-interpenetrated polymer network

SOFC Solid oxide fuel cell

TEA Triethylamine

TGA Thermogravimetric analysis

TMA Trimethylamine

TMBDA *N,N*-tetramethyl-1,4-diminobutane

TMHDA Tetramethyl 1,6-hexanediamine

VBC Vinylbenzyl chloride

VOC Volatile organic compound

VII. Acknowledgments

The authors thank the CNRS and the Agence Nationale de la Recherche (ANR; H-PAC program: Bodipac and Eubecell), PACo program (Alcapac), the French consortium GDR (Piles à combustible et systèmes) and all our industrial and academic partners for fruitfull collaborations, financial support and for supplying us with free materials. Prof. B. Boutevin is also acknowledged for relevant discussions and inspiration. The authors also thank Prof. O. Fichet, L. Chikh and V. Delhorbe for supplying Figure 6.

VIII. References

- 1. G. A. Olah, A. Goeppert et G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- 2. T. Alleau et F. Barbier, *Actual Chimique*, 2001, 48-57.
- 3. W. R. Grove, *Phil Mag*, 1839, **15**, 287-293.
- 4. W. R. Grove, *Phil Mag*, 1839, **14**, 127-130.
- 5. W. R. Grove, *Phil Mag*, 1842, **21**, 417-420.
- 6. W. W. Jacques, *Harper's Magazine*, 1896, **94**, 144-150.
- 7. F. T. Bacon, *BEAMA Journal*, 1954, **61**, 6-12.
- 8. L. Carrette, K. A. Friedrich et U. Stimming, Fuel Cells, 2001, 1, 5-39.
- 9. J.-F. Fauvarque, Annales de Chimie (Paris, France), 2001, 26, 1-8.
- 10. G. Hoogers, Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, New York, 2003.
- 11. J. Larminie et A. Dicks, Fuel Cell Explained, 2nd Ed, Wiley, Chichester, England, 2003.
- 12. B. Suddhasatwa, *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, Springer, New York, 2007.
- 13. G. G. Scherer, *Fuel Cells I*, Springer, Berlin / Heidelberg, 2008.
- 14. G. G. Scherer, Fuel Cells II, Springer, Berlin / Heidelberg, 2008.
- 15. K. V. Kordesch et G. R. Simader, *Chem Rev*, 1995, **95**, 191-207.

- 16. S. Rowshanzamir, S. J. Peighambardoust et M. Amjadi, *Int J Hydrogen Energ*, 2010, **35**, 9349-9384.
- 17. X. Huang et K. Reifsnider, *Mod Aspect Electroc*, 2010, **49**, 1-43.
- 18. S. M. Z. Javaid *Materials Science Forum*, 2010, **657**, 88-115.
- 19. T. Maiyalagan et S. Pasupathi, *Materials Science Forum*, 2010, **657**, 143-189.
- 20. M. Miller et A. Bazylak, *J Power Sources*, 2011, **196**, 601-613.
- 21. T. F. Fuller et K. G. Gallagher, *Materials for Fuel Cells*, 2008, 209-247.
- 22. Y. Chida, Y. Horiuchi, K. Kuroda et H. Yoshioka, Nenryo Denchi, 2010, 9, 11-17.
- 23. N. H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H. P. Buchkremer et D. Stöver, *J Mater Sci*, 2010, **45**, 3109-3135.
- 24. C. Sun, R. Hui et J. Roller, *J Solid State Electrochem*, 2010, **14**, 1125-1144.
- 25. X. Zhang, S. H. Chan, G. Li, H. K. Ho, J. Li et Z. Feng, *J Power Sources*, 2010, **195**, 685-702.
- 26. S. Frangini, *J Power Sources*, 2008, **182**, 462-468.
- 27. S. McPhail, E. Simonetti, A. Moreno et R. Bove, *Materials for Fuel Cells*, 2008, 248-279.
- 28. E. Guelzow, *J Power Sources*, 1996, **61**, 99-104.
- 29. G. F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard et N. Djilali, *Int J Hydrogen Energ*, 2002, **27**, 507-526.
- 30. E. Guelzow, Fuel Cells, 2004, 4, 251-255.
- 31. J. H. Reid, *Déposé par* USA, 1903, US736016.
- 32. J. H. Reid, *Déposé par* USA, 1903, US736017.
- 33. J. H. Reid, *Déposé par* USA, 1904, US757637.
- 34. J. R. Varcoe et R. C. T. Slade, Fuel Cells, 2005, 5, 187-200.
- 35. K. V. Kordesch, Chem Technol (Will Mitchell, Jr., editor, Academic), 1963, 1, 329-370.
- 36. L. M. Litz et K. V. Kordesch, Adv Chem Ser, 1965, 47, 166-187.
- 37. K. V. Kordesch et J. O. Koehler, *Déposé par* Union Carbide Corp., 1966, US3279950.
- 38. G. E. Evans et K. V. Kordesch, *Science*, 1967, **158**, 1148-1152.
- 39. K. V. Kordesch, *Déposé par* Union Carbide Corp., 1970, DE1946523.
- 40. K. V. Kordesch, *J Electrochem Soc*, 1971, **118**, 812-817.
- 41. K. V. Kordesch, *Outlook for alkaline fuel cell batteries*, From Electrocatalysis Fuel Cells, Univ. Wash. Press, Seattle (Wash.), 1972, pp. 157-164 (Chem. Abstr. 1972; 1976:120550).
- 42. K. V. Kordesch, *Batteries*, 1974, **1**, 241-384.
- 43. K. V. Kordesch et A. Kozawa, *Déposé par* Union Carbide Corp., USA, 1975, US3883368.
- 44. K. V. Kordesch, *Déposé par* Union Carbide Corp., USA, 1978, US4091178.
- 45. K. Kordesch, J. Gsellmann, R. D. Findlay et K. Tomantschger, *Advances in Hydrogen Energy*, 1984, **4**, 1657-1668.
- 46. K. Tomantschger, F. McClusky, L. Oporto, A. Reid et K. Kordesch, *J Power Sources*, 1986, **18**, 317-335.
- 47. K. Kordesch, J. Gsellmann et T. Klaus, *Déposé par* Battery Technologies Inc., Canada, 1990, WO9002423.
- 48. K. Kordesch et M. Weissenbacher, *J Power Sources*, 1994, **51**, 61-78.
- 49. K. Kordesch, J. Gsellmann et R. R. Aronson, *Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, 1998, **33rd**, IECEC093/091-IECEC093/096 (Chem. Abstr. 1998; 1129:205164).
- 50. K. Kordesch, J. Gsellmann, M. Cifrain, S. Voss, V. Hacker, R. R. Aronson, C. Fabjan, T. Hejze et J. Daniel-Ivad, *J Power Sources*, 1999, **80**, 190-197.
- 51. A. Stani, K. Kordesch et J. Daniel-Ivad, *Déposé par* Battery Technologies Inc., Can., 2003, CA2389907.
- 52. A. Stani, W. Taucher-Mautner, K. Kordesch et J. Daniel-Ivad, *J Power Sources*, 2006, **153**, 405-412.
- 53. M. Schulze et E. Gulzow, *J Power Sources*, 2004, **127**, 252-263.
- 54. Y. Wang, L. Li, L. Hu, L. Zhuang, J. Lu et B. Xu, *Electrochem Commun*, 2003, **5**, 662-666.
- 55. E. Agel, J. Bouet, J.-F. Fauvarque et H. Yassir, *Annales de Chimie (Paris, France)*, 2001, **26**, 59-68
- 56. T. N. Danks, R. C. T. Slade et J. R. Varcoe, *J Mater Chem*, 2002, **12**, 3371-3373.

- 57. Z. Ogumi, K. Matsuoka, S. Chiba, M. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe et M. Inaba, *Electrochemistry*, 2002, **70**, 980-983.
- 58. T. N. Danks, R. C. T. Slade et J. R. Varcoe, *J Mater Chem*, 2003, **13**, 712-721.
- 59. E. H. Yu et K. Scott, *J Power Sources*, 2004, **137**, 248-256.
- 60. E. H. Yu et K. Scott, *Electrochem Commun*, 2004, **6**, 361-365.
- 61. K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka et Z. Ogumi, *J Power Sources*, 2005, **150**, 27-31.
- 62. R. C. T. Slade et J. R. Varcoe, *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 585-597.
- 63. E. H. Yu et K. Scott, *J Appl Electrochem*, 2005, **35**, 91-96.
- 64. J. R. Varcoe et R. C. T. Slade, *Electrochem Commun*, 2006, **8**, 839-843.
- 65. E. H. Yu, K. Scott et R. W. Reeve, *J Appl Electrochem*, 2006, **36**, 25-32.
- 66. H. Hunger, *Proc, Ann Power Sources Conf*, 1960, **14**, 55-59 (Chem. Abstr. 1961; 1955:97876).
- 67. C. Iojoiu, F. Chabert, M. Marechal, N. E. Kissi, J. Guindet et J. Y. Sanchez, *J Power Sources*, 2006, **153**, 198-209.
- 68. E. Agel, J. Bouet et J. F. Fauvarque, *J Power Sources*, 2001, **101**, 267-274.
- 69. K. M. McGrath, G. K. S. Prakash et G. A. Olah, *J Ind Eng Chem*, 2004, **10**, 1063-1080.
- 70. S. Dunn, *Int J Hydrogen Energ*, 2002, **27**, 235-264.
- 71. C. Stone et A. E. Morrison, *Solid State Ionics*, 2002, **152-153**, 1-13.
- 72. S. C. Amendola, P. Onnerud, M. T. Kelly, P. J. Petillo, S. L. Sharp-Goldman et M. Binder, *J Power Sources*, 1999, **84**, 130-133.
- 73. K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi et T. Kobayashi, *Angew Chem*, 2007, **46**, 8024-8027.
- 74. K. Yamada, K. Yasuda, N. Fujiwara, Z. Siroma, H. Tanaka, Y. Miyazaki et T. Kobayashi, *Electrochem Commun*, 2003, **5**, 892-896.
- 75. S. Gamburzev, K. Petrov et A. J. Appleby, J Appl Electrochem, 2002, 32, 805-809.
- 76. P. Gouerec, L. Poletto, J. Denizot, E. Sanchez-Cortezon et J. H. Miners, *J Power Sources*, 2004, **129**, 193-204.
- 77. N. Wagner, M. Schulze et E. Gulzow, *J Power Sources*, 2004, **127**, 264-272.
- 78. K. Scott, A. K. Shukla, C. L. Jackson et W. R. A. Meuleman, *J Power Sources*, 2004, **126**, 67-75.
- 79. M. A. Abdel Rahim, R. M. Abdel Hameed et M. W. Khalil, *J Power Sources*, 2004, **134**, 160-169.
- 80. C. Lamy, E. M. Belgsir et J. M. Leger, *J Appl Electrochem*, 2001, **31**, 799-809.
- 81. R. Manoharan et J. Prabhuram, *J Power Sources*, 2001, **96**, 220-225.
- 82. A. V. Tripkovic, K. D. Popovic, B. N. Grgur, B. Blizanac, P. N. Ross et N. M. Markovic, *Electrochim Acta*, 2002, **47**, 3707-3714.
- 83. E. H. Yu, K. Scott et R. W. Reeve, Fuel Cells, 2003, 3, 169-176.
- 84. M. R. Hibbs, M. A. Hickner, T. M. Alam, S. K. McIntyre, C. H. Fujimoto et C. J. Cornelius, *Chem Mater*, 2008, **20**, 2566-2573.
- 85. G. M. Geise, H.-S. Lee, D. J. Miller, B. D. Freeman, J. E. McGrath et D. R. Paul, *J Polym Sci Pol Phys*, 2010, **48**, 1685-1718.
- 86. L. Wang, D. Xi, T. Hua et Z. Li, *Huagong Yejin*, 1997, **18**, 102-107.
- 87. M. Yamamoto et K. Toi, *Déposé par* Tokuyama Soda KK, 1986, JP61192311.
- 88. B. Bauer, H. Strathmann et F. Effenberger, *Desalination*, 1990, **79**, 125-144.
- 89. E. B. Trostyanskaya et S. B. Makarova, *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Sankt-Peterburg, Russian Federation)*, 1966, **39**, 1754-1760 (Chem. Abstr. 1967; 1766:3274).
- 90. B. S. Pivovar et D. L. Thorn, *Déposé par* The Regents of the University of California, 2006, US0217526.
- 91. S. Gu, R. Cai, T. Luo, Z. Chen, M. Sun, Y. Liu, G. He et Y. Yan, *Angew Chem*, 2009, **48**, 6499-6502.
- 92. M. Guo, J. Fang, H. Xu, W. Li, X. Lu, C. Lan et K. Li, *J Membr Sci*, 2010, **362**, 97-104.
- 93. J. Wang, S. Li et S. Zhang, *Macromolecules*, 2010, **43**, 3890-3896.
- 94. Q. Zhang, S. Li et S. Zhang, *Chem Commun*, 2010, **46**, 7495-7497.
- 95. X. Zhu, B. Wang et H. Wang, *Polymer Bull*, 2010, **65**, 502-506.

- 96. S. Gu, R. Cai et Y. Yan, *Chem Commun*, 2011, **47**, 2856-2858.
- 97. A. C. Cope et A. S. Mehta, *J Am Chem Soc*, 1963, **85**, 1949-1952.
- 98. J. Varcoe, S. Poynton et R. Slade, *Alkaline anion-exchange membranes for low-temperature fuel cell application*, in *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, eds. V. Wolf, Y. Harumi et G. H. A., John Wiley & Sons(New York), 2009, vol. 5, ch. 21, pp. 322-333.
- 99. A. W. Von Hofmann, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1851, 78, 253-286.
- 100. S. Chempath, J. M. Boncella, L. R. Pratt, N. Henson et B. S. Pivovar, *J Phys Chem C*, 2010, **114**, 11977-11983.
- 101. S. Chempath, B. R. Einsla, L. R. Pratt, C. S. Macomber, J. M. Boncella, J. A. Rau et B. S. Pivovar, *J Phys Chem C*, 2008, **112**, 3179-3182.
- 102. K. M. Saldadze, A. B. Pashkov et V. S. Titov, *Ionoobmennye vysokomolekulyarnye soedineniya (Ion-Exchange High-Molecular-Weight Compounds)*, Gosudarst. Nauch.-Tekh. Izdatel., Khim. Lit., Moscow, 1960.
- 103. D. Barton et W. D. Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry. The Synthesis and Reactions of Organic Compounds.*, Pergamon, New York, 1978.
- 104. T. Sata, M. Tsujimoto, T. Yamaguchi et K. Matsusaki, *J Membr Sci*, 1996, **112**, 161-170.
- 105. V. Neagu, I. Bunia et I. Plesca, *Polym Degrad Stabil*, 2000, **70**, 463-468.
- 106. A. A. Zagorodni, D. L. Kotova et V. F. Selemenev, *React Funct Polym*, 2002, **53**, 157-171.
- 107. J. F. Fauvarque, *Les membranes conductrices anioniques et leurs applications*, Formation Permanente: "Membrane et Energie", Institut Européen des Membranes, Montpellier (France), April 26th 2006.
- 108. E. N. Komkova, D. F. Stamatialis, H. Strathmann et M. Wessling, *J Membr Sci*, 2004, **244**, 25-34.
- 109. M. Tomoi, K. Yamaguchi, R. Ando, Y. Kantake, Y. Aosaki et H. Kubota, *J Appl Polym Sci*, 1997, **64**, 1161-1167.
- 110. K. Kneifel et K. Hattenbach, Desalination, 1980, 34, 77-95.
- 111. P. Zschocke et D. Quellmalz, *J Membr Sci*, 1985, **22**, 325-332.
- 112. K. Matsui, E. Tobita, K. Sugimoto, K. Kondo, T. Seita et A. Akimoto, *J Appl Polym Sci*, 1986, **32**, 4137-4143.
- 113. D. Valade, F. Boschet, S. Roualdes et B. Ameduri, *J Polym Sci Pol Chem*, 2009, **47**, 2043-2058.
- 114. D. Valade, F. Boschet et B. Ameduri, *Macromolecules*, 2009, 42, 7689-7700.
- 115. D. Valade, F. Boschet et B. Ameduri, *J Polym Sci Pol Chem*, 2010, **48**, 5801-5811.
- 116. P. Hinksman, D. H. Isaac et P. Morrissey, Polym Degrad Stabil, 2000, 68, 299-305.
- 117. B. Ameduri, *Chem Rev*, 2009, **109**, 6632-6686.
- 118. D. M. Brewis, I. Mathieson, I. Sutherland, R. A. Cayless et R. H. Dahm, *Int J Adhes Adhes*, 1996, **16**, 87-95.
- 119. H. Kise et H. Ogata, J Polym Sci Pol Chem, 1983, 21, 3443-3451.
- 120. H. Kise, H. Ogata et M. Nakata, Angew Makromol Chem, 1989, 168, 205-216.
- 121. J. W. Cho et H. Y. Song, J Polym Sci Pol Chem, 1995, 33, 2109-2112.
- 122. G. J. Ross, J. F. Watts, M. P. Hill et P. Morrissey, *Polymer*, 1999, **41**, 1685-1696.
- 123. G. J. Ross, J. F. Watts, M. P. Hill et P. Morrissey, *Polymer*, 2000, **42**, 403-413.
- 124. A. Taguet, B. Ameduri et B. Boutevin, J Polym Sci Pol Chem, 2006, 44, 1855-1868.
- 125. A. Taguet, B. Ameduri et B. Boutevin, *Adv Polym Sci*, 2005, **184**, 127-211.
- 126. A. Chapiro, E. Gordon et A. M. Jendrychowska-Bonamour, Eur Polym J, 1973, 9, 975-984.
- 127. V. Y. Kabanov, L. P. Sidorova et V. I. Spitsyn, *Eur Polym J*, 1974, **10**, 1153-1158.
- 128. A. Chapiro et A. M. Jendrychowska-Bonamour, *Desalination*, 1978, **24**, 83-91.
- 129. V. Y. Kabanov et R. E. Aliev, J Polym Sci Pol Chem, 1979, 1255-1266.
- 130. A. Chapiro et A. M. Jendrychowska-Bonamour, *Polym Eng Sci*, 1980, **20**, 202-205.
- 131. E. Bittencourt, V. Stannett, J. L. Williams et H. B. Hopfenberg, *J Appl Polym Sci*, 1981, **26**, 879-888.
- 132. G. Ellinghorst, J. Fuehrer et D. Vierkotten, Radiat Phys Chem, 1981, 18, 889-897.
- 133. G. Ellinghorst, A. Niemoeller et D. Vierkotten, *Radiat Phys Chem*, 1983, 22, 635-642.
- 134. V. N. Kudryavtsev, A. Chapiro et A. M. Jendrychowska-Bonamour, *Plast. Massy*, 1984, 6-8.

- 135. A. M. Dessouki, E.-S. A. Hegazy, M. M. El-Dessouky et N. M. El-Sawy, *Radiat Phys Chem*, 1985, **26**, 157-163.
- 136. A. Elmidaoui, S. Belcadi, Y. Houdus, T. Cohen et C. Gavach, *J Polym Sci Pol Chem*, 1992, **30**, 1407-1412.
- 137. I. Kaur, R. Barsola et B. N. Misra, *J Appl Polym Sci*, 1995, **108**, 37-56.
- 138. A. M. Mika, R. F. Childs, J. M. Dickson, B. E. McCarry et D. R. Gagnon, *J Membr Sci*, 1995, **108**, 37-56.
- 139. G. K. Kostov et S. C. Turmanova, *J Appl Polym Sci*, 1997, **64**, 1469-1475.
- 140. J.-M. Yang, M. C. Wang, Y. G. Hsu et C. H. Chang, *J Membr Sci*, 1997, **128**, 133-140.
- 141. D. M. Stachera et R. F. Childs, *J Membr Sci*, 2001, **187**, 213-225.
- 142. K. Shigehara, N. Oyama et F. C. Anson, *Inorg Chem*, 1981, 20, 518-522.
- 143. F. C. Anson, T. Ohsaka et J. M. Saveant, J Am Chem Soc, 1983, 105, 4883-4890.
- 144. T. Sata, Y. Yamane et K. Matsusaki, *J Polym Sci Pol Chem*, 1998, **36**, 49-58.
- 145. A. Huang, C. Xiao et L. Zhuang, *J Appl Polym Sci*, 2005, **96**, 2146-2153.
- 146. A. Huang, C. Xia, C. Xiao et L. Zhuang, *J Appl Polym Sci*, 2005, **100**, 2248-2251.
- 147. N. Oyama, T. Shimomura, K. Shigehara et F. C. Anson, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1980, **112**, 271-280.
- 148. N. Oyama et F. C. Anson, *Anal Chem*, 1980, **52**, 1192-1198.
- 149. N. Oyama, K. Sato et H. Matsuda, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1980, **115**, 149-155.
- 150. M. Kato, N. Oki, H. Ohno, E. Tsuchida et N. Oyama, *Polymer*, 1983, 24, 846-850.
- 151. D. Ge, *Mo Kexue Yu Jishu*, 1989, **9**, 26-30 (Chem. Abstr. 1990; 1113:411847).
- 152. J.-M. Yang, Y.-J. Jong et K.-Y. Hsu, Journal of Biomedical Research, 1997, 35, 175-180.
- 153. K.-P. Lee, S.-H. Choi et H.-D. Kang, *J Chromatogr A*, 2002, **948**, 129-138.
- 154. A. Zouahri, A. Elmidaoui, B. Ameduri, Y. Hervaud et B. Boutevin, *Eur Polym J*, 2002, **38**, 2247-2254.
- 155. S. M. Kolhe et A. Kumar, *Radiat Phys Chem*, 2005, **74**, 384-390.
- 156. K. Yamada, M. Shibuya, C. Takagi et M. Hirata, *J Appl Polym Sci*, 2006, **99**, 381-391.
- 157. D. E. Fenton, J. M. Parker et P. V. Wright, *Polymer*, 1973, **14**, 589.
- 158. M. A. J. Cropper, S. Geiger et D. M. Jollie, *J Power Sources*, 2004, **131**, 57-61.
- 159. M. B. Armand, J. M. Chabagno et M. J. Duclot, presented in part at the Fast Ion Transp. Solids: Electrodes Electrolytes, Proc. Int. Conf., 1979.
- 160. J. Sun, D. R. MacFarlane et M. Forsyth, *Electrochim Acta*, 2003, **48**, 1971-1976.
- 161. J. F. Fauvarque, *Déposé par* Conservatoire National des Arts et Metiers; Electricite de France, 1994, WO9406166.
- 162. J. F. Fauvarque, S. Guinot, N. Bouzir, E. Salmon et J. F. Penneau, *Electrochim Acta*, 1995, **40**, 2449-2453.
- 163. E. Salmon, S. Guinot, M. Godet et J. F. Fauvarque, *J Appl Polym Sci*, 1997, **65**, 601-607.
- 164. S. Guinot, E. Salmon, J. F. Penneau et J. F. Fauvarque, *Electrochim Acta*, 1998, **43**, 1163-1170.
- 165. N. Vassal, E. Salmon et J. F. Fauvarque, J Electrochem Soc, 1999, 146, 20-26.
- 166. A. Lewandowski, M. Zajder, E. Frackowiak et F. Beguin, *Electrochim Acta*, 2001, **46**, 2777-2780.
- 167. A. A. Mohamad, N. S. Mohamed, Y. Alias et A. K. Arof, *J Alloy Compd*, 2002, **337**, 208-213.
- 168. A. A. Mohamad, N. S. Mohamed, M. Z. A. Yahya, R. Othman, S. Ramesh, Y. Alias et A. K. Arof, *Solid State Ionics*, 2003, **156**, 171-177.
- 169. I. Palacios, R. Castillo et R. A. Vargas, Electrochim Acta, 2003, 48, 2195-2199.
- 170. R. A. Vargas, V. H. Zapata, M. I. Delgado et I. Palacios, *Solid State Ionics*, 2004, **175**, 729-732.
- 171. C.-C. Yang, S.-T. Hsu et W.-C. Chien, J Power Sources, 2005, **152**, 303-310.
- 172. V. M. Nikolic, D. L. Zugic, A. D. Maksic, D. P. Saponjic et K. M. P. Marceta, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 11004-11010.
- 173. G. Merle, S. S. Hosseiny, M. Wessling et K. Nijmeijer, *J. Membr. Sci.*, 2012, **409-410**, 191-199.
- 174. J. Fu, J. Qiao, H. Lv, J. Ma, X.-Z. Yuan et H. Wang, ECS Transactions, 2010, 25, 15-23.

- 175. J. Fu, J. Qiao, X. Wang, J. Ma et T. Okada, Synthetic Met, 2010, 160, 193-199.
- 176. C.-C. Yang, S.-J. Lin et S.-T. Hsu, *J Power Sources*, 2003, **122**, 210-218.
- 177. N. Vassal, E. Salmon et J. F. Fauvarque, Electrochim Acta, 2000, 45, 1527-1532.
- 178. X. Andrieu, J. F. Fauvarque, A. Goux, T. Hamaide, R. M'Hamdi et T. Vicedo, *Electrochim Acta*, 1995, **40**, 2295-2299.
- 179. H. Hou, G. Sun, R. He, B. Sun, W. Jin, H. Liu et Q. Xin, *Int J Hydrogen Energ*, 2008, **33**, 7172-7176.
- 180. H. Hou, G. Sun, R. He, Z. Wu et B. Sun, *J Power Sources*, 2008, **182**, 95-99.
- 181. A. D. Modestov, M. R. Tarasevich, A. Y. Leykin et V. Y. Filiminov, *J Power Sources*, 2009, **188**, 502-506.
- C. Cremers, A. Niedergesaess, F. Jung, D. Mueller et J. Tuebke, *ECS Trans.*, 2011, 41, 1987-1996.
- 183. H. Luo, G. Vaivars, B. Agboola, S. Mu et M. Mathe, Solid State Ionics, 2012, 208, 52-55.
- 184. H. Hou, S. Wang, Q. Jiang, W. Jin, L. Jiang et G. Sun, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 3244-3248.
- 185. B. Xing et O. Savadogo, *Electrochem Commun*, 2000, **2**, 697-702.
- 186. Z. R. Karichev et M. R. Tarasevich, *Déposé par* Zakrytoe Aktsionernoe Obschestvo Independent Power Technologies, Russia, 2004, WO2004047204.
- 187. A. Y. Leykin, O. A. Shkrebko et M. R. Tarasevich, *J Membr Sci*, 2009, **328**, 86-89.
- 188. Y. Wan, K. A. M. Creber, B. Peppley, V. T. Bui et E. Halliop, *Polym Int*, 2005, **54**, 5-10.
- 189. X. Wang, M. Li, B. T. Golding, M. Sadeghi, Y. Cao, E. H. Yu et K. Scott, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 10022-10026.
- 190. J. Schauer, J. Hnat, L. Brozova, J. Zitka et K. Bouzek, J. Membr. Sci., 2012, 401-402, 83-88.
- 191. A. M. Park et P. N. Pintauro, *ECS Trans.*, 2011, **41**, 1817-1826.
- 192. M. Li, Y. Chen et W. Song, Prepr. Symp. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 2011, **56**, 575.
- 193. T. Y. Guo, Q. H. Zeng, C. H. Zhao, Q. L. Liu, A. M. Zhu et I. Broadwell, *J. Membr. Sci.*, 2011, **371**, 268-275.
- 194. C. Qu, H. Zhang, F. Zhang et B. Liu, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 8203-8207.
- 195. Y. Oguro, S. Yamaguchi et K. Fukuda, *Déposé par* Tokuyama Corp., Japan . 2012, JP079619A.
- 196. C.-C. Yang, J. Appl. Electrochem., 2012, **42**, 305-317.
- 197. A. R. Khodabakhshi, S. S. Madaeni et S. M. Hosseini, *Polym. Int.*, 2011, **60**, 466-474.
- 198. J.-H. Hong, J. Ind. Eng. Chem., 2011, 17, 208-212.
- 199. Y. Wu, H. Zhang, H. Tan et D. Li, Mo Kexue Yu Jishu, 2011, 31, 41-46.
- 200. A. M. Park et P. N. Pintauro, Electrochem. Solid-State Lett., 2012, 15, B27-B30.
- 201. W. Hago, *Déposé par* USA, 2011, US0195345A1.
- 202. N. T. Rebeck et D. M. Knauss, *Prepr. Symp. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 2011, **56**, 246-247.
- 203. C. Wu, T. Xu et W. Yang, *J Membr Sci*, 2003, **216**, 269-278.
- 204. C. Wu, T. Xu et W. Yang, *Eur Polym J*, 2005, **41**, 1901-1908.
- 205. T. Xu, C. Wu et W. Yang, *Déposé par* University of Science and Technology of China, Peop. Rep. China, 2005, CN1579604.
- 206. S. Zhang, C. Wu, T. Xu, M. Gong et X. Xu, J Solid State Chem, 2005, 178, 2292-2300.
- 207. S. Zhang, T. Xu et C. Wu, *J Membr Sci*, 2006, **269**, 142-151.
- 208. Y. Wu, C. Wu, T. Xu et Y. Fu, *J Membr Sci*, 2009, **329**, 236-245.
- 209. E. Antolini et E. R. Gonzalez, *J Power Sources*, 2010, **195**, 3431-3450.
- 210. G. Kickelbick, *Prog Polym Sci*, 2002, **28**, 83-114.
- 211. T. Xu, J Membr Sci, 2005, 263, 1-29.
- 212. Y. Xiong, Q. L. Liu, A. M. Zhu, S. M. Huang et Q. H. Zeng, *J Power Sources*, 2009, **186**, 328-333.
- 213. Y. Xiong, Q. L. Liu et Q. H. Zeng, *J Power Sources*, 2009, **193**, 541-546.
- 214. C.-C. Yang, Y. J. Li et T.-H. Liou, *Desalination*, 2011, **276**, 366-372.
- 215. Y. Wu, J. Luo, L. Yao, C. Wu, F. Mao et T. Xu, J. Membr. Sci., 2012, 399-400, 16-27.
- 216. C.-C. Yang, S.-S. Chiu, S.-C. Kuo et T.-H. Liou, *J. Power Sources*, 2012, **199**, 37-45.

- 217. C.-C. Yang, S.-J. Chiu, K.-T. Lee, W.-C. Chien, C.-T. Lin et C.-A. Huang, *J Power Sources*, 2008, **184**, 44-51.
- 218. C.-C. Yang, Y.-J. Lee, S.-J. Chiu, K.-T. Lee, W.-C. Chien, C.-T. Lin et C.-A. Huang, *J Appl Electrochem*, 2008, **38**, 1329-1337.
- 219. G. S. Gohil, V. K. Shahi et R. Rangarajan, *J Membr Sci*, 2004, **240**, 211-219.
- 220. Y. Wu, C. Wu, F. Yu, T. Xu et Y. Fu, *J Membr Sci*, 2008, **307**, 28-36.
- 221. E. D. Wang, T. S. Zhao et W. W. Yang, Int J Hydrogen Energ, 2010, 35, 2183-2189.
- 222. Y. Wu, C. Wu, T. Xu, X. Lin et Y. Fu, *J Membr Sci*, 2009, **338**, 51-60.
- 223. Y. Wu, C. Wu, J. R. Varcoe, S. D. Poynton, T. Xu et Y. Fu, *J Power Sources*, 2010, **195**, 3069-3076.
- 224. T. Xu, Y. Wu et J. Luo, Mo Kexue Yu Jishu, 2011, 31, 192-195, 222.
- 225. B. P. Tripathi, M. Kumar et V. K. Shahi, *J Membr Sci*, 2010, **360**, 90-101.
- 226. R. Vinodh, M. Purushothaman et D. Sangeetha, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 7291-7302.
- 227. M. J. Paulo et A. C. Tavares, *ECS Trans.*, 2011, **35**, 21-28.
- 228. Y. Zha, M. L. Disabb-Miller, Z. D. Johnson, M. A. Hickner et G. N. Tew, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 4493-4496.
- 229. L. Chikh, V. Delhorbe et O. Fichet, *J Membr Sci*, 2011, **368**, 1-17.
- 230. T. Sata, K. Kawamura et K. Matsusaki, *J Membr Sci*, 2001, **181**, 167-178.
- 231. P. Altmeier, *Déposé par* Altmeier Patrick, 1998, US5746917.
- 232. P. Altmeier, *Déposé par* Altmeier Patrick, 1999, US5936004.
- 233. L. Lebrun, N. Follain et M. Metayer, *Electrochim Acta*, 2004, **50**, 985-993.
- 234. L. Lebrun, E. Da Silva et M. Metayer, *J Appl Polym Sci*, 2002, **84**, 1572-1580.
- 235. L. Liu, L. Xu, J. Xie, L. Ding, J. Qiao et G. Li, Adv. Mater. Res., 2011, 287-290, 1344-1347.
- 236. L.-L. Liu, L. Ding, L. Xu, J.-L. Qiao et J.-W. Sheng, Wuli Huaxue Xuebao, 2011, 27, 2665-2670.
- 237. J. Qiao, J. Fu, L. Liu, J. Zhang, J. Xie et G. Li, Solid State Ionics, 2012, 214, 6-12.
- 238. J. Fu, J.-L. Qiao et J.-X. Ma, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 2011, 32, 1598-1604.
- 239. V. K. Shahi, S. K. Thampy et R. Rangarajan, *J Membr Sci*, 1999, **158**, 77-83.
- 240. J. Wang, R. He et Q. Che, J. Colloid Interface Sci., 2011, **361**, 219-225.
- 241. L. Wu et T. Xu, J Membr Sci, 2008, **322**, 286-292.
- 242. X. Lin, C. Wu, Y. Wu et T. Xu, J. Appl. Polym. Sci., 2012, 123, 3644-3651.
- 243. L. Wu, G. Zhou, X. Liu, Z. H. Zhang, C. Li et T. Xu, J. Membr. Sci., 2011, 371, 155-162.
- 244. N. J. Robertson, H. A. Kostalik IV, T. J. Clark, P. F. Mutolo, H. D. Abruña et G. W. Coates, *J Am Chem Soc*, 2010, **132**, 3400-3404.
- 245. W. Jaeger, J. Bohrisch et A. Laschewsky, *Prog Polym Sci*, 2010, **35**, 511-577.
- 246. C. Wandrey, J. Hernandez-Barajas et D. Hunkeler, Adv Polym Sci, 1999, 145, 123-182.
- 247. W. Yao, T. Tsai, Y.-m. Chang et M. Chen, Déposé par Reveo, Inc., 2000, WO016422.
- 248. A. Alaaeddine, B. Ameduri, A. Martinent et P. Capron, *Déposé par CEA-CNRS*, 2010, FR1000404.
- 249. K. M. Lee, R. Wycisk, M. Litt et P. N. Pintauro, J. Membr. Sci., 2011, 383, 254-261.
- 250. O. Brylev, F. Alloin, M. Duclot, J. L. Souquet et J. Y. Sanchez, *Electrochim Acta*, 2003, **48**, 1953-1959.
- 251. C. Iojoiu, P. Genova-Dimitrova, M. Marechal et J. Y. Sanchez, *Electrochim Acta*, 2006, **51**, 4789-4801.
- 252. A. K. Pandey, R. F. Childs, M. West, J. N. A. Lott, B. E. McCarry et J. M. Dickson, *J Polym Sci Pol Chem*, 2001, **39**, 807-820.
- 253. A. K. Pandey, A. Goswami, D. Sen, S. Mazumder et R. F. Childs, *J Membr Sci*, 2003, **217**, 117-130.
- 254. Y.-C. Cao, X. Wang, M. Mamlouk et K. Scott, J. Mater. Chem., 2011, 21, 12910-12916.
- 255. T. Sata, K. Teshima et T. Yamaguchi, *J Polym Sci Pol Chem*, 1996, **34**, 1475-1482.
- 256. J. R. Varcoe, R. C. T. Slade et E. L. H. Yee, Chem Commun, 2006, 1428-1429.
- 257. J. Fang, Y. Yang, X. Lu, M. Ye, W. Li et Y. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 594-602.
- 258. A. Chapiro, *Radiat Phys Chem*, 1977, **9**, 55-67.

- 259. B. Ameduri et B. Boutevin, *Synthesis, Properties and Applications of fluuorinated graft copolymers*, in *Well-Architectured Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*, ed. Elsevier, Amsterdam, 2004, ch. 5, pp. 347-454.
- 260. R. Florin, *Radiation chemistry of fluorocarbon polymers*, in *Fluoropolymers*, ed. L. A. Wall, Wiley-Interscience, New York, 1972, vol. 11, pp. 317-331.
- 261. M. M. Nasef et E.-S. A. Hegazy, *Prog Polym Sci*, 2004, **29**, 499-561.
- 262. L. Gubler, S. A. Gursel et G. G. Scherer, Fuel Cells, 2005, **5**, 317-335.
- 263. R. Souzy et B. Ameduri, *Prog Polym Sci*, 2005, **30**, 644-687.
- 264. K.-H. Yeon, J.-H. Song, J.-B. Kim et S.-H. Moon, J Chem Technol Biot, 2004, 79, 1395-1404.
- 265. M. Mamlouk, J. A. Horsfall, C. Williams et K. Scott, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, 37, 11912-11920.
- 266. B. L. Svarfvar, K. B. Ekman, M. J. Sundell et J. H. Nasman, *Polym Advan Technol*, 1996, **7**, 839-846.
- 267. N. Tzanetakis, J. Varcoe, R. S. Slade et K. Scott, Electrochem Commun, 2003, 5, 115-119.
- 268. H. Herman, R. C. T. Slade et J. R. Varcoe, *J Membr Sci*, 2003, **218**, 147-163.
- 269. A. Elmidaoui, A. T. Cherif, J. Brunea, F. Duclert, T. Cohen et C. Gavach, *J Membr Sci*, 1992, **67**, 263-271.
- 270. B.-S. Ko, J.-Y. Sohn, Y.-C. Nho et J. Shin, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, *Sect. B*, 2011, **269**, 2509-2513.
- 271. T. Cohen, P. Dagard, J. Molenat, B. Brun et C. Gavach, *J Electroanal chem*, 1986, **210**, 329-336.
- 272. H. Liu, S. Yang, S. Wang, J. Fang, L. Jiang et G. Sun, J. Membr. Sci., 2011, 369, 277-283.
- 273. Y.-J. Choi, M.-S. Kang, J. Cho et S.-H. Moon, *J Membr Sci*, 2003, **221**, 219-231.
- 274. C. Tamain, S. D. Poynton, R. C. T. Slade, B. Carroll et J. R. Varcoe, *J Phys Chem C*, 2007, **111**, 18423-18430.
- 275. R. El Moussaoui et R. Martin, Déposé par Solvay S.A., 2006, EP1612874.
- 276. S. Roualdes, N. Kourda, J. Durand et G. Pourcelly, *Desalination*, 2002, **146**, 273-278.
- 277. K. Saito, K. Saito, K. Sugita, M. Tamada et T. Sugo, *J Chromatogr A*, 2002, **954**, 277-283.
- 278. N.-S. Kwak, J. S. Koo et T. S. Hwang, *Macromol. Res.*, 2012, **20**, 205-211.
- 279. Y. Wang, J. Qiu, J. Peng, L. Xu, J. Li et M. Zhai, J. Membr. Sci., 2011, 376, 70-77.
- 280. J. Fang, C. Zhang et Y. Yang, Adv. Mater. Res., 2012, 485, 110-113.
- 281. T. Momose, K. Tomiie, H. Harada, H. Miyachi et H. Kato, *Déposé par* Chlorine Engineers Corp., Ltd., Japan, 1986, US4605685.
- 282. J. Wei, C. Stone et A. E. Steck, *Déposé par* Ballard Power Systems Inc., Can., 1995, WO9508581.
- 283. C. Stone et A. E. Steck, *Déposé par* Ballard Power Systems Inc., 1999, WO9924497.
- 284. R. K. Nagarale, G. S. Gohil et V. K. Shahi, *Adv Colloid Interfac*, 2006, **119**, 97-130.
- 285. G.-J. Hwang et H. Ohya, *J Membr Sci*, 1997, **132**, 55-61.
- 286. J.-H. Hong, D. Li et H. Wang, *J Membr Sci*, 2008, **318**, 441-444.
- 287. H. A. Kostalik IV, T. J. Clark, N. J. Robertson, P. F. Mutolo, J. M. Longo, H. D. Abruña et G. W. Coates, *Macromolecules*, 2010, 43, 7147-7150.
- 288. H. A. I. Kostalik, T. J. Clark, N. J. Robertson, P. F. Mutolo, J. M. Longo, H. D. Abruna et G. W. Coates, *Polym. Prepr.*, 2011, **52**.
- 289. T. J. Clark, N. J. Robertson, H. A. Kostalik IV, E. B. Lobkovsky, P. F. Mutolo, H. D. Abruña et G. W. Coates, *J Am Chem Soc*, 2009, **131**, 12888-12889.
- 290. A. Bell, E. Elce et K. Seto, *Déposé par* Promerus LLC, USA, 2011, US0244368A1.
- 291. A. Bell, E. Elce et K. Seto, *Déposé par* Promerus LLC, USA, 2011, WO072304A2.
- 292. M. Zhang, H. K. Kim, E. Chalkova, F. Mark, S. N. Lvov et T. C. M. Chung, *Macromolecules*, 2011. **44**. 5937-5946.
- 293. Y. Xiong, J. Fang, Q. H. Zeng et Q. L. Liu, *J Membr Sci*, 2008, **311**, 319-325.
- 294. D. Stoica, L. Ogier, L. Akrour, F. Alloin et J. F. Fauvarque, *Electrochim Acta*, 2007, **53**, 1596-1603.
- 295. D. Stoica, F. Alloin, S. Marais, D. Langevin, C. Chappey et P. Judeinstein, *J Phys Chem B*, 2008, **112**, 12338-12346.

- 296. C. Sollogoub, A. Guinault, C. Bonnebat, M. Bennjima, L. Akrour, J. F. Fauvarque et L. Ogier, *J Membr Sci*, 2009, **335**, 37-42.
- 297. L. Akrour, *Membrane échangeuse anionique et application en pile à combustible*, PhD dissertation, University of Paris, 2005.
- 298. Y. Wan, B. Peppley, K. A. M. Creber et V. T. Bui, *J Power Sources*, 2010, **195**, 3785-3793.
- 299. Y. Wan, B. Peppley, K. A. M. Creber, V. T. Bui et E. Halliop, *J Power Sources*, 2008, **185**, 183-187.
- 300. F. Schmitt, R. Granet, C. Sarrazin, G. MacKenzie et P. Krausz, *Carbohydr. Polym.*, 2011, **86**, 362-366.
- 301. J. Fang, Y. Zhang et Y. Wu, Energy Procedia, 2012, 14, 133-136.
- 302. Y.-m. Zhang, J. Fang, G. Yan et Y.-z. Zhuang, *Dianhuaxue*, 2011, **17**, 73-79.
- 303. X. Huang, X. Ou, D. Huang, F. Ding et Z. Chen, Adv. Sci. Lett., 2012, 5, 530-534.
- 304. Y.-C. Cao, X. Wang et K. Scott, *J. Power Sources*, 2012, **201**, 226-230.
- 305. M.-S. Lee, T. Kim, S.-H. Park, C.-S. Kim et Y.-W. Choi, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 13928-13931.
- 306. Y. Yang et D. M. Knauss, *Prepr. Symp. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 2011, **56**, 248-249.
- 307. R. Zeng, J. Handsel, S. D. Poynton, A. J. Roberts, R. C. T. Slade, H. Herman, D. C. Apperley et J. R. Varcoe, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4925-4928.
- 308. F. Yan et B. Lin, *Déposé par* Soochow University, Peop. Rep. China . 2011, CN102050911A.
- 309. W. Li, J. Fang, M. Lv, C. Chen, X. Chi, Y. Yang et Y. Zhang, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 11340-11346.
- 310. K. K. Stokes, J. A. Orlicki et F. L. Beyer, *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 80-82.
- 311. T. H. Tsai et E. B. Coughlin, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 2011, **52**, No pp. given.
- 312. Y. Li et D. M. Knauss, Prepr. Symp. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 2011, 56, 252-253.
- 313. M. Mamlouk et K. Scott, *J. Power Sources*, 2012, **211**, 140-146.
- 314. L. Sun, J. Guo, J. Zhou, Q. Xu, D. Chu et R. Chen, J. Power Sources, 2012, 202, 70-77.
- 315. R. Vinodh, A. Ilakkiya, S. Elemathi et D. Sangeetha, Mat Sci Eng B-Solid, 2010, 167, 43-50.
- 316. Q. H. Zeng, Q. L. Liu, I. Broadwell, A. M. Zhu, Y. Xiong et X. P. Tu, *J Membr Sci*, 2010, **349**, 237-243.
- 317. J. Fang, Y. Wu et Y. Zhang, Adv. Mater. Res., 2012, 485, 84-87.
- 318. Y. Luo, J. Guo, C. Wang et D. Chu, *Macromol. Chem. Phys.*, 2011, 212, 2094-2102.
- 319. Y. Luo, J. Guo, C. Wang et D. Chu, ChemSusChem, 2011, 4, 1557-1560.
- 320. Y. Zhang, J. Fang, Y. Wu, H. Xu, X. Chi, W. Li, Y. Yang, G. Yan et Y. Zhuang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **381**, 59-66.
- 321. Y. Luo, J. Guo, C. Wang et D. Chu, Electrochem. Commun., 2012, 16, 65-68.
- 322. B. Qiu, B. Lin, L. Qiu et F. Yan, J. Mater. Chem., 2012, 22, 1040-1045.
- 323. M. Faraj, E. Elia, M. Boccia, A. Filpi, A. Pucci et F. Ciardelli, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 3437-3447.
- 324. D. Valade, F. Boschet et B. Ameduri, J Polym Sci Pol Chem, 2011, Submitted.
- 325. M. S. Huda, R. Kiyono, M. Tasaka, T. Yamaguchi et T. Sata, *Sep Purif Technol*, 1998, **14**, 95-106.
- 326. T. Sata, T. Yamaguchi et K. Matsusaki, J Phys Chem, 1995, 99, 12875-12882.
- 327. E. S. Dragan, E. Avram, D. Axente et C. Marcu, *J Polym Sci Pol Chem*, 2004, **42**, 2451-2461.
- 328. M. Tomoi, T. Onozuka, M. Shindo, H. Kiniwa, H. Kubota et S. Sawada, *Déposé par* Mitsubishi Chemical Corp., Japan; Tohoku Electric Power Co., Inc., 1995, EP0670184.
- 329. M. R. Hibbs, C. H. Fujimoto et C. J. Cornelius, *Macromolecules*, 2009, **42**, 8316-8321.
- 330. J. Fang, S. Yuan, H. Xu, X. Guo et Z. Xia, *Déposé par* Shanghai Jiao Tong University, Peop. Rep. China . 2011, CN102139190A.
- 331. Z. Xia, S. Yuan, G. Jiang, X. Guo, J. Fang, L. Liu, J. Qiao et J. Yin, *J. Membr. Sci.*, 2012, **390-391**, 152-159.
- 332. D. Henkensmeier, H.-J. Kim, H.-J. Lee, D. H. Lee, I.-H. Oh, S.-A. Hong, S.-W. Nam et T.-H. Lim, *Macromol. Mater. Eng.*, 2011, **296**, 899-908.

- 333. H. Hou, S. Wang, H. Liu, L. Sun, W. Jin, M. Jing, L. Jiang et G. Sun, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 11955-11960.
- 334. O. D. Thomas, K. J. W. Y. Soo, T. J. Peckham, M. P. Kulkarni et S. Holdcroft, *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 1641-1643.
- 335. D. Henkensmeier, H.-R. Cho, H.-J. Kim, K. C. Nunes, J. Leppin, A. Dyck, J. H. Jang, E. A. Cho, S.-W. Nam et T.-H. Lim, *Polym. Degrad. Stab.*, 2012, **97**, 264-272.
- 336. O. D. Thomas, K. J. W. Y. Soo, T. J. Peckham, M. P. Kulkarni et S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10753-10756.
- 337. Y. Luo, J. Guo, C. Wang et D. Chu, *J Power Sources*, 2010, **195**, 3765-3771.
- 338. H. Xu, J. Fang, M. Guo, X. Lu, X. Wei et S. Tu, *J Membr Sci*, 2010, **354**, 206-211.
- 339. General Electric Co., 1968, FR1543904.
- 340. W. F. H. Borman, *Déposé par* General Electric Co., 1965, US3226361.
- 341. D. Dekel, *Déposé par* CellEra, Inc., Israel . 2011, US0300466A1.
- 342. A. L. Ong, S. Saad, R. Lan, R. J. Goodfellow et S. Tao, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 8272-8279.
- 343. N. Li, T. Yan, Z. Li, T. Thurn-Albrecht et W. H. Binder, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7888-7892.
- 344. Y. Yan, S. Gu et F. Wang, *Déposé par* University of California, USA . 2012, US0119410A1.
- 345. T. Xu et W. Yang, *J Membr Sci*, 2001, **190**, 159-166.
- 346. T. Xu et F. F. Zha, *J Membr Sci*, 2002, **199**, 203-210.
- 347. M. R. Hibbs, C. H. Fujimoto, T. N. Lambert, D. S. Kim et Y. S. Kim, *Prepr. Symp. Am. Chem. Soc.*, *Div. Fuel Chem.*, 2011, **56**, 199-200.
- 348. M. R. Hibbs, C. H. Fujimoto, T. N. Lambert, D. S. Kim et Y. S. Kim, *Poly(phenylene)-based anion exchange membranes and ionomers for alkaline fuel cells*, American Chemical Society, 2011, pp. FUEL-114.
- 349. M. R. Hibbs, M. H. Robson, P. Atanassov, R. Janarthanan et A. M. Herring, *Prepr. Symp. Am. Chem. Soc.*, *Div. Fuel Chem.*, 2012, **57**, 419-420.
- 350. E. Tsuchida, K. Yamamoto, K. Miyatake et H. Hara, *Macromolecules*, 1995, **28**, 7917-7923.
- 351. H. Zarrin, J. Wu, M. Fowler et Z. Chen, J. Membr. Sci., 2012, **394-395**, 193-201.
- 352. M. Tanaka, M. Koike, K. Miyatake et M. Watanabe, Polym. Chem., 2011, 2, 99-106.
- 353. G. Sun, H. Liu, W. Jin et S. Wang, *Déposé par* Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Peop. Rep. China . 2011, CN102299283A.
- 354. X. Zhu, Z. Liu et G. Wang, *Déposé par* Dalian University of Technology, Peop. Rep. China . 2011, CN102093585A.
- 355. X. Zhu, G. Wang et D. Liu, *Déposé par* Dalian University of Technology, Peop. Rep. China . 2011, CN102255089A.
- 356. S. Xu, G. Zhang, Y. Zhang, C. Zhao, W. Ma, H. Sun, N. Zhang, L. Zhang, H. Jiang et H. Na, *J. Power Sources*, 2012, **209**, 228-235.
- 357. X. Chen, P. Chen, Z. An, K. Chen et K. Okamoto, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 1694-1703.
- 358. W. Ma, C. Zhao, H. Lin, G. Zhang et H. Na, J. Appl. Polym. Sci., 2011, 120, 3477-3483.
- 359. X. Li, Y. Yu, Q. Liu et Y. Meng, ACS Appl Mater Interfaces, 2012.
- 360. H. Zhang et Z. Zhou, *J Appl Polym Sci*, 2008, **110**, 1756-1762.
- 361. G. Popescu, G. Nechifor, B. Albu et N. Luca, Revue Roumaine de Chimie, 1989, 34, 577-580.
- 362. B. T. Swinyard, P. S. Sagoo, J. A. Barrie et R. Ash, *J Appl Polym Sci*, 1990, **41**, 2479-2485.
- 363. C. M. Tam, M. Dal-Cin et M. D. Guiver, *J Membr Sci*, 1993, **78**, 123-134.
- 364. G. C. Abuin, P. Nonjola, E. A. Franceschini, F. H. Izraelevitch, M. K. Mathe et H. R. Corti, *Int J Hydrogen Energ*, 2010, **35**, 5849-5854.
- 365. J. Pan, S. Lu, Y. Li, A. Huang, L. Zhuang et J. Lu, *Adv Funct Mater*, 2010, **20**, 312-319.
- 366. D. Xie, G. Wang, Y. Weng, D. Chu et C. Rongrong, ECS Transactions, 2010, 25, 3-14.
- 367. J. Yan et M. A. Hickner, *Macromolecules*, 2010, **43**, 2349-2356.
- 368. J. Wang, J. Wang, S. Li et S. Zhang, *J Membr Sci*, 2011, **368**, 246-253.
- 369. J. Wang, J. Wang, S. Li et S. Zhang, J. Membr. Sci., 2011, 368, 246-253.
- 370. Y. Sugaya, I. Terada, K. Sanekata et H. Horie, *Déposé par* Asahi Glass Co., Ltd., Japan, 1990, EP352798.
- 371. A. Warshawsky et O. Kedem, *J Membr Sci*, 1990, **53**, 37-44.

- 372. J. Hao, W. Wang, P. Yang et Q. Zhao, Desalination, 1991, 83, 361-371.
- 373. L. Li et Y. Wang, *J Membr Sci*, 2005, **262**, 1-4.
- 374. C. G. Arges, M.-S. Jung, G. Johnson, J. Parrondo et V. Ramani, *ECS Trans.*, 2011, **41**, 1795-1816.
- 375. N. Li, Q. Zhang, C. Wang, Y. M. Lee et M. D. Guiver, *Macromolecules*, 2012, **45**, 2411-2419.
- 376. X. Yan, G. He, S. Gu, X. Wu, L. Du et Y. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 5216-5224.
- 377. F. Zhang, H. Zhang et C. Qu, J. Mater. Chem., 2011, 21, 12744-12752.
- 378. S. Gu, R. Cai et Y. Yan, Chem. Commun., 2011, 47, 2856-2858.
- 379. D. S. Kim, A. Labouriau, M. D. Guiver et Y. S. Kim, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 3795-3797.
- 380. C. H. Zhao, Y. Gong, Q. L. Liu, Q. G. Zhang et A. M. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 11383-11393.
- 381. M.-S. J. Jung, C. G. Arges et V. Ramani, J. Mater. Chem., 2011, 21, 6158-6160.
- 382. S. Roddecha, Z. Dong, Y. Wu et M. Anthamatten, *J. Membr. Sci.*, 2012, **389**, 478-485.
- 383. J. Ni, C. Zhao, G. Zhang, Y. Zhang, J. Wang, W. Ma, Z. Liu et H. Na, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 8943-8945.
- 384. A. E. Rodrigues et Editor, NATO Advanced Science Institutes Series E: Applied Sciences, No. 107: Ion Exchange: Science and Technology. [Proceedings of Conference Held in Troia, Portugal, July 14-26, 1985], Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht (Netherlands), 1986.
- 385. H. Sun, G. Zhang, Z. Liu, N. Zhang, L. Zhang, W. Ma, C. Zhao, D. Qi, G. Li et H. Na, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 9873-9881.
- 386. J. H. Hao, C. Chen, L. Li, L. Yu et W. Jiang, Desalination, 2000, 129, 15-22.
- 387. F. P. Chlanda, L. T. C. Lee et K. J. Lui, *Déposé par* Allied Chemical Corp., USA, 1978, DE2737131.
- 388. Z. Zhao, J. Wang, S. Li et S. Zhang, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 4445-4450.
- 389. X. Yuan et C. J. Cornelius, *Polym. Prepr.* (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 2012, **53**, 236-237.
- 390. I. Terada, H. Horie, Y. Kanke et H. Miyake, *Kobunshi Kako*, 1991, **40**, 402-405 (Chem. Abstr. 1992; 1116:43715).
- 391. I. Terada, Y. Sugaya, H. Miyake et H. Horie, *Hyomen*, 1992, **30**, 133-137 (Chem. Abstr. 1992; 1117:410849).
- 392. G.-J. Hwang et H. Ohya, *J Membr Sci*, 1998, **140**, 195-203.
- 393. G.-J. Hwang et H. Ohya, *J Membr Sci*, 1998, **149**, 163-169.
- 394. M. Tanaka, K. Masaki, K. Miyatake et M. Watanabe, *Macromolecules*, 2010, 43, 2657-2659.
- 395. J. Wang, Z. Zhao, F. Gong, S. Li et S. Zhang, *Macromolecules*, 2009, **42**, 8711-8717.
- 396. J. Zhou, M. Unlu, J. A. Vega et P. A. Kohl, J Power Sources, 2009, 190, 285-292.
- 397. G. Wang, Y. Weng, J. Zhao, D. Chu, D. Xie et R. Chen, *Polym Advan Technol*, 2010, **21**, 554-560.
- 398. G. Maier, *Prog Polym Sci*, 2001, **26**, 3-65.
- 399. C. Marestin, G. Gebel, O. Diat et R. Mercier, Adv Polym Sci, 2008, 216, 185-258.
- 400. G. Maier et J. Meier-Haack, *Adv Polym Sci*, 2008, **216**, 1-62.
- 401. I. C. Kim et T. M. Tak, Macromolecules, 2000, 33, 2391-2396.
- 402. G. Wang, Y. Weng, D. Chu, D. Xie et R. Chen, J Membr Sci, 2009, 326, 4-8.
- 403. G. Wang, Y. Weng, J. Zhao, R. Chen et D. Xie, J Appl Polym Sci, 2008, 112, 721-727.
- 404. B. Ameduri et B. Boutevin, *Well-Architectured Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier: Amsterdam, 2004.
- 405. J. Zhou, M. Uenlue, I. Anestis-Richard, H. Kim et P. A. Kohl, *J Power Sources*, 2011, **196**, 7924-7930.
- 406. G. Liu, Y. Shang, X. Xie, S. Wang, J. Wang, Y. Wang et Z. Mao, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 848-853.
- 407. K. A. Mauritz et R. B. Moore, *Chem Rev*, 2004, **104**, 4535-4585.
- 408. K. Matsui, Y. Kikuchi, T. Hiyama, E. Tobita, K. Kondo, A. Akimoto, T. Seita et H. Watanabe, *Déposé par* Toyo Soda Mfg. Co., Ltd., Japan; Sagami Chemical Research Center, 1986, EP166015.
- 409. N. Oyama, T. Ohsaka et T. Okajima, *Anal Chem*, 1986, **58**, 979-981.

- 410. H. L. S. Salerno, F. L. Beyer et Y. A. Elabd, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2012, **50**, 552-562.
- 411. C. Qu, H. Zhang et F. Zhang, *Déposé par* Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Peop. Rep. China . 2011, CN102101021A.
- 412. F. Zhang, H. Zhang, C. Qu et J. Ren, *J Power Sources*, 2011, **196**, 3099-3103.
- 413. J. Ran, L. Wu, X. Lin, L. Jiang et T. Xu, RSC Adv., 2012, **2**, 4250-4257.
- 414. Y. A. Elabd et M. A. Hickner, *Macromolecules*, 2011, **44**, 1-11.
- 415. E. M. W. Tsang, Z. Zhang, Z. Shi, T. Soboleva et S. Holdcroft, *J Am Chem Soc*, 2007, **129**, 15106-15107.

Chapitre II : Synthèse d'éthers vinyliques fonctionnalisables

I. Introduction

Grâce à la réactivité remarquable de leur double liaison carbone-carbone et à la large gamme de substituants qu'ils peuvent porter, les éthers vinyliques constituent des molécules de choix pour les réactions organiques ainsi que pour la réalisation de matériaux polymères. Malgré la simplicité de leur structure, aucune synthèse globale n'a pu être mise en œuvre et un grand nombre de méthodes, en particulier la transéthérification catalysée par les métaux de transition, ont été développées pour les obtenir. L'objectif de ce chapitre est la création d'éthers vinyliques fonctionnalisables qui pourront par la suite porter des groupements ammonium, ces molécules devant également être non sensibles à l'élimination d'Hofmann. Après une étude bibliographique sur les méthodes de synthèse des éthers vinyliques, nous présenterons les différentes molécules obtenues à partir d'éthers vinyliques commerciaux simples et de différents alcools présentant des groupements fonctionnels. La copolymérisation de ces éthers vinyliques avec des monomères fluorés, principalement le chlorotrifluoroéthylène, sera présentée dans les chapitres suivants.

II. Étude bibliographique

A. Propriétés et nomenclature des éthers vinyliques

Les éthers vinyliques ou éthers énoliques forment une classe de composés chimiques présentant une fonction éther située en α d'un groupement vinyle. Cette proximité permet la conjugaison entre l'un des doublets non liants de l'atome d'oxygène et la double liaison carbone-carbone (voir Figure 26). Cette richesse en électrons de la liaison π confère aux éthers vinyliques des propriétés et une réactivité remarquable comparativement aux autres dérivés vinyliques¹. Le plus simple des éthers vinyliques, le vinyloxyméthane de formule brute C_3H_6O se trouve sous forme gazeuse à température et pression ambiantes (T_{6b} = 6 °C à 1,013 bar). Les autres éthers vinyliques se présentent généralement sous la forme d'un liquide transparent à température et pression ambiantes. Le Tableau 1 réunit quelques propriétés physico-chimiques de quatre éthers vinyliques commerciaux.

$$\left\{
\begin{array}{c|c}
R_1 & R_3 \\
R_2 & O: \\
R_4 & R_4
\end{array}
\right\}$$

Figure 26 : Structure générale et forme conjuguée des éthers vinyliques. R_1 , R_2 , R_3 et R_4 peuvent être des atomes ou des groupements variés (hydrogène, alkyles, aromatiques,...).

Tableau 1 : Quelques propriétés physiques de quatre éthers vinyliques commerciaux.

	Vinyloxyméthane	Vinyloxyéthane	Vinyloxycyclohexane	Vinyloxy-2- chloroéthane
Structure	H ₂ C=CH-O-CH ₃	H ₂ C=CH-O-CH ₂ - CH ₃	H ₂ C=CH-O-C ₆ H ₁₁	H ₂ C=CH-O-(CH ₂) ₂ -Cl
N° CAS	107-25-5	109-92-2	2182-55-0	110-75-8
M (g/mol)	58,08	72,11	126,20	106,55
État physique (1,013 bar)	Gaz (25 °C)	Liquide (25 °C)	Liquide (25 °C)	Liquide (25 °C)
Point de fusion (°C)	-122 ²	-115 ²	-109 ²	/
Point d'ébullition (°C)	5,5 (760 Torr) ³	35,5 ⁴	148,5-148,7 (758 Torr) ⁵	108 ⁶
Indice de	1,3947 $\lambda = 589 \text{ nm}$	1,3767 $\lambda = 589$	$1,4547 \ \lambda = 589 \ \text{nm}$	$1,4378 \ \lambda = 589 \ \text{nm}$
réfraction	(25 °C) ⁴	nm (20 °C) ⁴	(20 °C) ⁵	(20 °C) ⁶
Densité (g/cm³)	0,730 (20 °C) ⁴	$0,759 (20 ^{\circ}\text{C})^4$	0,888 (20 °C) ⁵	1,048 (20 °C) ⁶

Différentes nomenclatures peuvent être adoptées pour les éthers vinyliques selon la complexité de leur structure ou les substituants qu'ils comportent. Ainsi pour le composé de formule semi-développée suivante : H₂C=CH-O-(CH₂)₂-Cl, on peut trouver plusieurs dénominations :

- Vinyloxy-2-chloroéthane (nomenclature substitutive)
- Oxyde de vinyle et de 2-chloroéthyle (nomenclature radico-fonctionnelle)
- Éther 2-chloroéthylvinylique, 2-chloroéthylvinyle éther,... (nomenclatures non officielles dérivées de la nomenclature officielle en anglais).

Dans ce chapitre et ceux qui suivront (sauf cas particuliers), nous utiliserons la nomenclature substitutive recommandée par l'UIPAC^{7,8}.

B. Réactivité des éthers vinyliques

La large palette de substituants envisageables offre une gamme de composés aux propriétés multiples utilisés dans de nombreux domaines comme la formulation de polymères, de tensio-actifs ou encore l'encapsulation de principes actifs^{2, 9, 10}. Les éthers vinyliques interviennent également dans des réactions organiques mettant en jeu leur double liaison carbone-carbone et sa réactivité particulière (Figure 27), ainsi que des réactions plus complexes comme la cycloaddition de Diels-Alder, qui requièrent des diènes riches en électrons pour obtenir des rendements élevés¹¹. En s'additionnant sur un diènophile (alcène), le diène éther vinylique permet la formation d'un cycle à 6 atomes dérivé du cyclohexène avec un rendement élevé (Figure 28).

Figure 27 : Exemples de réactions organiques mettant en jeu des éthers vinyliques 12, 13.

Figure 28 : Exemple d'utilisation d'un diényle éther dans une réaction de Diels-Alder réalisée par Boger et coll. 14

Les éthers énoliques sont également impliqués dans une autre importante réaction, le réarrangement de Claisen, qui met en jeu des éthers vinyliques allyliques (Figure 29). Ce réarrangement sigmatropique [3,3] qui permet la création d'une liaison carbone-carbone a été appliqué à la synthèse de nombreux composés complexes ^{15, 16}.

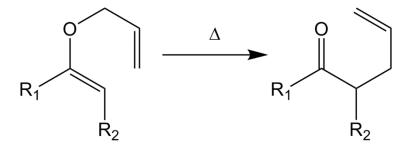


Figure 29 : Schéma général du réarrangement de Claisen. R_1 et R_2 peuvent représenter un grand nombre d'atomes ou de groupements (alkyles, aromatiques,...).

Les éthers vinyliques sont aussi largement utilisés pour la synthèse de matériaux polymères, seuls ou en présence d'autres monomères. L'amorçage cationique permet d'obtenir des homopolymères de hautes masses molaires¹⁷, tandis que la copolymérisation radicalaire avec des monomères déficients en électrons comme les maléimides¹⁸, les anhydrides maléiques¹⁹, ou certains monomères fluorés²⁰ mène à des copolymères alternés. Les matériaux à base d'éthers vinyliques présentent une importance industrielle puisqu'on les retrouve dans des domaines variés comme les adhésifs, les peintures et revêtements¹⁷, ou encore pour la synthèse de matériaux sensibles aux stimuli. Les mécanismes de formation et les propriétés des différents homo- et copolymères contenant des éthers vinyliques seront détaillés dans les chapitres suivants.

C. Synthèse des éthers vinyliques

1. Méthodes de synthèse classiques

Malgré la simplicité de leur structure et leurs importantes utilisations en chimie organique et en synthèse de matériaux polymères, aucune méthode globale n'a pu être développée pour obtenir tous les types d'éthers vinyliques. Dans la pratique, ceux-ci sont synthétisés par réaction de l'acétylène avec des alcools selon un procédé développé par Reppe et coll. ¹³ dans les années 1930 (Figure 30). Toutefois, les conditions strictes de pression (20-50 bars) et de température (180-200 °C), en présence d'hydroxyde de potassium, et de sels de zinc ou de cadmium comme catalyseurs²¹⁻²³, limitent son utilisation.

Figure 30 : Exemple de synthèse d'un éther vinylique à partir de l'acétylène et catalysée par l'hydroxyde de potassium développée par Reppe et coll.²²

Dans cette optique de nombreuses techniques complémentaires ont été trouvées et sont présentées dans une revue réalisée par Winternheimer et coll.¹ On trouve ainsi des réactions d'élimination utilisant des éthers présentant un bon groupe partant comme des halogènes (Figure 31-1), des alkoxydes, des silyloxydes, ou encore des groupements séléniés. L' « oléfination » de groupements carbonyle, c'est-à-dire la transformation d'une double liaison carbone-oxygène d'un ester en liaison carbone-carbone à partir de réactifs phosphorés (Figure 31-2), siliciés, sulfurés ou de carbènes permet également la synthèse d'éthers vinyliques. De même, des additions d'alcools sur des alcynes (Figure 31-3) ou des dicarbonyles, ainsi que des couplages carbone-oxygène catalysés par des métaux (principalement du palladium et du cuivre) ont été développées. Enfin, un dernier type de réaction, la transéthérification, consiste à catalyser par des métaux de transition la modification d'éthers vinyliques déjà existants pour obtenir les fonctionnalités recherchées. Cette dernière, qui a été utilisée pour la

synthèse des éthers vinyliques présentés dans ce chapitre sera particulièrement développée dans les parties qui suivent.

Figure 31 : Différentes méthodes de synthèse d'éthers vinyliques¹ par : 1/ élimination d'un β-halo éther, 2/ réaction de Wittig sur un lactone, 3/ addition de Michael du propiolate de méthyle sur un alcool.

2. Transéthérification catalysée par les sels de mercure

En 1948, Croxall et coll.²⁴ mentionnent l'utilisation de sels de mercure sur des esters vinyliques, mais ne conduisant pas à la formation d'éthers vinyliques. Les premiers travaux visant la synthèse exclusive d'éthers vinyliques à l'aide de catalyseurs mercuriques ont été menés par Adelman²⁵⁻²⁷. Par réaction entre un ester vinylique et un alcool^{25, 26} (Figure 32-1), il observe la formation d'un éther énolique et de l'acide carboxylique correspondant, et obtient ainsi à partir de l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques de l'éthanol, de l'alcool tétrahydrofurfurylique ou encore du 1,5-pentanediol avec des rendements faibles à élevés. Il constate également la plus grande réactivité des alcools primaires par rapport aux alcools secondaires puis tertiaires et l'influence de certains groupements comme les halogènes ou les cyanures²⁶. En 1955, il réussit la transéthérification directe²⁷ (Figure 32-2), entre le vinyloxyéthane et l'éthylène glycol, le glycolate de méthyle, ou encore entre le vinyloxybutane et l'éthanol. Ce même auteur propose même des mécanismes pour ces réactions, basés sur la formation de complexes acétylène-mercure très réactifs.

1/
$$R_1$$
 + R_2 OH R_2 + R_1 OH

Figure 32 : Réactions de synthèse d'éthers vinyliques à partir d'un ester vinylique (1/) ou par transéthérification directe (2/) réalisées par Adelman²⁵⁻²⁷.

Toutefois, pour éviter la formation de sous-produits, l'utilisation du sulfate de mercure nécessite des températures de réactions très basses (de -75 à 0 °C). Pour pallier ce problème, Watanabe et Conlon ²⁸, Luessi ²⁹⁻³¹, Slinckx et Smets^{32, 33} et Boutevin et coll.^{34, 35} se sont intéressés à d'autres catalyseurs similaires, comme l'acétate de mercure, pour réaliser de nombreuses transestérifications et transétherifications. Cette dernière est réversible et nécessite l'utilisation d'un excès d'éther vinylique pour déplacer l'équilibre vers la formation de l'EV. Le mécanisme proposé par Watanabe et Conlon²⁸ pour cette réaction est présenté sur la Figure 33. De nombreux alcools ont ainsi été vinylés à partir d'éthers vinyliques simples comme le vinyloxyéthane ou le vinyloxybutane, avec des rendements compris entre 15 et 98 %. Les auteurs ont également constaté l'inactivité de nombreux sels à base d'autres métaux comme le cobalt, le cadmium ou le nickel pour ce type de réactions. Toutefois, la persistance du mercure dans les différentes étapes de synthèse³⁶, sa toxicité importante, la nécessité d'un co-catalyseur acide fort³² ont limité son utilisation.

Figure 33 : Mécanisme de la transéthérification d'éthers vinyliques avec des alcools catalysée par les sels de mercure réalisée par Watanabe et Conlon²⁸

3. Transéthérification catalysée par les sels de palladium

Dans le même temps, Smidt et coll.³⁷⁻³⁹ ont intensivement étudié les sels de palladium et leur utilisation dans les réactions d'oxydation des oléfines. Parmi ces sels, le dichlorure de palladium (PdCl₂) s'est avéré un catalyseur efficace pour des réactions visant la synthèse d'esters vinyliques par deux méthodes : réaction de l'éthylène sur l'acide peracétique⁴⁰ (Figure 34-1), et transestérification d'un ester vinylique en présence d'un acide carboxylique⁴¹⁻⁴³ (Figure 34-2), ou d'éthers vinyliques par réaction d'alcools sur l'acétate de vinyle en présence d'un sel métallique⁴⁴⁻⁴⁶ (Figure 34-3).

Figure 34 : 1/ Réaction de l'éthylène avec l'acide peracétique catalysée par PdCl₂ réalisée par Smidt et coll. 40 2/ Réaction de transestérification en présence d'un acide carboxylique et de PdCl₂ réalisée par Smidt et coll. 41-43 3/ Réaction d'alcools sur l'acétate de vinyle en présence de PdCl₂ réalisée par Takagi et Motohashi. 44-46

Suivant leurs traces, McKeon et coll.^{47, 48} effectuent les premières tentatives de transétherification catalysées par le palladium. En utilisant du dichlorure de palladium complexé par le bis(benzonitrile) ((PhCN)₂PdCl₂) pour réaliser à température ambiante l'échange entre le vinyloxyéthane et le butanol, ces auteurs ont d'abord observé une réaction exothermique conduisant à des produits secondaires acétals et alcools⁴⁷ (Figure 35).

$$OEt$$
 + BuOH OEt OEt OBu OBu + EtOH OEt OBu OEt OBu OEt

Figure 35 : Formation de produits secondaires lors de la transéthérification du vinyloxyéthane observés par McKeon et coll. 47

L'apparition d'acétals peut être expliquée par la formation d'acide chlorhydrique lors de la réduction du Pd(II) en Pd métallique. En effet, les éthers vinyliques sont connus pour réagir rapidement avec les acides pour former des acétals⁴⁹ selon le mécanisme présenté en Figure 36. Cette réaction parasite a toutefois pu être évitée par McKeon et Fitton⁴⁸ en ajoutant une base faible, le dihydrogénophosphate de sodium (NaH₂PO₄), conduisant à la formation de l'éther vinylique désiré. À l'aide du même

catalyseur, ces auteurs ont également pu réaliser la synthèse de l'EVE à température ambiante à partir de l'acétate de vinyle.

Figure 36 : Mécanisme de formation d'acétals par réaction d'un acide et d'un alcool sur un éther vinylique 49.

Un premier mécanisme impliquant un complexe palladium-acétylène a été proposé par McKeon et coll. (Figure 37) qui ont démontré la stéréospécificité de la transéthérification et l'inversion de configuration qu'elle implique. En réduisant la température de réaction à -40 °C, ces auteurs ont pu réaliser la synthèse de vinyloxypropane, de vinyloxyallyle ou encore de vinyloxy-2-chloroéthane, soulignant l'importance de la stabilité du catalyseur qui commence à se dégrader à environ -25 °C en l'absence de base. Pour cette raison, les auteurs ont cherché des alternatives au PdCl₂ en s'intéressant à l'acétate de palladium (II) (Pd(OOCCH₃)₂) qui ne peut générer d'acides forts en se décomposant et donc ne peut mener à la formation d'acétals ou d'oligomères des éthers vinyliques. Toutefois, l'instabilité du Pd(OAc)₂ à la réduction nécessitait sa stabilisation par des ligands. Les ligands monodentates (pyridine, triéthylephosphine, triphénylephosphine...) ont permis d'améliorer l'inertie chimique du palladium mais au détriment de ses propriétés catalytiques. Cette découverte a prouvé l'importance de la conformation du complexe de palladium, qui doit disposer de deux sites de coordination adjacents libres pour fonctionner.

Figure 37 : Mécanisme de transéthérification catalysée par l'acétate de palladium proposé par McKeon et coll. 47

Dans cette optique, les complexes *cis* basés sur des ligands bidentates, principalement la 2,2'-bipyridine et la 1,10-phénanthroline (Figure 38-1&2), ont prouvé leur efficacité catalytique tout en démontrant une stabilité jusqu'à 80 °C. Ainsi, en présence d'un de ces deux catalyseurs, la réaction entre le vinyloxybutane, l'éthanol et le 2-chloroéthanol à température ambiante a conduit à la formation d'EVE et de CEVE sans formation d'acétals selon un mécanisme similaire à celui de (PhCN)₂PdCl₂. D'autres complexes utilisant la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), ou la P,P,P',P'-tetraphényle-1,2-diphosphinoéthane (Figure 38-3&4) ont également été testés avec succès.

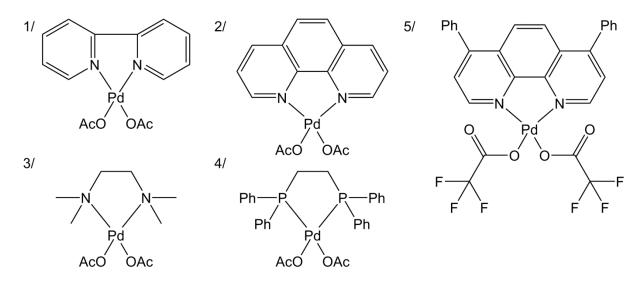


Figure 38 : Exemples de complexes à base d'acétate et de trifluoroacétate de palladium utilisés pour la transéthérification d'éthers vinyliques $^{47,\,48,\,50,\,51}$.

Récemment, Bosch et Schlaf⁵² ont comparé le pouvoir catalytique de l'acétate de palladium et du trifluoroacétate de palladium, tous deux coordinés par la 4,7-diphényle-1,10-phénanthroline (Figure 38-5), pour la transéthérification du vinyloxybutane en présence de triéthylamine. Le second s'est montré globalement un plus haut potentiel de conversion que le premier, diminuant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Les auteurs ont ainsi pu synthétiser de nombreux éthers énoliques, en particulier à partir d'alcools tertiaires ou allyliques, sans formation d'acétals ou de dégradation visible du catalyseur.

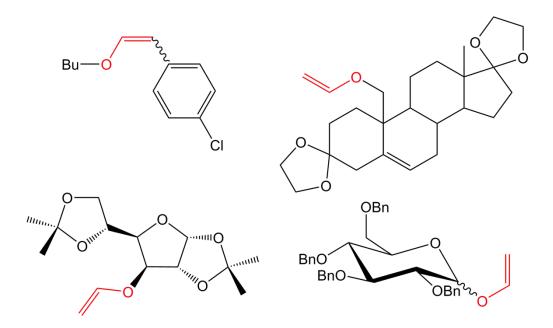


Figure 39 : Exemples d'éthers vinyliques complexes synthétisés par transéthérification catalysée par l'acétate de palladium $^{50, \, 51, \, 53}$.

Ces nombreux progrès liés aux catalyseurs ont permis la synthèse d'un nombre grandissant d'éthers vinyliques complexes⁵²⁻⁵⁵, par exemple à partir de monosaccharides⁵¹ ou de dérivés stéroïdiens⁵⁰

(Figure 39). Ces réactions, réalisées dans une gamme de température élargie (20-110 °C) présentent pour la majorité un rendement supérieur à 50 %. En s'appuyant sur des travaux réalisés pour les sels mercuriques^{47, 48, 56} et le tetrachlorure de palladium⁵⁷, Bosch et Schlaf⁵² et Handerson et Schlaf⁵¹ ont récemment proposé un mécanisme complet de la catalyse par les dérivés du palladium (Figure 40). Il se base sur une « oxypalladation-désoxypalladation » formant un complexe palladium/alkyle qui peut, par rotation, mener au produit désiré ou redonner l'éther vinylique initial. Ce complexe s'avère sensible à une β -élimination amenant la formation de Pd(0) et donc la désactivation du catalyseur. Les auteurs ont toutefois souligné la possibilité d'empêcher ce phénomène en réalisant la réaction sous air ou sous oxygène sec.

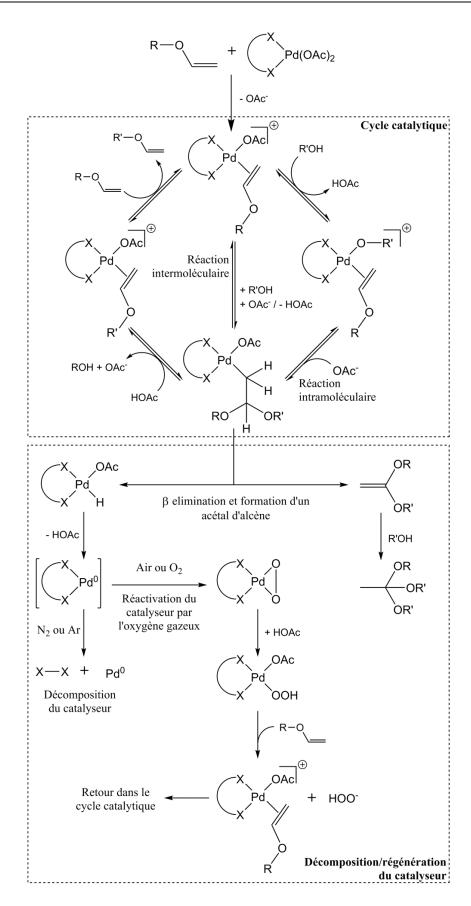


Figure 40 : Cycle catalytique et cycle de décomposition/réactivation du catalyseur au palladium lors d'une réaction de transéthérification, proposé par Handerson et coll. 51

4. Transéthérification catalysée par d'autres métaux de transition

Il est nécessaire de mentionner les catalyseurs à base d'iridium qui ont permis d'obtenir des éthers vinyliques à partir d'esters vinyliques^{52, 58, 59}. En réalisant la réaction entre l'acétate de vinyle et divers alcools, diols et thiols en présence de [Ir(cod)Cl]₂ (cod= cyclooctadiène) et d'une base faible, Okimoto et coll.⁵⁸ ont obtenu des rendements élevés, même pour les dérivés phénoliques qui sont le point faible des catalyseurs au palladium⁵². Ces auteurs ont également proposé un mécanisme de cette catalyse (Figure 42). Cependant, d'après Bosch et Schlaf⁵² les catalyseurs à base d'iridium n'ont présenté aucune activité pour les dérivés allyliques et certains systèmes conjugués (Figure 41). Finalement, les tentatives de conversion du *n*-octanol grâce à des complexes d'autres métaux rares, en particulier du rhodium, du ruthénium et du platine n'ont pas été concluantes.

	% Rendement avec	% Rendement avec le catalyseur à l'Ir		
	le catalyseur au Pd par Bosch et Schlaf ^a	par Bosch et Schlaf ^b	par Okimoto et coll. ^c	
ОН	95 (1)	100	1	
OH	90 (7)	0	/	
HO 4 OH	98 (2,5)	87	87 (6) ^d	
—ОН	84 (3)	33	1	
ОН	61 (48)	1	91 (5) ^e	
Ph—OH	0	98	98 (2)	
PhOH	88 (4)	1	94 (2)	

^aConditions expérimentales : rapport alcool/vinyloxy-*n*-butane (BVE) = 1:20, 0,5 %mol de catalyseur (DPP)Pd(OCOCF₃)₂ (DPP=4,7-Diphényle-1,10-phénanthroline), T = 75 °C. Le temps de réaction est indiqué en heures entre parenthèses.

Figure 41 : Comparaison du rendement de transéthérification selon le catalyseur utilisé, obtenus par Bosch et Schlaf. ⁵² et Okimoto et coll. ⁵⁸

^bConditions expérimentales : Catalyseur [Ir(cod)Cl]₂, rapport molaire alcool/acétate de vinyle/Na₂CO₃/Ir = 1,0:2,0:0,6:0,02, toluène, argon, T = 100 °C, 4 heures ^cConditions expérimentales : Catalyseur [Ir(cod)Cl]₂, rapport molaire alcool/acétate de vinyle/Na₂CO₃/catalyseur = 1,0:2,0:0,6:0,01, toluène, argon, T = 100 °C. Le temps de réaction est indiqué entre parenthèses.

dNaOAc a été utilisé à la place de Na₂CO₃, rapport molaire alcool/acétate de vinyle/NaOAc/catalyseur = 1,0:2,0:1,2:0,01.

^eRapport molaire alcool/acétate de vinyle/Na₂CO₃/catalyseur = 1,0:3,0:0,6:0,01.

Figure 42 : Cycle de catalyse par les complexes de l'iridium proposé par Okimoto et coll. ⁵⁸ pour l'obtention d'éthers vinyliques à partir d'acétate de vinyle et d'alcools. X représente un ligand.

Nakamura et Tokunaga ⁶⁰ ont étudié des catalyseurs à base d'or qui se sont révélés très efficaces pour la vinylation d'un large gamme d'alcools, primaires, secondaires et tertiaires, mais aussi d'acides carboxyliques, en particulier porteurs de cycles aromatiques. Ainsi, en utilisant du chlorure de triphénylphosphine or en présence d'acétate d'argent, ils ont pu réaliser la transéthérification du cyclohexanol avec un rendement de 90 % et la vinylation de l'acide cinnamique avec un rendement de 81 % (Figure 43).

Figure 43 : Exemple de réactions de vinylation catalysées par le chlorure de triphénylphosphine or réalisées par Nakamura et Tokunaga.⁶⁰

Enfin, deux brevets ont été déposés par Nippon Shokubai Kagaku Kogyo ⁶¹ et Daicel Chemical Industries ⁶² mentionnant l'utilisation de catalyseurs au cobalt pour la transéthérification d'éthers

vinyliques. Ces derniers décrivent la vinylation du cis-3,3,5-triméthylcyclohexanol en présence d'acétate de cobalt dans la méthyléthylcétone (MEK), sous air à 70 °C et conduisant à un rendement de 82 % après 4 heures de réaction. Toutefois, peu d'autres informations sont disponibles sur les quantités de catalyseur nécessaires ou les différents alcools effectivement fonctionnalisés.

III. Synthèse d'éthers vinyliques fonctionnalisables

Dans cette partie, nous explorerons deux axes majeurs : d'abord, la synthèse de différents éthers vinyliques par transéthérification catalysée par des complexes de palladium, puis la fonctionnalisation d'éthers vinyliques existants en vue d'obtenir des composés post-fonctionnalisables. Pour la synthèse directe, le choix des alcools précurseurs s'est porté sur trois critères majeurs : i/ présence d'un groupement réactif, c'est-à-dire d'un groupement permettant l'introduction ultérieure d'une fonction ammonium, ii/ absence d'atomes d'hydrogène en position β de ce groupement en vue d'éviter le phénomène de dégradation d'Hoffman, et enfin iii/ disponibilité commerciale de la substance. Six alcools ont ainsi été retenus : le 3-diméthylamino-2,2-diméthylpropan-1-ol, le 3-chloro-2,2-diméthylpropan-1-ol, le 2,2-bis(chlorométhyl)propan-1-ol, le 3-bromo-2,2-bis(bromométhyle)propan-1-ol, le 4-chlorométhyle-1-méthoxybenzène et l'époxy-2,3 propan-1-ol (communément appelé glycidol). Nous allons alors décrire la synthèse des éthers vinyliques correspondants, présentés dans la première partie. La fonctionnalisation de certains de ces éthers vinyliques fait l'objet d'une seconde partie.

A. Synthèse d'éthers vinyliques par transéthérification catalysée par les complexes de palladium

1. Détermination des conditions expérimentales

Nous avons dans un premier temps réalisé une série de transéthérifications pour déterminer des conditions expérimentales optimales. Notre choix s'est porté sur le 3-diméthylamino-2,2-diméthylpropan-1-ol car il est disponible commercialement et peu coûteux. Cinq paramètres majeurs ont été étudiés : la température de réaction (température ambiante ou 60 °C), le temps de réaction (65 ou 120 heures), le rapport molaire initial entre l'acétate de palladium et l'alcool précurseur (1, 1,5 ou 2 %mol.), le rapport molaire initial entre le vinyloxyéthane et l'alcool précurseur (1200 ou 2400 %mol.). Le pourcentage de conversion a été déterminé par RMN du proton en calculant le rapport d'intensité des signaux des protons méthyléniques liés au carbone de l'éther vinylique formé et à celui de l'alcool précurseur (voir Partie III.A.2.a.). Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Conditions expérimentales et pourcentages de conversion en éther vinylique du 3-diméthylamino-2,2-
diméthylpropan-1-ol.

Exp.	T (°C)	Temps (h)	Rapport molaire Pd/alcool	Rapport molaire Vinyloxyéthane/alcool	% Conversion
1	T_{Amb}	66	0,010 : 1	12:1	54
2	60	65	0,010 : 1	12:1	77
3	60	120	0,010 : 1	12:1	76
4	60	66	0,015 : 1	12:1	78
5	60	66	0,020 : 1	12:1	77
6	60	67	0,010 : 1	24:1	81

La comparaison des expériences 1 et 2 montre que la température déplace favorablement l'équilibre vers l'éther vinylique. En effet, l'augmentation de la température de 20 à 60 °C sur la durée de la réaction permet l'augmentation du pourcentage de conversion de 54 à 77 %. On note toutefois une dégradation plus importante du catalyseur au palladium dans le cas de l'expérience 2 (voir Figure 44), visible par la formation de Pd⁰ noir. L'influence du temps de réaction a été étudiée en comparant les réactions 2 et 3, menées respectivement pendant 65 et 120 heures. Aucun changement significatif de conversion n'est observé, ce qui tend à prouver que l'équilibre réactionnel est déjà atteint après 65 heures de réaction. De la même façon, l'augmentation de la quantité de catalyseur (de 1 à 2 %mol.) ne présente aucun effet bénéfique sur la conversion. Finalement, une conversion de 81 % peut être atteinte en augmentant le rapport vinyloxyéthane/alcool. Les conditions expérimentales optimales suivantes : température de 60 °C, pendant 66 heures, avec des rapports molaires Pd/alcool et vinyloxyéthane/alcool de 0,010/1 et 24/1, respectivement, ont ainsi pu être déterminées et appliquées aux différents alcools précurseurs envisagés.



Figure 44 : Comparaison des milieux réactionnels après transéthérification catalysée par le palladium du 3-diméthylamino-2,2-diméthylpropan-1-ol, à température ambiante (gauche, Expérience 1) et à 60 °C (droite, Expérience 2).

2. Synthèse et caractérisation des différents éthers vinyliques

La synthèse des différents éthers vinyliques a été réalisée en utilisant les conditions expérimentales déterminées pour le 3-diméthylamino-2,2-diméthylpropan-1-ol visant à optimiser le taux de conversion. Cette synthèse a été menée en autoclave muni d'une agitation magnétique sur les six alcools commerciaux sélectionnés qui ont été purifiés de manière similaire : i) élimination des réactifs en excès, ii) élimination du catalyseur dégradé par ajout d'éther et filtration, iii) distillation sous pression réduite de l'EV formé. Toutes les transéthérifications ont été réalisées avec succès et les structures des monomères obtenus ainsi que les rendements des réactions sont indiqués dans le Tableau 3. Ceux-ci ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone ainsi que par spectroscopie infrarouge. Les spectres de trois de ces éthers vinyliques sont présentés dans ce chapitre : vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane (2MeNEV), vinyloxy-3-chloro-2,2-diméthylpropane (2MeClEV) et vinyloxy-2-méthyloxiranne (GcEV), tandis que ceux des autres sont regroupés dans la partie Annexes.

Tableau 3 : Nom, abréviation, formule topologique et rendement global d'obtention des différents éthers vinyliques synthétisés par transéthérification d'alcools primaires.

Éther vinylique	Abréviation Structure de l'éther vinylique		Rendement global (%)
Vinyloxy-3- diméthylamino-2,2- diméthylpropane	2MeNEV		51
Vinyloxy-3-chloro-2,2- diméthylpropane	2MeClEV	OCI	54
Vinyloxy-2,2- bis(chlorométhyl)propane	Me2ClEV	C	32
Vinyloxy-3-bromo-2,2- bis(bromométhyle)propane	3BrEV	O Br Br	48
Vinyloxy-4-chlorométhyle- 1-méthylebenzène	ArEV	CI	31
Vinyloxy-2-méthyloxiranne	GcEV		63

a. Caractérisations du vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane (2MeNEV)

En 1976, Cannon et coll.⁶³ ont synthétisé des éthers vinyliques dérivés de la choline par transéthérification du vinyloxyéthane catalysée par l'acétate de mercure puis réalisé une méthylation des composés obtenus (Figure 45-1/). Le vinyloxy-2,2-diméthylaminoéthane et son équivalent quaternisé ont ainsi été préparés avec un rendement global de 24 %. Ce rendement faible s'explique par l'efficacité limitée de l'étape de transéthérification en présence du groupement amine et du doublet non liant de l'atome d'azote. Ce rendement chute même à 4 % dans le cas du 1-diméthylaminopropan-2-ol, nécessitant l'emploi de l'élimination d'Hofmann sur un dérivé du morpholinium pour obtenir l'éther vinylique désiré (Figure 45-2/).

HO
$$R_1$$
 Hg(OAc)₂ R_1 R_1 R_1 R_1 R_2 R_3 R_4 R_5 R_5 R_5 R_6 R_7 R_8 R_8 R_9 $R_$

Figure 45 : Synthèses d'éthers vinyliques dérivés de la choline par : 1/ transéthérification puis méthylation, 2/ élimination d'Hofmann puis méthylation, réalisées par Cannon et coll.⁶³

Des éthers vinyliques de structure similaire présentant diverses amines tertiaires (pyrrolidine⁶⁴, piperidine⁶⁵, azepane⁶⁶) ont également été obtenus par Movsumzade et coll.⁶⁷. Toutefois, à notre connaissance, aucune synthèse d'un éther énolique porteur d'un groupement amine quaternisable et non sensible à la dégradation d'Hofmann n'a été réalisée. Dans cette optique, nous avons synthétisé le vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane, en vue de le quaterniser avant, ou après sa copolymérisation avec le chlorotrifluoroéthylène. Le spectre RMN ¹H dans l'acétone d6 de ce produit est présenté en Figure 46. Les déplacements chimiques sont alignés sur le pic central du quintuplet de l'acétone deutéré positionné à 2,05 ppm et l'intégration est réalisée à partir du signal à 4,16 ppm avec une valeur attribuée de 1 correspondant aux protons éthyléniques.

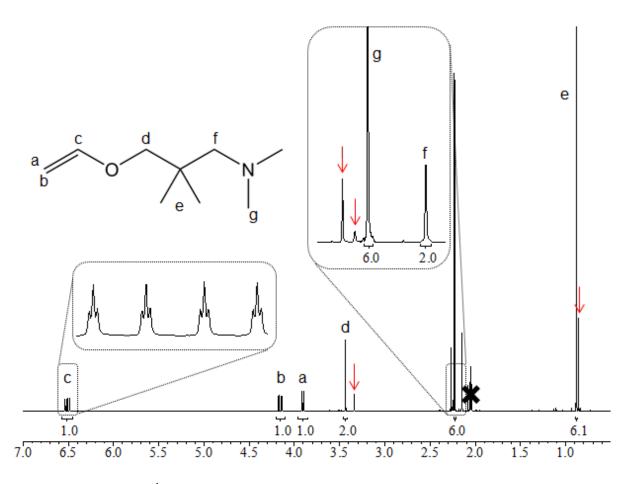


Figure 46 : Spectre RMN ¹H du vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane enregistré dans l'acétone d6. Les signaux indiqués par des flèches rouges correspondent aux traces d'alcool précurseur.

On observe tout d'abord la présence caractéristique des protons de la double liaison carbonecarbone de l'éther vinylique à travers trois signaux à 3,91, 4,16 et 6,51 ppm (respectivement notés a, b et c) intégrant chacun pour un proton et se présentant sous la forme de deux doublets dédoublés pour a et b, et d'un doublet dédoublé de triplets pour c. Le calcul des constantes de couplage permet de confirmer l'attribution de ces signaux. En effet, on note pour le signal a des constantes de 1,77 et 6,82 Hz, valeurs classiques pour des couplages géminal et cis, et pour le signal b des constantes de 1,64 et 14,27 Hz, correspondant à deux protons, géminal et trans. Les dernières constantes, valant 6,82 et 14,27 Hz confirment un proton couplé en cis et trans, mais on note aussi la présence d'une constante de 0,51 Hz. Cette dernière est attribuée à un couplage en ⁴J de c avec les deux protons équivalents d. Celui-ci est confirmé par une analyse RMN 2D ¹H-¹H (Figure 47) qui permet d'observer une corrélation entre le proton vinylique et le groupement -CH₂- adjacent à l'oxygène. On remarque également la présence de deux singulets à 2,15 ppm (signal f) et 3,44 ppm (signal d) correspondant aux protons méthyléniques, respectivement adjacent à l'atome d'azote et d'oxygène. Ce dernier signal, consécutif à la disparition du proton de la fonction alcool, et de son signal initialement situé à 4,60 ppm, confirme la formation de la liaison C-O de l'éther, et donc l'obtention du produit recherché. Cependant, il ne se présente pas sous la forme d'un doublet malgré son couplage en ⁴J avec le proton vinylique c. On note enfin la présence de deux singulets à 0,89 ppm (signal e) et 2,23 ppm (signal g), intégrant chacun pour 6 protons. Le premier représente les protons des deux groupements -CH₃ adjacents au carbone de la chaîne principale, peu déblindés car loin des groupes électroattracteurs forts, et le second représente les protons méthyliques liés à l'azote, ne couplant avec aucun proton mais déblindés par l'hétéroatome. Ces derniers signaux valident la structure de l'éther vinylique et l'absence de réactions parasites ou de modification de la structure du réactif alcool.

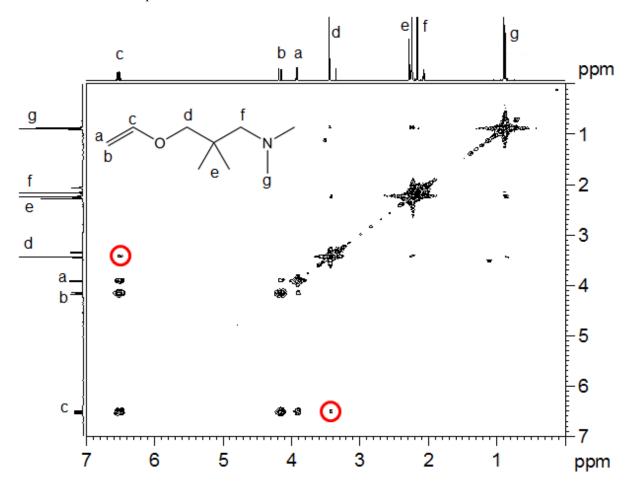


Figure 47 : Spectre RMN 2D ($^{1}\text{H}-^{1}\text{H}$) du vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane enregistré dans l'acétone d6. Les deux signaux entourés en rouge montrent le couplage entre le proton H_c et les protons H_d .

On remarque toutefois la présence de pics faibles, indiqués sur le spectre par des flèches rouges qui sont les signaux de l'alcool précurseur dont une fraction a été distillée avec l'éther vinylique. Pour mesurer la quantité présente, on utilise les signaux des pics méthyliques de la chaîne centrale dont les signaux pour l'alcool et l'éther vinylique sont assez distincts pour être intégrés séparément (Equation (1)). On trouve ainsi que le mélange contient 92 % d'éther vinylique, valeur considérée satisfaisante pour la copolymérisation, pour un rendement global de 51 %.

$$Puret\acute{e}\left(2MeNEV\right) = \frac{\int_{0,87}^{0,90} (CH_3)_{2_{2MeNEV}}}{\int_{0,85}^{0,87} (CH_3)_{2_{2MeNOH}} + \int_{0,87}^{0,90} (CH_3)_{2_{2MeNEV}}} \tag{1}$$

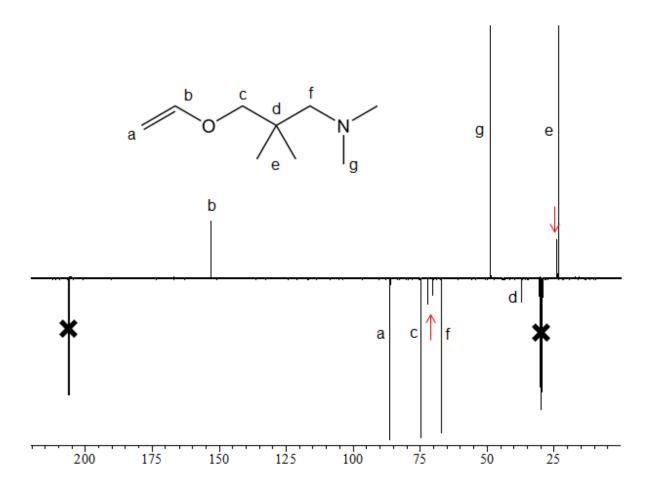


Figure 48 : Spectre RMN 13 C (mode APT) du vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane enregistré dans l'acétone d6.

Le spectre RMN ¹³C (mode APT, « Attached Proton Test ») du vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane, enregistré lui aussi dans l'acétone deutérée est présenté en Figure 48. On note la présence de trois singulets positifs à 23,48, 48,84 et 153,11 ppm correspondant respectivement aux deux -CH₃ adjacents au carbone central (signal *e*), aux deux -CH₃ portés par l'atome d'azote (signal *g*) et au carbone H₂C=CH- de la double liaison (signal *b*). Le second carbone de la double liaison H₂C=CH- présente un pic négatif car il est secondaire (signal *a*), de même que les carbones méthyléniques liés à l'azote (signal *f*) et à l'oxygène (signal *c*). Comme pour le spectre RMN ¹H, on remarque des signaux de faibles intensités (indiqués par des flèches rouges) qui correspondent aux traces d'alcool précurseur.

Enfin le 2MeNEV a été analysé par spectroscopie infrarouge (IR) par réflexion totale atténuée (ATR) et comparé à son alcool précurseur (Figure 49). On peut ainsi observer l'apparition de pics caractéristiques d'un éther vinylique : élongation et déformation des liaisons carbone-hydrogène vinyliques entre 3000 et 3100 cm⁻¹, et à 1316 cm⁻¹, respectivement, élongation de la double liaison C=C vers 1610 cm⁻¹, et élongation asymétrique du groupement H₂C=C-O à 1200 cm^{-1 35}. Les signaux correspondants à l'élongation de la liaison carbone-azote, ainsi qu'aux élongations et déformations des

liaisons C-H des groupements méthyliques et méthyléniques sont effectivement conservés lors de la transéthérification.

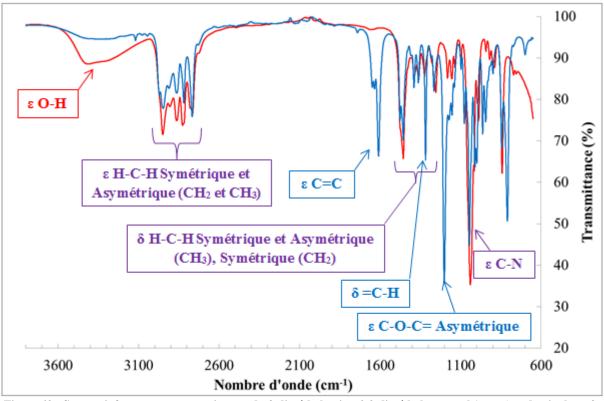


Figure 49 : Spectre infrarouge en transmittance du 3-diméthylamino-2,2-diméthylpropanol (rouge) et du vinyloxy-3-diméthylpropane (bleu).

b. Caractérisations du vinyloxy-3-chloro-2,2-diméthylpropane (2MeClEV)

La fonctionnalisation d'un éther vinylique halogéné par réaction de Finkelstein puis substitution nucléophile par la triméthylamine a été décrite dans la littérature pour des copolymères du chlorotrifluoroéthylène et du vinyloxy-2-chloroéthane⁶⁸. Un brevet de Martinent et coll.⁶⁹ mentionne également la synthèse du vinyloxy-3-chloro-2,2-diméthylpropane et sa copolymérisation avec le chlorotrifluoroéthylène mais les propriétés de ces derniers ne sont pas précisées. Le spectre RMN ¹H de cet éther vinylique est présenté en Figure 50. Le déplacement chimique est aligné sur le pic central du quintuplet de l'acétone deutérée positionné à 2,05 ppm et l'intégration est réalisée à partir du signal à 3,95 ppm avec une valeur attribuée de 1.

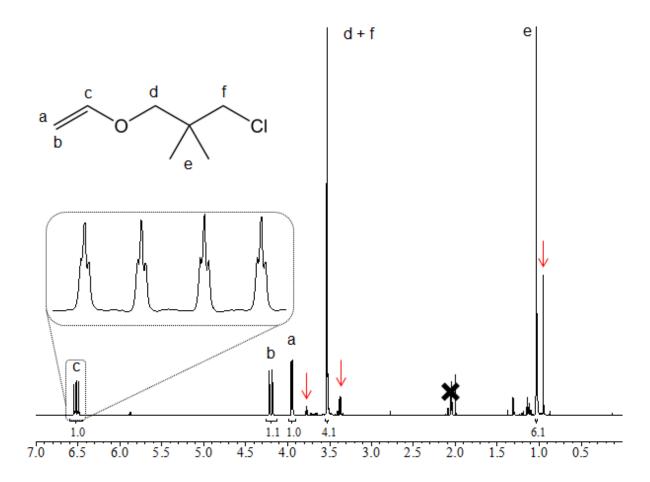


Figure 50 : Spectre RMN ¹H du vinyloxy-3-chloro-2,2-diméthylpropane enregistré dans l'acétone d6.

De la même manière que pour le vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane, les doublets dédoublés situés à 3,95 et 4,20, et le doublet dédoublé de triplets à 6,52 ppm (signaux a, b et c) confirment la présence de la double liaison carbone-carbone de l'éther vinylique et leur attribution se fait par le calcul des constantes de couplage. Alors que pour l'alcool précurseur les protons méthyléniques adjacents aux atomes d'oxygène et de chlore présentaient des signaux séparés (3,36 et 3,51 ppm respectivement), l'effet légèrement plus électroattracteur du groupement éther vinylique par rapport à l'oxygène seul décale les deux signaux l'un vers l'autre, les rendant indiscernables (signal d+f). Comme pour le précédent éther vinylique, on remarque la présence de pics supplémentaires ainsi qu'une intégration de certains signaux supérieure à celle attendue. Ceci s'explique également par la présence de traces d'alcool précurseur, dont certains pics se superposent avec ceux de l'éther vinylique. En utilisant une formule similaire à l'Equation (1) on détermine un pourcentage d'éther vinylique de 89 % dans le mélange final (Equation (2)), pour un rendement global de 54 %.

$$Puret\'e(2MeClEV) = \frac{\int_{1,00}^{1,05} (CH_3)_{22MeClEV}}{\int_{0,93}^{0,96} (CH_3)_{22MeClOH} + \int_{1,00}^{1,05} (CH_3)_{22MeClEV}}$$
(2)

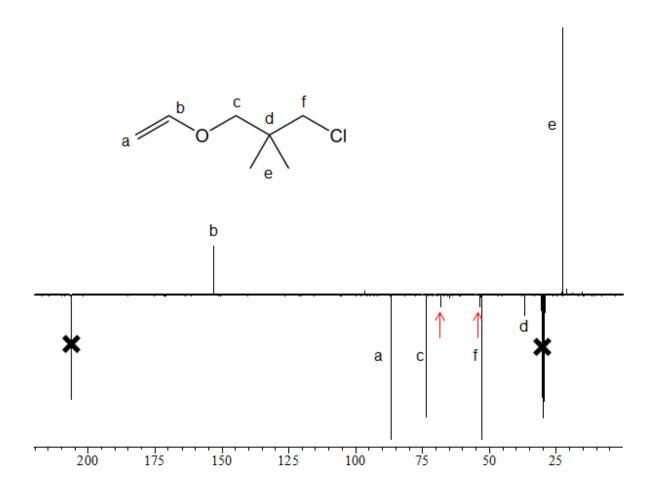


Figure 51 : Spectre RMN ¹³C (APT) du vinyloxy-3-chloro-2,2-diméthylpropane enregistré dans l'acétone d6.

Le spectre RMN 13 C (mode APT, « Attached Proton Test ») du vinyloxy-3-chloro-2,2-diméthylpropane, enregistré dans l'acétone deutérée est donné en Figure 51. De structure similaire au vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane, cet éther vinylique présente un spectre RMN 13 C similaire à ce dernier : deux singulets à 86,73 et 152,94 ppm, correspondant aux carbones de la double liaison C=C (signaux a et b). Le premier est négatif car secondaire, tandis que le second, tertiaire, est positif. De la même façon, les deux carbones méthyléniques (signaux c et f) et le carbone quaternaire (signal d) présentent des signaux négatifs, alors que les carbones méthyliques présentent un signal positif à 22,67 ppm (signal e).

De manière similaire au vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane, le spectre infrarouge du 2MeClEV (Figure 52) montre l'apparition des traces caractéristiques d'un éther vinylique : élongation de la double liaison carbone-carbone (1613 cm⁻¹) et élongation asymétrique du groupement C-O-C= (1197 cm⁻¹). De même, les signaux propres à l'alcool (élongations des liaisons O-H et C-O) disparaissent tandis que les autres pics sont conservés, confirmant la synthèse de l'éther vinylique.

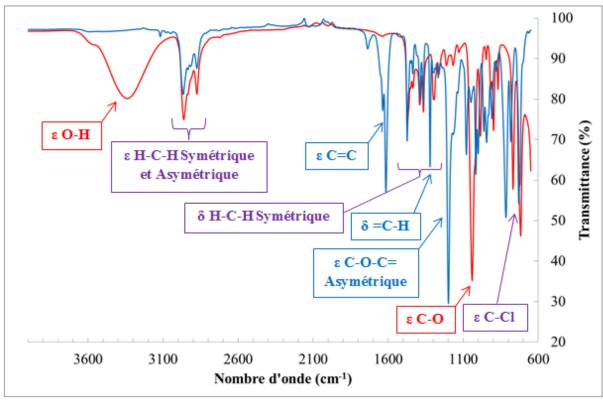


Figure 52 : Spectre infrarouge en transmittance du 3-chloro-2,2-diméthylpropanol (rouge) et du vinyloxy-3-chloro-2,2-diméthylpropane (bleu).

c. Caractérisations du vinyloxy-2-méthyloxiranne (GcEV)

La littérature mentionne deux méthodes principales envisagées pour la synthèse du vinyloxy-2-méthyloxiranne : i/ deux déshydrochlorations successives du 2-chloroéthyloxy-3-chloro-2-hydroxypropane (Figure 53) avec des rendements d'environ 30 %^{70, 71} ou ii/ la transéthérification du glycidol en présence de complexes de métaux de transition comme le cobalt⁶¹, le mercure^{72, 73} ou le palladium⁷⁴. Cette dernière synthèse a été réalisée à partir de vinyloxy-isobutane en utilisant l'acétate de palladium complexé par la 2,2'-bipyridine à 25-35 °C pendant 25 heures pour un rendement de 31 %.

 $Figure~53:~Synth\`ese~du~vinyloxy-2-m\'ethyloxiranne~par~d\'eshydrochlorations~successives~du~2-chloro\'ethyloxy-3-chloro-2-hydroxypropane^{70,~71}.$

Dans le cadre de ce travail, des conditions similaires aux autres synthèses ont été appliquées : utilisation d'un catalyseur acétate de palladium complexé par la 1,10-phénanthroline (1 %mol.), température de 60 °C pendant 65 heures, large excès de vinyloxyéthane. Après réaction, le produit a été purifié par distillation sous pression réduite et caractérisé.

Le spectre RMN ¹H du vinyloxy-2-méthyloxiranne (GcEV) (Figure 54) présente les signaux caractéristiques de la double liaison carbone-carbone d'un éther vinylique : deux doublets dédoublés à 3,99 et 4,22 et un doublet dédoublé de triplets à 6,50 ppm (respectivement notés **a**, **b** et **c**). Ce dernier signal se superpose partiellement au signal d'un des protons du cycle époxyde mais il peut être identifié par ses constantes de couplage ²J_{gem} et ³J_{cis}, de 2,02 et 6,82 Hz, très proches de celles des autres éthers vinyliques synthétisés. La présence d'un carbone asymétrique (marqué d'un astérisque sur la Figure 54) entraîne une non-équivalence des protons méthyléniques adjacents et donc la présence de 2 systèmes ABX. Ainsi, les protons **f** et **f**', et **d** et **d**', présentent un couplage avec le proton **e** mais aussi l'un avec l'autre, donnant lieu à des doublets dédoublés qui peuvent être attribués via leurs constantes de couplages (Figure 55).

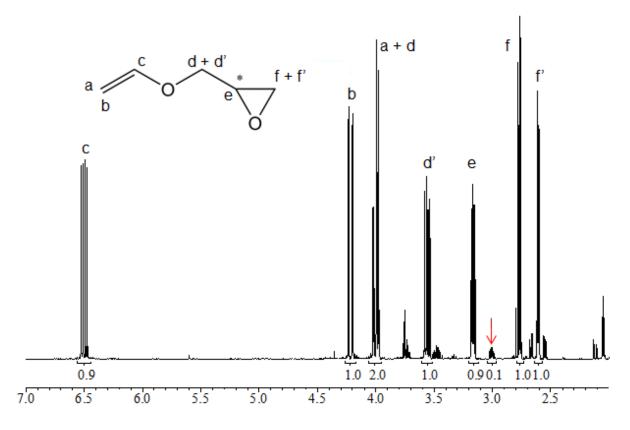


Figure 54 : Spectre RMN ¹H du vinyloxy-2-méthyloxiranne (GcEV) enregistré dans l'acétone d6. La flèche rouge indique le signal du glycidol résiduel utilisé comme référence pour la détermination de la pureté du mélange.

Dans le cas de Hf et Hf', on mesure une constante de couplage ²J de 5,05 ppm, caractéristique de protons géminaux d'un époxyde, et des constantes de couplage ³J de 2,53 et 4,17 Hz, attribuées aux protons *anti* et *syn*, respectivement. On observe ainsi que le proton *anti* est moins déblindé que le

proton syn. Au contraire, dans le cas de H**d** et H**d'**, les constantes de couplages mesurées (${}^2J_{gem} = 11,62 \text{ Hz}$, 3J (3,56 ppm) = 6,32 Hz et 3J (4,01 ppm) = 2,78 Hz) indiquent que le proton anti est cette fois-ci plus déblindé. Enfin, le signal complexe correspondant à H**e** est observé à 3,17 ppm, et la comparaison de son intégrale avec celle de son équivalent dans le glycidol (indiqué par une flèche rouge sur la Figure 54) permet de calculer un taux de pureté de 92 % en éther vinylique pour un rendement de 63 %

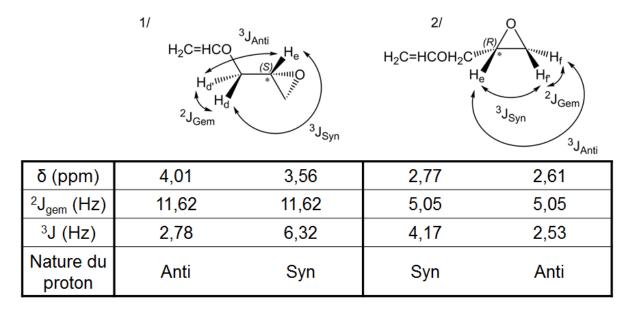


Figure 55 : Schéma et valeurs des constantes de couplages des protons méthyléniques du vinyloxy-2-méthyloxiranne (GcEV), dans une configuration (R) pour les protons d et d' (/1) et (S) pour les protons f et f' (2/).

B. Fonctionnalisation d'éthers vinyliques synthétisés

1. Méthylation du vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane (2MeNEV)

Le vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane obtenu par transéthérification du 3-diméthylamino-2,2-diméthylpropanol présente une fonction amine tertiaire transformable en ammonium par méthylation. Cette réaction est réalisée à température ambiante en présence d'iodométhane (Figure 56) et le produit est purifié par précipitation dans l'éther diéthylique pour un rendement de 96 %. Le spectre RMN ¹H du produit dans l'eau deutérée est présenté en Figure 57.

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ \hline & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ \end{array}$$

Figure 56 : Mécanisme de la méthylation du vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane par l'iodométhane.

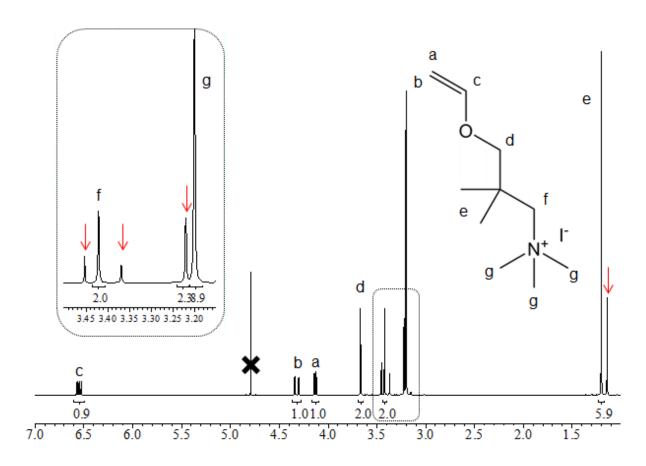


Figure 57 : Spectre RMN ¹H de l'oxyde de vinyle et d'iodure de 2,2-diméthyle-3-triméthylammoniumpropane enregistré dans l'oxyde de deutérium.

On remarque sur le spectre la conservation de tous les pics propres à l'éther vinylique : doublets de doublets à 4,17, 4,36 et 6,58 ppm pour les protons de la double liaison (signaux **a**, **b** et **c**), singulets à 3,45 et 3,70 ppm (**f** et **d**) correspondant respectivement aux protons méthyléniques adjacents à l'azote et à l'oxygène, et enfin singulet à 1,24 ppm (signal **e**) des protons méthyliques liés au carbone. Tous ces signaux présentent des déplacements chimiques plus élevés que pour l'éther vinylique aminé à cause de l'effet électroattracteur accru du groupement ammonium. On remarque enfin l'augmentation de l'intégration du singulet correspondant aux protons méthyliques liés à l'azote (signal **g**) de par l'ajout d'un groupe -CH₃ sur cet atome. Les signaux faibles indiqués sur le spectre par des flèches rouges correspondent à la fraction d'alcool précurseur non séparée de l'éther vinylique. Celui-ci a luimême été méthylé par l'excès d'iodométhane lors de la réaction et présente la même solubilité que le 2MeN⁺EV. Enfin, le spectre RMN ¹³C (Figure A66) confirme l'efficacité de la méthylation : les signaux restent quasiment identiques à ceux du composé aminé, exception faite des carbones adjacents à l'atome d'azote qui se déblindent de 48,8 à 55,4 ppm (CH₃) et de 67,2 à 73,2 ppm (CH₂).

2. Synthèse du vinyloxy-4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one (CCEV) par carbonatation du vinyloxy-2-méthyloxiranne (GcEV)

Une fois le vinyloxy-2-méthyloxiranne synthétisé, il est possible de faire réagir du dioxyde de carbone sur le groupement époxyde de celui-ci pour obtenir un carbonate cyclique. Ce dernier présente

une grande réactivité vis-à-vis des amines primaires⁷⁵ et permet ainsi un greffage aisé de groupements conducteurs d'ions hydroxydes. La carbonatation des époxydes a été particulièrement étudiée par Endo et coll.^{76, 77} qui ont proposé un mécanisme pour cette réaction (Figure 58) et étudié l'influence des sels de métaux alcalins utilisés comme catalyseurs. Bien que la synthèse directe de l'éther vinylique porteur d'une fonction carbonate par transéthérification ait été proposée par Alaaeddine et coll.⁷⁸, toutes les tentatives pour reproduire le protocole de purification n'ont conduit qu'à une très faible quantité de produit contenant des traces d'acétate de palladium, impropre à être utilisé pour une copolymérisation avec le CTFE. Pour pallier ce problème, le vinyloxy-4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one (CCEV) a été synthétisé par carbonatation du vinyloxy-2-méthyloxiranne (GcEV). La réaction est réalisée en autoclave sous pression de CO₂, dans le DMF en présence de bromure de lithium comme catalyseur (5 %mol. par rapport à l'éther vinylique). Après purification par distillation et extraction liquide-liquide, ce dernier a été caractérisé par RMN ¹H (Figure 59).

Figure 58 : Mécanisme de la cyclocarbonatation des époxydes proposé par Kihara et coll. 77 MX représente un sel de métal alcalin (NaI, LiBr, LiCl,...).

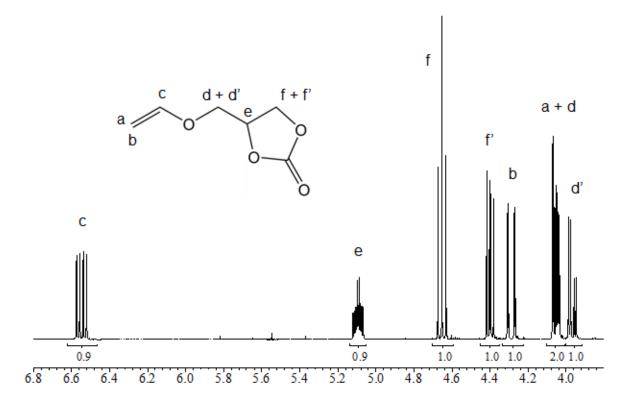
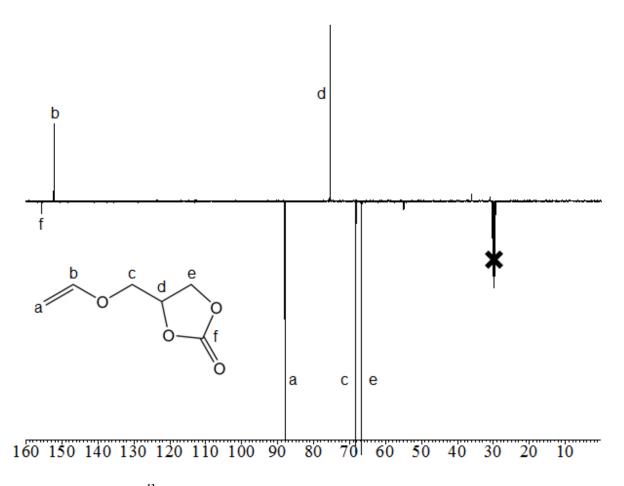


Figure 59: Spectre RMN ¹H du vinyloxy-4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one (CCEV) enregistré dans l'acétone d6.

Le spectre présente des signaux similaires à ceux observés pour le vinyloxy-2-méthyloxiranne du fait de la structure similaire des deux monomères. On remarque d'abord que la liaison vinylique ne subit aucune dégradation lors de la réaction et présente deux doublets dédoublés à 4,29 et 4,65 et un doublet dédoublé de triplets à 6,55 ppm. Le carbone asymétrique (porteur du proton e) engendre des doublets dédoublés pour les protons adjacents f', d et d' qui sont attribués grâce à leurs constantes de couplage ⁷⁹. Toutefois dans le cas de l'un des protons du cycle, noté f, les constantes de couplage ²J_{gem} et ³J_{cis} présentent des valeurs très proches de 8,6 Hz, qui donnent au signal l'apparence d'un triplet. Enfin le proton e couple avec deux groupements -CH₂- (protons non équivalents deux à deux), engendrant un système complexe à 5,1 ppm, similaire à celui observé pour le vinyloxy-2-méthyloxiranne. Aucune trace de précurseur ou de produit secondaire n'est présente, indiquant une conversion totale pour un rendement de 97 %. Le produit a également été caractérisé par RMN ¹³C (Figure 60) : les signaux de l'éther vinylique (a, b et c) restent inchangés par rapport à ceux du précurseur époxydé, tandis que les carbones d et e se déblindent sous l'effet du groupement carbonate. On note enfin l'apparition d'un signal de faible intensité (carbone quaternaire) à 155,5 ppm caractéristique de la double liaison C=O, confirmant la bonne structure de l'éther vinylique.



 $Figure~60: Spectre~RMN~^{13}C~(APT)~du~vinyloxy-4-m\'ethyl-1, 3-dioxolan-2-one~(CCEV)~enregistr\'e~dans~l'ac\'etone~d6.$

IV. Conclusion

Huit éthers vinyliques fonctionnalisables ont été synthétisés avec succès par transéthérification catalysée par le palladium avec des rendements variant de 31 à 63 %. Les paramètres expérimentaux ont été optimisés pour atteindre des taux de conversion dépassant 80 % : réaction menée à 60 °C pendant 65 heures, avec un large excès de vinyloxéthane. L'augmentation de la quantité de catalyseur (de 1 à 2 % molaires par rapport à l'alcool réactif) n'a pas amélioré significativement la conversion. Après purification, les différents éthers vinyliques obtenus ont été caractérisés par spectroscopie RMN ¹H, ¹³C et infrarouge. Leur structure a été confirmée par la présence des signaux caractéristiques des protons vinyliques observés vers 4,0, 4,3 et 6,5 ppm, des carbones vinyliques à 86 et 153 ppm environ, et de l'élongation d'une liaison C=C vers 1600 cm⁻¹. Ces différentes analyses ont montré la conservation des signaux des différents groupements transéthérifiés et donc l'absence de réactions secondaires. Une analyse RMN 2D ¹H-¹H a mis en lumière un couplage lointain (⁴J_{H-H} = 0,5 Hz) entre le proton vinylique en position géminale de l'oxygène et les protons méthyléniques adjacents à ce même atome. On observe ainsi un signal sous forme de doublet dédoublé de triplets. Les analyses RMN ¹H montrent toutefois la présence de traces d'alcool précurseur non éliminé lors de la purification. Les éthers vinyliques synthétisés présentent ainsi une pureté comprise entre 75 et 99 %, jugée satisfaisante pour leur copolymérisation avec le CTFE, présentée dans le chapitre suivant.

V. Partie expérimentale

A. Réactifs

Le 3-(dimethylamino)-2,2-dimethylpropan-1-ol (pureté 97%, [CAS 19059-68-8]), le 3-chloro-2,2-dimethylpropan-1-ol (pureté 98%, [CAS 13401-56-4]), le 2,2-bis(chlorométhyl)propan-1-ol ([CAS 5355-54-4]), le 3-bromo-2,2-bis(bromométhyl)propan-1-ol (pureté 98%, [CAS 1522-92-5]), l'acétate de palladium (pureté 98%, [CAS 3375-31-3]) et l'iodure de méthyle (pureté 99 %, [CAS 74-88-4]) ont été commandés chez abcr. Le 4-(chloromethyl)benzyl alcohol (pureté 99%, [CAS 16473-35-1]), le glycidol (pureté 96%, [CAS 556-52-5]), le vinyloxyéthane (pureté \geq 98,0%, [CAS 109-92-2]) et la 1,10-phénanthroline (pureté \geq 99%, [CAS 66-71-7]) ont été commandés chez Sigma-Aldrich. Le dichlorométhane (pureté \geq 99,9%), l'éther diéthylique (GC, pureté \geq 99,8%) et l'acétonitrile (HPLC, pureté \geq 99,9%) ont été obtenus chez Sigma-Aldrich. L'acétone deutérée (pureté \geq 99,8%) et l'eau deutérée (% D = 99,90 %) pour les caractérisations RMN ont été achetées auprès de Euroiso-top (Grenoble). Tous les réactifs et solvants ont été utilisés sans purification supplémentaire.

B. Synthèse des éthers vinyliques

Toutes les synthèses des éthers vinyliques ont été réalisées par transéthérification du vinyloxyéthane catalysée par l'acétate de palladium. L'acétate de palladium (II) et la 1,10-phénanthroline sont dissous séparément dans 10 ml de dichlorométhane puis mélangés sous agitation

magnétique à température ambiante pendant 15 minutes. L'alcool précurseur, le vinyloxyéthane (en excès par rapport à l'alcool) et le catalyseur (acétate de palladium/1,10-phénanthroline) sont ensuite versés dans un autoclave Parr équipé d'un disque de rupture (3000 psi), d'un manomètre et d'un agitateur magnétique, muni d'une cuve de 100 ou 300 ml. Après ajout de dichlorométhane pour remplir le réacteur aux deux tiers, celui-ci est fermé puis mis à agiter à 60 °C pendant 65 heures. Après refroidissement, le mélange obtenu est passé à l'évaporateur rotatif pour éliminer le vinyloxyéthane en excès, le dichlorométhane et l'éthanol formé au cours de la réaction. De l'éther diéthylique est ajouté pour faire précipiter le catalyseur qui est filtré sur Büchner, puis le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. Le mélange est finalement distillé sous pression réduite pour récupérer l'éther vinylique sous forme d'un liquide transparent.

La synthèse du vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane est donnée ici à titre d'exemple : 0,342 g $(1,52\times10^{-3}$ mol) d'acétate de palladium et 0,412 g $(2,29\times10^{-3}$ mol) de 1,10-phénanthroline sont dissous séparément dans 10 ml de dichlorométhane puis mélangés et laissés à agiter à température ambiante jusqu'à obtenir une solution limpide. 20,0 g (0,152 mol) de 3-(diméthylamino)-2,2-diméthylpropan-1-ol et 263,0 g (2,29 mol) de vinyloxyéthane sont pesés puis ajoutés avec le catalyseur dans la cuve de 300 ml de l'autoclave. Celui-ci est fermé puis mis à agiter à 60° C pendant 48 heures. Après purification complète, 19,4 g d'éther vinylique sont obtenus par distillation sous vide $(T_{6b} = 45 \, {}^{\circ}\text{C}/10 \, \text{mbar})$.

C. Fonctionnalisation des éthers vinyliques synthétisés

1. Méthylation du vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane

L'iodure de méthyle $(9,02~g,~6,36\times10^{-2}~mol)$ est ajouté à une solution de vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane $(5,00~g,~3,18\times10^{-2}~mol)$ dans l'acétonitrile (31,8~ml). Le mélange est agité pendant 12 heures à température ambiante. Un sel blanc est obtenu après précipitation dans l'éther diéthylique ; il est filtré sur Büchner et séché à 60 °C pendant 12 heures.

2. Carbonatation du vinyloxy-2-méthyloxiranne

Le vinyloxy-2-méthyloxiranne ainsi que du bromure de lithium (5 % mol. par rapport au motif de l'éther vinylique) préalablement dissous dans le DMF sont introduits dans un autoclave Parr de 50 ml. Après fermeture et mise sous agitation, le réacteur est placé sous pression de CO₂ (10-15 bar) puis chauffé à 80 °C pendant 16 heures. Une fois la réaction terminée, l'autoclave est refroidi puis dégazé. Le milieu réactionnel est distillé sous pression réduite pour éliminer le DMF. Après ajout de 50 ml de dichlorométhane, le milieu est lavé deux fois avec 20 ml d'eau déionisée. Les phases aqueuses sont lavées avec 50 ml de dichlorométhane, puis les phases organiques réunies sont concentrées à l'évaporateur rotatif pour éliminer les solvants résiduels. Le produit est obtenu sous forme d'un liquide brun.

D. Caractérisations

RMN. La résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H), du carbone (RMN ¹³C) et 2D (RMN ¹H-¹H) a été réalisée sur un appareil Bruker AC 400 en utilisant l'acétone deutérée comme solvant. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

RMN des réactifs.

3-diméthylamino-2,2-diméthylpropan-1-ol: RMN 1 H (Acétone d6) δ (ppm): 0,86 (s, C-C**H**₃, 6H), 2,25 (s, -C**H**₂-N, 2H), 2,26 (s, N-C**H**₃, 6H), 3,34 (s, -C**H**₂-OH, 2H), 4,60 (s (large), -CH₂-O**H**, 1H). RMN 13 C (Acétone d6) δ (ppm): 23,9 (*C*H₃-C, 2C), 37,0 ((CH₃)₂-*C*<, 1C), 48,6 (*C*H₃-N, 2C), 70,1 (*C*H₂-N, 1C), 72,0 (*C*H₂-O, 1C).

3-chloro-2,2-diméthylpropan-1-ol: RMN 1 H (Acétone d6) δ (ppm) : 0,95 (s, -CH₃, 6H), 3,36 (d, -CH₂-OH, 3 J = 5,31 Hz, 2H), 3,51 (s, -CH₂-Cl, 2H), 3,83 (t, -CH₂-OH, 3 J = 5,31 Hz, 1H).

RMN ¹³C (Acétone d6) δ (ppm) : 21,5 (*C*H₃-C, 2C), 37,1 ((CH₃)₂-*C*<, 1C), 52,5 (*C*H₂-Cl, 2C), 67,4 (*C*H₂-O, 1C).

<u>2,2-bis(chlorométhyle)propan-1-ol</u>: RMN 1 H (Acétone d6) δ (ppm): 1,06 (s, -C**H**₃, 3H), 3,52 (d, -C**H**₂-OH, 3 J = 5,31 Hz, 2H), 3,62 (d, -C**H**₂-Cl, 4H), 4,09 (t, -CH₂-O**H**, 3 J = 5,31 Hz, 1H).

<u>3-bromo-2,2-bis(bromométhyle)propan-1-ol</u>: RMN 1 H (Acétone d6) δ (ppm) : 3,59 (s, -C**H**₂-Br, 6H), 3,64 (d, -C**H**₂-OH, 2H), 4,42 (t, -CH₂-O**H**, 1H).

RMN 13 C (Acétone d6) δ (ppm) : 35,4 (-CH₂-Br, 3C), 45,0 (>C<, 1C), 61,3 (-CH₂-OH, 1C).

4-chlorométhyle-1-méthoxybenzène : RMN 1 H (Acétone d6) δ (ppm) : 4,24 (t, -CH₂-OH, 3 J = 5,81 Hz, 1H), 4,63 (d, -CH₂-OH, 3 J = 5,81 Hz, 2H), 4,70 (s, -CH₂-Cl, 2H), 7,40 (dd, **aromatiques**, 4H). Glycidol : RMN 1 H (Acétone d6) δ (ppm) : 2,56 (dd, -CHH-O- époxy, 2 J_{gem} = 5,18 Hz, 3 J_{trans} = 2,65 Hz, 1H), 2,68 (dd, -CHH-O- époxy, 2 J_{gem} = 5,18 Hz, 3 J_{cis} = 4,04 Hz, 1H), 3,02 (m, -CH₂-CH<, 1H), 3,44 (dd, HO-CHH-, 2 J_{gem} = 12,51 Hz, 3 J_{cis} = 5,43 Hz, 1H), 3,74 (dd, HO-CHH-, 2 J_{gem} = 12,51 Hz, 3 J_{trans} = 3,16 Hz, 1H), 4,09 (s large, **H**O-CH₂-, 1H).

RMN 13 C (Acétone d6) δ (ppm) : 44,3 (CH-CH₂-O-, 1C), 52,8 (-CH₂-CH<, 1C), 63,3 (>HC-CH₂-OH, 1C)

<u>Vinyloxyéthane</u>: RMN ¹H (Acétone d6) δ (ppm): 1,22 (t, -CH₂-CH₃, ³J = 7,07 Hz, 3H), 3,73 (q, O-CH₂-CH₃, ³J = 7,07 Hz, 2H), 3,92 (dd, CHH=CH- (E), ²J_{gem} = 1,77 Hz, ³J_{cis} = 6,82 Hz,1H), 4,14 (dd, CHH=CH- (Z), ²J_{gem} = 1,77 Hz, ³J_{trans} = 14,40 Hz, 1H), 6,47 (dd, ³J_{cis} = 6,82 Hz, ³J_{trans} = 14,40 Hz, CH₂=CH₋, 1H).

RMN des produits obtenus.

<u>Vinyloxy-3-diméthylamino-2,2-diméthylpropane</u>: RMN 1 H (Acétone d6) δ (ppm): 0,89 (s, C-C**H**₃, 6H), 2,15 (s, -C**H**₂-N, 2H), 2,23 (s, N-C**H**₃, 6H), 3,44 (s, -C**H**₂-O, 2H), 3,91 (dd, C**H**H-CH= (E), 2 J_{gem} = 1,77 Hz, 3 J_{cis} = 6,82 Hz, 1H), 4,16 (dd, CH**H**-CH= (Z), 2 J_{gem} = 1,64 Hz, 3 J_{trans} = 14,27 Hz, 1H), 6,51 (ddt, CH₂-C**H**=, 3 J_{cis} = 6,82 Hz, 3 J_{trans} = 14,27 Hz, 4 J = 0,51 Hz, 1H).

RMN ¹³C (Acétone d6) δ (ppm) : 23,5 (CH₃-C, 2C), 37,1 ((CH₃)₂-C<, 1C), 48,8 (CH₃-N, 2C), 67,2 (CH₂-N, 1C), 74,7 (CH₂-O, 1C), 86,2 (H₂C=CH, 1C), 153,1 (H₂C=CH, 1C).

<u>Vinyloxy-3-chloro-2,2-diméthylpropane</u>: RMN 1 H (Acétone d6) δ (ppm): 1,03 (s, -C**H**₃, 6H), 3,53 (s, -C**H**₂-O et -C**H**₂-Cl, 4H), 3,95 (dd, C**H**H-CH= (E), 2 J_{gem} = 1,90 Hz, 3 J_{cis} = 6,82 Hz, 1H), 4,20 (dd, CH**H**-CH= (Z), 2 J_{gem} = 1,90 Hz, 3 J_{trans} = 14,27 Hz, 1H), 6,52 (ddt, CH₂-C**H**=, 3 J_{cis} = 6,70 Hz, 3 J_{trans} = 14,27 Hz, 4 J = 0,51 Hz, 1H).

RMN ¹³C (Acétone d6) δ (ppm) : 22,7 (CH₃-C, 2C), 37,0 ((CH₃)₂-C<, 1C), 52,9 (CH₂-Cl, 1C), 73,6 (CH₂-O, 1C), 86,7 (H₂C=CH, 1C), 152,9 (H₂C=CH, 1C).

<u>Vinyloxy-2,2-bis(chlorométhyle)propane</u>: RMN 1 H (Acétone d6) δ (ppm): 1,14 (s, -C**H**₃, 3H), 3,66 (s, -C**H**₂-Cl, 4H), 3,69 (s, -C**H**₂-O, 2H), 4,00 (dd, C**H**H-CH= (E), 2 J_{gem} = 2,02 Hz, 3 J_{cis} = 6,82 Hz, 1H), 4,24 (dd, CH**H**-CH= (Z), 2 J_{gem} = 2,02 Hz, 3 J_{trans} = 14,40 Hz, 1H), 6,53 (ddt, CH₂-C**H**=, 3 J_{cis} = 6,82 Hz, 3 J_{trans} = 14,40 Hz, 4 J = 0,51 Hz, 1H).

<u>Vinyloxy-3-bromo-2,2-bis(bromométhyle)propane</u>: RMN 1 H (Acétone d6) δ (ppm): 3,63 (s, -C**H**₂-Br, 6H), 3,82 (s, -C**H**₂-O, 2H), 4,06 (dd, C**H**H-CH= (E), 2 J_{gem} = 2,15 Hz, 3 J_{cis} = 6,70 Hz, 1H), 4,31 (dd, CH**H**-CH= (Z), 2 J_{gem} = 2,27 Hz, 3 J_{trans} = 14,27 Hz, 1H), 6,55 (ddt, CH₂-C**H**=, 3 J_{cis} = 6,82 Hz, 3 J_{trans} = 14,27 Hz, 4 J = 0,51 Hz, 1H).

RMN ¹³C (Acétone d6) δ (ppm): 35,0 (*C*H₂-Br, 3C), 44,2 (>*C*<, 1C), 67,3 (*C*H₂-O, 1C), 88,0 (H₂*C*=CH, 1C), 152,2 (H₂C=*C*H, 1C).

<u>Vinyloxy-4-chlorométhyle-1-méthylbenzène</u>: RMN 1 H (Acétone d6) δ (ppm): 4,05 (dd, C**H**H-CH= (E), 2 J_{gem} = 1,90 Hz, 3 J_{cis} = 6,82 Hz, 1H), 4,31 (dd, CH**H**-CH= (Z), 2 J_{gem} = 2,02 Hz, 3 J_{trans} = 14,27 Hz, 1H), 4,71 (s, -C**H**₂-Cl, 2H), 4,81 (s, -C**H**₂-O, 2H), 6,59 (ddt, CH₂-C**H**=, 3 J_{cis} = 6,82 Hz, 3 J_{trans} = 14,27 Hz, 4 J = 0,51 Hz, 1H), 7,30-7,50 (dd, **aromatiques**, 4H).

 $\frac{\text{Vinyloxy-2-méthyloxiranne}}{\text{J}_{trans}}: \text{RMN} \ ^{1}\text{H} \ (\text{Acétone d6}) \ \delta \ (\text{ppm}): 2,61 \ (\text{dd, -CHH-O- époxy, } ^{2}J_{gem} = 5,05 \ \text{Hz}, \ ^{3}J_{trans} = 2,53, \ 1\text{H}), \ 2,77 \ (\text{dd, -CHH-O- époxy, } ^{2}J_{gem} = 5,05 \ \text{Hz}, \ ^{3}J_{cis} = 4,17 \ \text{Hz}, \ 1\text{H}), \ 3,17 \ (\text{m, -CH}_{2-CH-CH-V}, 1\text{H}), \ 3,56 \ (\text{dd, -O-CHH-, } ^{2}J_{gem} = 11,62 \ \text{Hz}, \ ^{3}J_{cis} = 6,32 \ \text{Hz}, \ 1\text{H}), \ 3,99 \ (\text{dd, CHH-CH=(E), } ^{2}J_{gem} = 2,02 \ \text{Hz}, \ ^{3}J_{cis} = 6,82 \ \text{Hz}, \ 1\text{H}), \ 4,22 \ (\text{dd, CHH-CH=(Z), } ^{2}J_{gem} = 2,02 \ \text{Hz}, \ ^{3}J_{trans} = 14,27 \ \text{Hz}, \ 1\text{H}), \ 6,50 \ (\text{ddt, CH}_{2-CH-R}, \ ^{3}J_{cis} = 6,82 \ \text{Hz}, \ ^{3}J_{trans} = 14,27 \ \text{Hz}, \ ^{4}J = 0,51 \ \text{Hz}, \ ^{1}H).$

RMN ¹³C (Acétone d6) δ (ppm) : 44,2 (CH-CH₂-O-, 1C), 50,3 (-CH₂-CH<, 1C), 70,1 (>HC-CH₂-O-, 1C), 87,4 (H₂C=CHO-, 1C), 152,6 (>C=CH₂, 1C).

Oxyde de vinyle et d'iodure de 2,2-diméthyle-3-triméthylammonium-propane : RMN 1 H (D₂O) δ (ppm) : 1,20 (s, C-C**H**₃, 6H), 3,20 (s, N⁺-C**H**₃, 9H), 3,42 (s, -C**H**₂-N⁺, 2H), 3,67 (s, -C**H**₂-O, 2H), 4,13 (dd, C**H**H-CH= (E), 2 J_{gem} = 2,27 Hz, 3 J_{cis} = 6,82 Hz, 1H), 4,32 (dd, CH**H**-CH= (Z), 2 J_{gem} = 2,27 Hz, 3 J_{trans} = 14,40 Hz, 1H), 6,55 (dd, CH₂-C**H**=, 3 J_{cis} = 6,82 Hz, 3 J_{trans} = 14,40 Hz, 1H).

RMN 13 C (D₂O) δ (ppm) : 24,6 (CH₃-C, 2C), 36,5 ((CH₃)₂-C<, 1C), 55,4 (CH₃-N⁺, 3C), 73,2 (CH₂-N⁺, 1C), 74,1 (CH₂-O, 1C), 88,0 (H₂C=CH, 1C), 151,3 (H₂C=CH, 1C).

Vinyloxy-4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one: RMN ¹H (Acétone d6) δ (ppm): 3,97 (dd, -C**H**H-OCOO-,

 $^{2}J_{gem} = 11,75 \text{ Hz}, \ ^{3}J_{trans} = 4,17, \ 1\text{H}), \ 4,05 \ (dd, \ \text{-CHH-OCOO-}, \ ^{2}J_{gem} = 11,87 \ \text{Hz}, \ ^{3}J_{trans} = 2,78, \ 1\text{H}), \ 4,06 \ (dd, \ \text{CHH-CH=} \ (E), \ ^{2}J_{gem} = 2,27 \ \text{Hz}, \ ^{3}J_{cis} = 6,82 \ \text{Hz}, \ 1\text{H}), \ 4,29 \ (dd, \ \text{CHH-CH=} \ (Z), \ ^{2}J_{gem} = 2,27 \ \text{Hz}, \ ^{3}J_{trans} = 14,27 \ \text{Hz}, \ 1\text{H}), \ 4,40 \ (dd, \ \text{-O-CHH-Carbonate}, \ ^{2}J_{gem} = 8,46 \ \text{Hz}, \ ^{3}J_{trans} = 5,94 \ \text{Hz}, \ 1\text{H}), \ 4,65 \ (dd, \ \text{-O-CHH-Carbonate}, \ ^{2}J_{gem} = 8,59 \ \text{Hz}, \ ^{3}J_{cis} = 8,59 \ \text{Hz}, \ 1\text{H}), \ 5,09 \ (m, \ \text{-CH}_{2}\text{-CH}\ (3, 1\text{H}), \ 6,55 \ (ddt, \ \text{CH}_{2}\text{-CH}\ (3, 1\text{H}), \ 3,12 \ \text{CH}_{2}\ (3, 1\text{Hz}, 1\text{Hz}), \ 3,12 \ \text{CH}_{2}\ (3, 1\text{Hz}, 1\text{Hz}, 1\text{Hz}, 1\text{Hz}), \ 3,12 \ \text{CH}_{2}\ (3, 1\text{Hz}, 1\text{Hz}, 1\text{Hz}), \ 3,12 \ \text{CH}_{2}\$

RMN 13 C (Acétone d6) δ (ppm) : 66,7 (>HC-CH₂-carbonate, 1C), 68,2 (-O-CH₂-CH<, 1C), 75,5 (-CH₂-CH<, 1C), 88,0 (H₂C=CHO-, 1C), 152,2 (-CH=CH₂, 1C), 206,3 (>C=O, 1C).

FTIR. Les analyses infrarouge à transformée de Fourier ont été réalisées en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) sur un appareil Spectrum 1000 de Perkin-Elmer.

VI. Références

- 1. D. J. Winternheimer, R. E. Shade et C. A. Merlic, *Synthesis*, 2010, **15**, 2497-2511.
- 2. W. G. S. Reyntjens et E. J. Goethals, *Polym. Adv. Technol.*, 2001, **12**, 107-122.
- 3. M. F. Shostakovskii et P. V. Tyupaev, Zh. Obshch. Khim., 1951, 21, 1830-1836.
- 4. C. E. Schildknecht, A. O. Zoss et C. McKinley, J. Ind. Eng. Chem., 1947, 39, 180-186.
- 5. M. F. Shostakovskii et N. A. Gershtein, *Akad. Nauk S.S.S.R.*, *Inst. Org. Khim.*, *Sintezy Org. Soedinenii*, *Sbornik*, 1952, **2**, 35-36.
- 6. A. S. Atavin, A. V. Gusarov et B. A. Trofimov, Zh. Org. Khim., 1967, 3, 280-283.
- 7. Nomenclature UICPA des Composés Organiques, Masson Éditeurs (Paris, France), 1994.
- 8. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Organic Chemistry Division Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds: Recomendations 1993*, Blackwell Scientific Publications (Oxford, U.K.), 1993.
- 9. J.-M. Kim, J. Shin, P. Shum et D. H. Thompson, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2001, **22**, 399-407.
- 10. H. W. J. Mueller, *Vinyl ether polymers*, in *Coatings Technology Handbook (3rd Edition)*, ed. A. A. Tracton, CRC Press LLC, 2006, pp. 47/41-47/43.
- 11. K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon et G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 1668-1698.
- 12. D. M. Jones et N. F. Wood, J. Chem. Soc., 1964, 5400-5403.
- 13. W. Reppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1956, **601**, 84-111.
- 14. D. L. Boger, S. Ichikawa et H. Jiang, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 12169-12173.
- 15. S. J. Rhoads et N. R. Raulins, *Org. React.*, 1975, **22**, 1-252.
- 16. F. E. Ziegler, Chem. Rev., 1988, 88, 1423-1452.
- 17. A. Kanazawa, S. Kanaoka et S. Aoshima, *Chem. Lett.*, 2010, **39**, 1232-1237.
- 18. P. Kohli, A. B. Scranton et G. J. Blanchard, *Macromolecules*, 1998, **31**, 5681-5689.
- 19. B. K. Denizli, H. K. Can, Z. M. O. Rzaev et A. Guner, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **100**, 2455-2463.
- 20. O. Beaune, J. M. Bessiere, B. Boutevin et A. El Bachiri, J. Fluorine Chem., 1995, 73, 27-32.
- 21. W. Reppe et W. Wolff, *Déposé par I. G. Farbenindustrie AG . 1935*, US2017355.
- 22. W. Reppe et W. Wolff, *Déposé par* I. G. Farbenindustrie AG . 1935, US2021869.
- 23. W. J. R. Evans, *Déposé par* Imperial Chemical Industries Ltd. . 1946, US2404700.
- 24. W. J. Croxall, F. J. Glavis et H. T. Neher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2805-2807.
- 25. R. L. Adelman, *Déposé par* E. I. Du Pont de Nemours & Co. . 1951, US2579411.
- 26. R. L. Adelman, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 2678-2682.
- 27. R. L. Adelman, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 1669-1670.
- 28. W. H. Watanabe et L. E. Conlon, *J Am Chem Soc*, 1957, **79**, 2828-2833.
- 29. H. Luessi, *Chimia*, 1966, **20**, 437-438.
- 30. H. Luessi, *Helv. Chim. Acta*, 1966, **49**, 1684-1688.
- 31. H. Luessi, *Helv. Chim. Acta*, 1966, **49**, 1681-1684.
- 32. G. Slinckx et G. Smets, *Tetrahedron*, 1966, **22**, 3163-3171.
- 33. G. Slinckx et G. Smets, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 1395-1403.
- 34. B. Boutevin et B. Youssef, *J. Fluorine Chem.*, 1989, **44**, 395-412.
- 35. B. Boutevin et F. Malek, *Eur Polym J*, 1995, **31**, 1279-1285.
- 36. P. L. Ruddock et P. B. Reese, *J. Chem. Res.*, Synop., 1994, 442-443.
- 37. J. Smidt et R. Sieber, Angew. Chem., 1959, 71, 626.
- 38. J. Smidt, Chem. Ind. (London, U. K.), 1962, 54-61.
- 39. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier et A. Sabel, *Angew. Chem.*, 1962, **74**, 93-102.
- 40. J. Smidt, R. Jira, A. Sabel et J. Sedlmeier, *Déposé par* Consortium für Elektrochemische Industrie G.m.b.H., 1965, DE1191362.
- 41. J. Smidt et A. Sabel, *Déposé par* Consortium für Elektrochemische Industrie G.m.b.H., 1962, DE1127888.

- 42. J. Smidt et R. Jira, *Déposé par* Consortium für Elektrochemische Industrie G.m.b.H., 1968, DE1418740A.
- 43. J. Smidt et A. Sabel, *Déposé par* Consortium für Elektrochemische Industrie G.m.b.H., 1968, DE1277246.
- 44. K. Takagi et T. Motohashi, *Déposé par* Sumitomo Chemical Co., Ltd., 1974, JP49043909A.
- 45. K. Takagi et T. Motohashi, *Déposé par* Sumitomo Chemical Co., Ltd., 1974, JP49043910A.
- 46. K. Takagi et T. Motohashi, *Déposé par* Sumitomo Chemical Co., Ltd., 1974, JP49043911A.
- 47. J. E. McKeon, P. Fitton et A. A. Griswold, *Tetrahedron*, 1972, **28**, 227-232.
- 48. J. E. McKeon et P. Fitton, *Tetrahedron*, 1972, **28**, 233-238.
- 49. B. Boutevin, F. Cersosimo, B. Youssef et P. Kappler, J. Fluorine Chem., 1991, 52, 403-418.
- 50. P. M. Weintraub et C.-H. R. King, *J Org Chem*, 1997, **62**, 1560-1562.
- 51. S. Handerson et M. Schlaf, *Org Lett*, 2002, **4**, 407-409.
- 52. M. Bosch et M. Schlaf, *J Org Chem*, 2003, **68**, 5225-5227.
- 53. C. M. Andersson et A. Hallberg, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 235-239.
- 54. M. W. Peczuh et N. L. Snyder, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 4057-4061.
- 55. L. Pichavant, C. Guillermain et X. Coqueret, *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 2415-2421.
- 56. A. Sabel, J. Smidt, R. Jira et H. Prigge, *Chem. Ber.*, 1969, **102**, 2939-2950.
- 57. C. M. Dumlao, J. W. Francis et P. M. Henry, *Organometallics*, 1991, **10**, 1400-1405.
- 58. Y. Okimoto, S. Sakaguchi et Y. Ishii, *J Am Chem Soc*, 2002, **124**, 1590-1591.
- 59. T. Hirabayashi, S. Sakaguchi et Y. Ishii, *Org. Synth.*, 2005, **82**, 55-58.
- 60. A. Nakamura et M. Tokunaga, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 3729-3732.
- 61. Y. Sumita et M. Kitajima, *Déposé par* Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., Japan . 2001, JP2001097911A.
- 62. I. Takahashi et Y. Onchi, *Déposé par* Daicel Chemical Industries, Ltd., Japan . 2005, JP2005023049A.
- 63. J. G. Cannon, A. Gangjee, J. P. Long et A. J. Allen, J. Med. Chem., 1976, 19, 934-937.
- 64. M. M. Movsumzade, P. A. Gurbanov, M. A. Seidov et G. K. Khodzhaev, *Azerb. Khim. Zh.*, 1979, 64-70.
- 65. M. M. Movsumzade, P. A. Gurbanov, M. A. Seidov et G. K. Khodzhoev, *Dokl. Akad. Nauk Az. SSR*, 1979, **35**, 60-66.
- 66. M. M. Movsumzade, P. A. Gurbanov et A. M. Azizov, Azerb. Khim. Zh., 1982, 30-34.
- 67. M. M. Movsumzade, P. A. Gurbapov, I. P. Metaksa, S. M. Movsumzade et A. M. Azidov, *Sintez i Prevrashch. Geteroatomsoderzh. Organ. Soedin., Baku*, 1981, 62-67.
- 68. D. Valade, F. Boschet et B. Ameduri, *Macromolecules*, 2009, 42, 7689-7700.
- 69. A. Martinent, A. Alaaeddine, B. Ameduri et P. Capron, *Déposé par* Commissariat A l'energie Atomique et aux Energies Alternatives, Fr.; Centre National de la Recherche Scientifique; Ecole Nationale Superieure de Chimie de Montpellier . 2011, US0190404A1.
- 70. G. Kojima, M. Tamura, T. Hayashi et M. Hisasue, *Déposé par* Asahi Glass Co., Ltd., Japan, 1981, JP56026886A.
- 71. T. Tachibana, T. Aihara et A. Yamaguchi, *Déposé par* Seimi Chem Kk, Japan . 1994, JP06056811A.
- 72. V. S. Sukhinin, D. V. Shevtsov et E. D. Vasil'eva, *Déposé par* Perm Polytechnic Institute . 1972, SU351844.
- 73. B. Boutevin, F. Cersosimo et B. Youssef, *Macromolecules*, 1992, **25**, 2842-2846.
- 74. T. Tachibana et T. Aihara, *Déposé par* Seimi Chemical Co., Ltd., Japan., 1989, JP01272577A.
- 75. D. C. Webster, *Prog. Org. Coat.*, 2003, **47**, 77-86.
- 76. N. Kihara, N. Hara et T. Endo, J. Org. Chem., 1993, **58**, 6198-6202.
- 77. N. Kihara, Y. Nakawaki et T. Endo, J. Org. Chem., 1995, **60**, 473-475.
- 78. A. Alaaeddine, F. Boschet, B. Ameduri et B. Boutevin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2012, **50**, 3303-3312.
- 79. V. Besse, R. Auvergne, S. Carlotti, G. Boutevin, B. Otazaghine, S. Caillol, J.-P. Pascault et B. Boutevin, *React. Funct. Polym.*, 2013, **73**, 588-594.

VII. Annexes

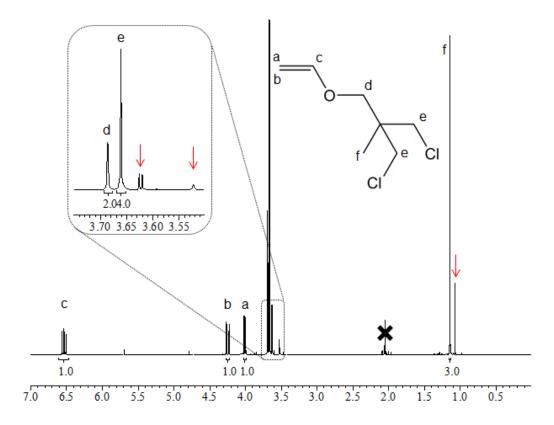


Figure A61 : Spectre RMN ¹H du vinyloxy-2,2-bis(chlorométhyl)propane (Me2ClEV) enregistré dans l'acétone d6.

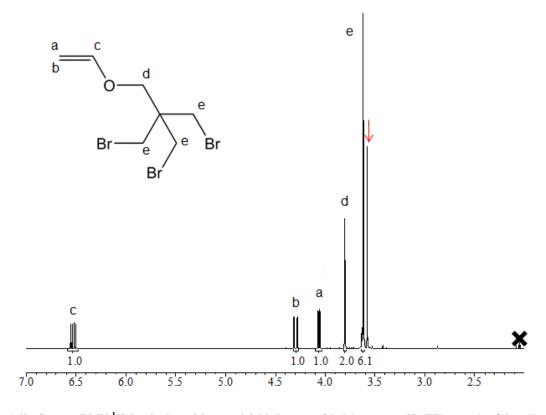


Figure A62 : Spectre RMN ¹H du vinyloxy-3-bromo-2,2-bis(bromométhyle)propane (3BrEV) enregistré dans l'acétone d6.

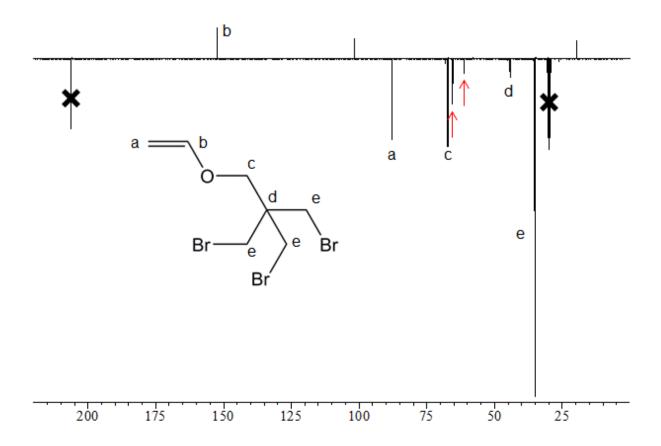


Figure A63 : Spectre RMN ¹³C du vinyloxy-3-bromo-2,2-bis(bromométhyle)propane (3BrEV) enregistré dans l'acétone d6.

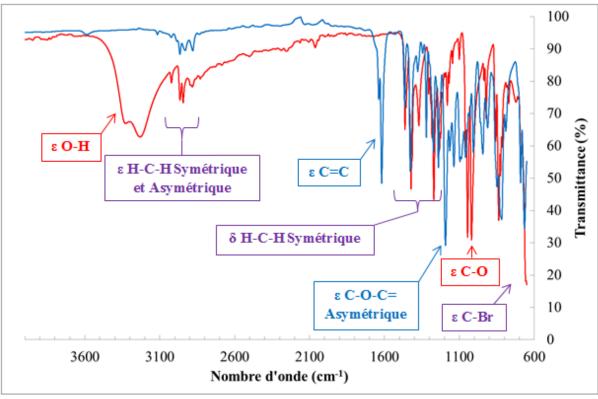


Figure A64 : Spectre infrarouge en transmittance du 3-bromo-2,2-bis(bromométhyle)propane (noir) et du vinyloxy-3-bromo-2,2-bis(bromométhyle)propane (3BrEV) (bleu).

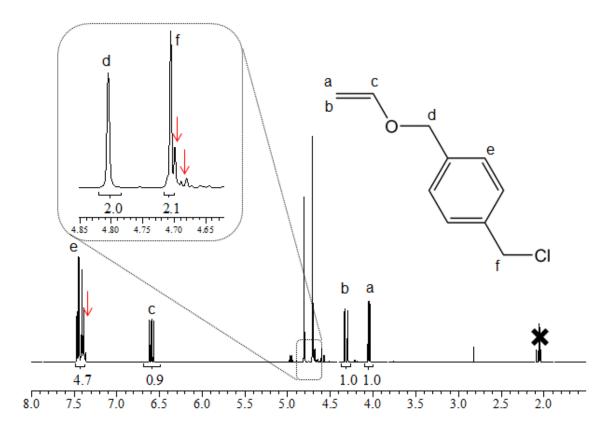
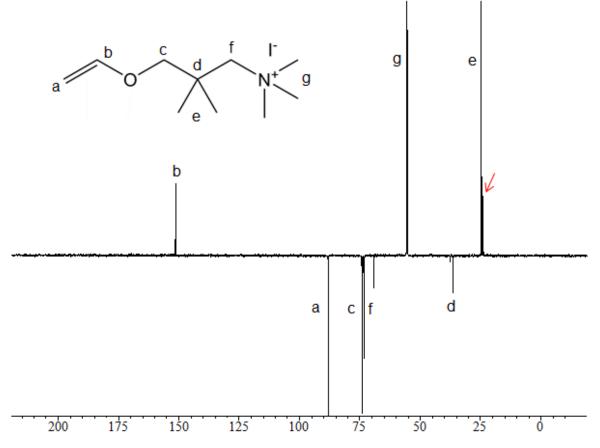
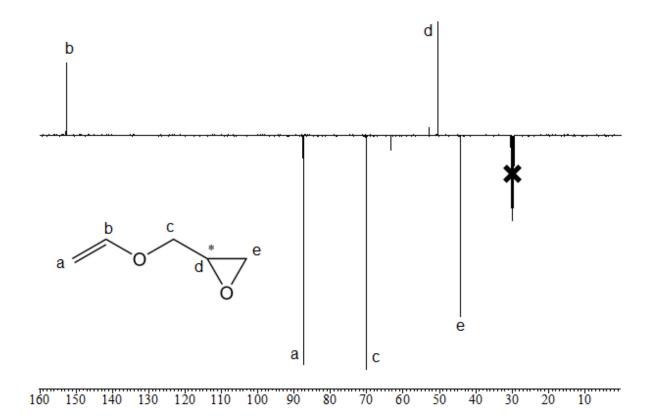


Figure A65 : Spectre RMN ¹H du vinyloxy-4-chlorométhyle-1-méthylebenzène (ArEV) enregistré dans l'acétone d6.



 $\label{eq:Figure A66:Spectre RMN 13C (APT) de l'oxyde de vinyle et d'iodure de 2,2-diméthyle-3-triméthylammonium-propane enregistré dans l'oxyde de deutérium.}$



 $Figure\ A67: Spectre\ RMN\ ^{13}C\ (APT)\ du\ vinyloxy-2-méthyloxiranne\ (GcEV)\ enregistr\'e\ dans\ l'ac\'etone\ d6.$

Chapitre III : Synthèse, fonctionnalisation et caractérisation de copolymères poly(chlorotrifluoroéthylène-*alt*-éther vinylique) (poly(CTFE-*alt*-EV))

I. Introduction

A. Réactivité des monomères

La copolymérisation, c'est-à-dire la combinaison de différents comonomères, permet l'obtention de matériaux originaux en cumulant les propriétés des unités précurseurs. De plus, les variations de composition et les nombreuses architectures macromoléculaires envisageables (copolymères statistiques, alternés, à blocs, greffés et en peignes, en étoile, hyperbranchés,...) multiplient la gamme de copolymères disponibles et leurs propriétés. Nous nous intéresserons dans ce chapitre aux copolymères alternés, en particulier ceux du chlorotrifluoroéthylène (CTFE).

Figure 68 : Équations de propagation possibles lors de la copolymérisation de deux monomères A et B.

La composition d'un copolymère dépend de la compétition entre les quatre réactions de propagation des deux comonomères (ici notés A et B) (voir Figure 68). Lorsque les monomères réagissent préférentiellement avec eux-mêmes, on observe une croissance par homopolymérisation. Au contraire, lorsque les monomères n'homopolymérisent pas ou peu, un phénomène de "cross propagation" se produit, conduisant généralement à la formation de copolymères alternés. Les études de Mayo et Lewis¹ montrent que la vitesse d'addition dépend principalement de la nature du radical et non de la chaîne qui le porte. Ainsi, on peut définir deux rapports de réactivité déterminants (Équation 1) qui représentent la propension d'un centre actif à réagir sur un monomère de son type plutôt que celui de l'autre type. Dans le cas idéal d'une copolymérisation alternée, r_A et r_B sont faibles car les constantes de vitesse k_{AA} et k_{BB} sont largement inférieures respectivement à k_{AB} et k_{BA} , et le produit $(r_A \times r_B)$ doit tendre vers zéro. Ce phénomène peut s'observer par exemple lors de la copolymérisation de monomères accepteurs et donneurs d'électrons qui préfèrent réagir avec le monomère de comportement opposé.

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad et \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \tag{1}$$

Depuis les premières études portant sur la copolymérisation, deux facteurs majeurs influençant la réactivité des monomères se sont dégagés : la stabilisation par résonance du radical formé et la polarité du monomère². Alfrey et Price^{3, 4} ont ainsi tenté de quantifier ces phénomènes dans un modèle semi-empirique noté « *Q*, *e scheme* ». Q y représente le degré de conjugaison de la double liaison réactive du

monomère avec son ou ses substituants, et e le caractère électroattracteur ou électrodonneur de la liaison vinylique sous l'effet de ces mêmes substituants. Ainsi, un e positif caractérisera un monomère accepteur d'électrons, tandis qu'un e négatif correspondra à un monomère donneur. Avec ce modèle, l'alternance sera d'autant plus importante que les deux valeurs de Q seront proches et celles de e élevées et de signes opposés. Mais ce critère n'est pas absolu : l'éthylène copolymérise de manière alternée avec le CTFE ($e_E \approx 0.05$ et $e_{CTFE} \approx 1.56$)^{5, 6} mais le fluorure de vinylidène (VDF) n'alterne pas avec l'acétate de vinyle (VAc) malgré leurs valeurs de e éloignées ($e_{VDF} \approx 0.50$ et $e_{VAc} \approx -0.22$)⁵ (voir Tableau 4).

		_	-	-			
Monomère	0	0	Réf.	Monomère	0	0	Réf.
accepteur	Q	e	Kei.	donneur	Q	e	Kei.
				Acétate de	0,026	-0,88	[2 4 10]
Fluorure de	0,008-	0,40-	[3, 4, 10]	vinyle	0,020	-0,00	[3, 4, 10]
vinylidène	0,036	1,20	[3, 4, 10]		0.010	1.00	[2, 4, 10]
				Vinyloxyéthane	0,018	-1,80	[3, 4, 10]
Chlorotrifluoro-	0,020-	1,48-	[3, 4, 10,	, v my loxy culture	0,032	-1,17	[2]
-éthylène	0,031	1,84	11]		0,038	-1,50	[3, 4, 10]
				Vinyloxybutane			
Tétrafluoro-	0,031-	1,22-	[3, 4, 10]		0,087	-1,20	[2]
-éthylène	0,049	1,84	[3, 4, 10]	Vinyloxy-2-	0,019	-1,64	[3, 4, 10]
				chloroéthane	0,017	-1,58	[2]

Tableau 4 : Valeurs de Q et e pour différents monomères accepteurs et donneurs. ²⁻¹⁰

B. Mécanismes de la copolymérisation alternée

De nombreux travaux ont porté sur les mécanismes de la copolymérisation alternée, et différentes théories peuvent en être dégagées pour expliquer ce phénomène ¹²⁻¹⁴. Le premier modèle, décrit simultanément par Alfrey et Goldfinger¹⁵, Mayo et Lewis¹ et Wall¹⁶, considère que les monomères sont « libres » et s'additionnent l'un après l'autre sur la chaîne en croissance, selon une réactivité dépendant de la dernière unité monomère (voie (1) Figure 69). Ce modèle a ensuite été élargi en tenant compte de l'avant-dernière unité^{17, 18}. Pour Walling et coll.¹⁹ au contraire, un complexe se forme entre les monomères réactifs et le macro-radical en croissance (modèle « radical-complex ») du fait de leurs interactions électrostatiques accepteur-donneur, influençant les réactivités et la vitesse de propagation du système. Enfin, de nombreux auteurs ont considéré la formation de complexes à transfert de charge (CTC) entre monomères de caractères opposés, dont la réactivité supérieure aux monomères libres les pousse à s'additionner comme une unité sur la chaîne en croissance²⁰⁻²⁸ (voie (2) Figure 69). Toutefois, Tsuchida et Tomono²⁹ suggèrent que, dans certains cas, ce complexe peut se

séparer lors de l'addition, amenant à l'insertion d'un seul des deux monomères sur le macroradical. Enfin pour Shirota et al.³⁰, les deux mécanismes de propagation par CTC et monomères libres agissent parfois simultanément selon le système étudié.

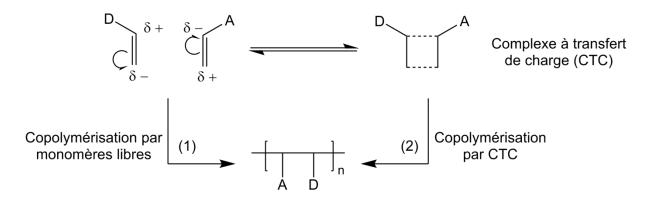


Figure 69 : Schéma de deux des mécanismes de copolymérisation alternée. A représente un groupe électroattracteur, D un groupe électrondonneur.

C. Homo- et copolymérisation des éthers vinyliques (EV)

L'homopolymérisation cationique des éthers vinyliques a connu un développement important au cours des années 1980³¹⁻³³ avec l'introduction de nouvelles méthodes de contrôle : i) HI/I₂ pour Miyamoto et coll.³⁴ (Figure 70-1/), ii) des systèmes nucléophiles comme le couple acide triflique/tétrahydrothiophène développé par Cho et coll. 35 (Figure 70-2/). En réduisant la réactivité des ions carbéniums terminaux, ils ont permis l'obtention de chaînes de hautes masses molaires présentant des indices de polymolécularité très faibles. L'introduction de groupes fonctionnels en bout de chaîne a également ouvert la route vers de nombreux copolymères à blocs bien définis, pouvant être amphiphiles ou répondant aux stimuli, du fait de la large gamme de monomères et de fonctionnalisations disponibles^{31, 36}. Les éthers vinyliques ont souvent été considérés comme non homopolymérisables par voie radicalaire^{2, 31, 37}. Cette affirmation a toutefois été contredite par les travaux de l'équipe de Matsumoto et coll. 38, 39 qui a obtenu des oligomères du vinyloxybutane, avec un degré de polymérisation compris entre 40 et 47³⁹. Les masses molaires restent malgré tout faibles à cause des réactions de transfert possibles selon la nature du groupement porté par l'éther vinylique : i) scission en position β du radical en croissance avec formation d'une fonction aldéhyde en bout de chaîne (Figure 71-1/), ii) arrachement d'un hydrogène intramoléculaire (« backbiting ») et formation d'une cétone (Figure 71-2/).

$$1/$$

$$O-R$$

$$+ HI$$

$$O-R$$

$$0-R$$

Figure 70 : Mécanisme d'homopolymérisation cationique des éthers vinyliques avec un système HI-I $_2$ $(1/)^{32}$, et un système acide triflique/tétrahydrothiophène $(2/)^{31}$.

Les recherches de Sato et coll. 40-42 ont porté sur l'homopolymérisation radicalaire du vinyloxy-2(N,N-diméthyldithiocarbamoyl)éthane, du vinyloxy(3,3-bis(éthoxycarbonyl))propane et du vinyloxy(3-cyano-3-éthoxycarbonyl)propane. Ils ont obtenu des masses molaires respectivement de 1200 à 1900 g/mol (indice de polymolécularité (I_P) de 1,3 à 1,7)⁴¹, de 6700 à 10700 g/mol (I_P de 1,4 à 1,6)⁴⁰, et de 7000 à 10000 g/mol (I_P de 1,4 à 1,6)⁴² pour ces trois monomères. Les auteurs ont constaté que ces éthers vinyliques réagissaient selon deux mécanismes distincts : i) la polymérisation par addition « classique » (15 à 40 % pour le vinyloxy(3,3-bis(éthoxycarbonyl))propane), et ii) la polymérisation par addition-abstraction (60 à 85 % pour ce même monomère). Cette dernière est illustrée pour le vinyloxy(3-cyano-3-éthoxycarbonyl)propane sur la Figure 72. Dans un premier temps, un amorceur (A·) vient réagir sur la double liaison vinylique ; mais au lieu d'adopter le même comportement, le radical CH· vient échanger un proton labile porté par le monomère. Cette abstraction intramoléculaire forme un nouveau radical tertiaire qui va à son tour réagir sur une double liaison carbone-carbone selon une nouvelle propagation. Une réaction de transfert par abstraction intermoléculaire peut également se produire formant une petite proportion de chaînes polymères porteuses d'une liaison vinylique terminale.

Figure 71 : Réactions de transfert observables lors de l'homopolymérisation radicalaire d'un éther vinylique. R est un groupement alkyle, aromatique,...³⁹

 $Figure~72: M\'{e}canisme~de~polym\'{e}risation~par~addition-abstraction~du~vinyloxy(3-cyano-3-\'{e}thoxycarbonyl) propane~propos\'{e}~par~Sato~et~coll. \\^{42}$

Ces derniers travaux restent malgré tout marginaux au regard de ceux portant sur la copolymérisation des éthers vinyliques^{28, 43}, en particulier avec des monomères accepteurs d'électrons comme l'anhydride maléique⁴⁴⁻⁴⁷, les maléimides⁴⁸ et les monomères fluorés^{6, 37, 49}.

D. Copolymérisation alternée du chlorotrifluoroéthylène (CTFE)

Parmi les fluoropolymères, le poly(chlorotrifluoroéthylène), PCTFE, présente un grand intérêt du fait de ses excellentes propriétés filmogènes, de barrière aux gaz ou encore d'inertie chimique. Polymérisé pour la première fois en 1934 par Schlöffer et Scherer⁵⁰, il a été progressivement utilisé pour de nombreuses applications dans des domaines de pointe : la chimie du pétrole (valves, joints d'étanchéité,...), les emballages médicaux, les fibres optiques, le traitement des textiles et les

revêtements^{6, 51-53}. Toutefois, le PCTFE présente trois inconvénients majeurs : i) un point de fusion (214-220 °C) élevé, ii) une réticulation difficile, et iii) une très faible solubilité des les solvants organiques usuels (le PCTFE est soluble dans le 2,5-dichlorotrifluorobenzyle à 150 °C^{54, 55}). Pour surmonter ces difficultés, la copolymérisation du CTFE a été envisagée avec un large spectre de comonomères visant à réduire son haut taux de cristallinité. Depuis les premiers travaux de Thomas et O'Shaughnessy⁵⁶ en 1953, le CTFE a été copolymérisé avec de l'éthylène^{57, 58}, des monomères allyliques comme le chlorure de diallyldiméthylammonium (DADMAC)⁵⁹, du triéthoxyvinylsilane⁶⁰, du chlorure de vinylidène⁶¹ ou du styrène⁵⁶, entre autres. Du fait de la faible réactivité du CTFE, les copolymères ne contiennent jamais un pourcentage de CTFE supérieur à 50 %mol. et la plupart présentent une structure statistique⁶. Toutefois, certains comonomères permettent d'obtenir une alternance quasi-parfaite : les oléfines (éthylène, propylène, isobutylène,...)⁵⁶ et les éthers vinyliques³⁷.

En 1971, Tabata et DuPlessis⁶² ont réalisé la première copolymérisation du CTFE avec un éther vinylique, le vinyloxyéthane, en phase liquide à 20 et -78 °C, démontrant l'alternance de ces deux monomères, ce que soutiennent leurs valeurs de Q, e, et de rapport réactivité (Tableau 4). Ces travaux ont ouvert la voie à une large série de matériaux développés et commercialisés par la compagnie Asahi Glass Co. Ltd. sous le nom de Lumiflon® et utilisés dans le domaine des peintures et vernis^{37, 63-72}. Ces copolymères se basent sur l'alternance du CTFE (et/ou du TFE) avec des éthers vinyliques porteurs de groupements apportant diverses propriétés complémentaires : solubilité, adhésion, hydrophilie, possibilité de réticuler,... L'intérêt de ces copolymères réside donc dans leur squelette fluoré qui apporte les stabilités thermique et chimique, ainsi que l'hydrophobie, mais aussi dans les groupements éthers vinyliques, qui permettent non seulement de faire chuter la cristallinité, offrant ainsi la solubilité dans les solvants organiques, mais aussi une possible fonctionnalisation tout le long de la chaîne principale.

Le mécanisme de ces copolymérisations a été particulièrement étudié par Boutevin et coll. ^{11, 73, 74} De nombreux auteurs penchent pour un mécanisme par CTC, déjà mis en évidence par Kokubo et coll. ⁹ lors de la copolymérisation d'éthers vinyliques avec l'anhydride maléique, celui-ci menant à des enchaînements tête-tête (Figure 73-1/). Boutevin et coll. ¹¹ ont démontré l'existence d'un CTC CTFE-EV dont la constante de formation s'avère très élevée, montrant que la majeure partie des monomères se trouve sous forme de complexe. Toutefois, la cotélomérisation radicalaire du CTFE avec le vinyloxy-2-acétoxyéthane ⁷³ a montré des enchaînements tête-queue suggérant un rôle de « réservoir » des CTC, et une propagation par monomères libres (Figure 73-2/).

Figure 73 : Mécanismes de copolymérisation du CTFE avec les EV, par propagation du complexe de transfert de charges (1/), par propagation de monomères libres $(2/)^6$.

E. Copolymères poly(CTFE-alt-EV) pour l'énergie

En plus de leurs nombreuses applications de le domaine des revêtements, les copolymères poly(chlorotrifluoroéthylène-alt-éther vinylique) ont été utilisés plus récemment dans le domaine de la production d'énergie, plus particulièrement pour les piles à combustible 75-77, les batteries lithium-ion 78 et les matériaux photovoltaïques⁷⁹, du fait de leurs bonnes propriétés filmogènes. Deux stratégies peuvent être adoptées pour obtenir des copolymères fonctionnels : i/ la fonctionnalisation des monomères puis leur copolymérisation avec le CTFE, ou ii/ la post-fonctionnalisation des copolymères. Ainsi, des matériaux contenant des groupements azole^{75, 80} et acide phosphonique⁸¹ pour membranes de piles à combustible échangeuse de protons (PEMFCs) ont été obtenus par postfonctionnalisation de copolymères du CTFE et du vinyloxy-2-chloroéthane (CEVE). De la même façon, Valade et coll.⁷⁷ ont réalisé des liants d'électrode porteurs d'ammoniums quaternaires par substitutions nucléophiles successives. Ces derniers présentent toutefois le défaut d'être sensibles à la dégradation d'Hofmann⁸² du fait de la présence d'un atome d'hydrogène en position β des groupements ammonium. Pour pallier ce problème, les auteurs ont réalisés le greffage de chaines poly(styrène) par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) sur le chlore des unités CTFE du poly(CTFE-alt-CEVE) (méthode « grafting from »)83. Les greffons PS ont ensuite été transformés en ammonium quaternaires par chlorométhylation et quaternisation. A l'exception d'un brevet de Martinent et coll.⁸⁴ mentionnant le vinyloxy-3-chloro-2,2-diméthylpropane et son équivalent quaternisé par la triéthylamine comme comonomères du CTFE pour membranes de SAFC, aucun autre travail n'a, à notre connaissance, considéré d'autres copolymères linéaires de type poly(CTFE-alt-EV).

Ce chapitre s'intéresse donc à la copolymérisation radicalaire du CTFE avec différents éthers vinyliques originaux et leur fonctionnalisation en vue d'obtenir des chaines porteuses de groupements ammoniums non sensibles à la dégradation d'Hofmann. Le CEVE, qui a déjà été utilisé pour conduire à des copolymères alternés avec le CTFE^{76, 77, 79, 80}, servira de référence puis sera ensuite fonctionnalisé par substitution nucléophile et chimie « click » pour introduire des groupements ammonium de

manière originale. Tout au long des différentes étapes, les propriétés des matériaux polymères obtenus seront caractérisées par des techniques variées.

II. Synthèse et caractérisations des copolymères poly(CTFE-alt-EV)

A. Copolymérisation radicalaire du CTFE avec les éthers vinyliques

1. Conditions expérimentales des copolymérisations

Le CTFE étant gazeux, les copolymérisations (Figure 74) ont été réalisées dans un autoclave Parr de 100 ml équipé d'un disque de rupture (3000 psi), d'un manomètre et d'un agitateur mécanique. Les réactions sont menées en présence de K_2CO_3 (3 %mol. par rapport à l'éther vinylique) pour éviter toute formation d'acétals non réactifs. Le CTFE est toujours introduit en excès de manière à consommer tout l'éther vinylique, le rendement est calculé par le rapport de la masse de produit obtenu par la masse de monomères introduite. Un copolymère contenant le vinyloxy-2-chloroéthane a été utilisé comme référence pour les matériaux obtenus à partir des éthers vinyliques synthétisés au Chapitre II. Les différents paramètres de polymérisation sont réunis dans le Tableau 5.

F CI
$$+$$
 O—R $\xrightarrow{TBPPI, K_2CO_3}$ \xrightarrow{F} \xrightarrow{F} \xrightarrow{R}

$$\begin{split} & \mathsf{R} = \mathsf{-CH_2\text{-}CH_2\text{-}CI} \; (\mathsf{CEVE}) \; ; \; \mathsf{-CH_2\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}N(CH_3)_2} \; (\mathsf{2MeNEV}) \; ; \\ & \mathsf{-CH_2\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}CI} \; (\mathsf{2MeCIEV}) \; ; \; \mathsf{-CH_2\text{-}C(CH_2\text{-}Br)_3} \; (\mathsf{3BrEV}) \; ; \\ & \mathsf{-CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CI} \; (\mathsf{ArEV}) \; ; \; \mathsf{-CH_2\text{-}(Epoxyde)} \; (\mathsf{GcEV}) \; ; \\ & \mathsf{-CH_2\text{-}(Cyclocarbonate)} \; (\mathsf{CCEV}) \; ; \; \mathsf{-CH_2\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}N^+(CH_3)_3} \; ^\mathsf{-I} \; (\mathsf{2MeN^+EV}) \end{split}$$

Figure 74 : Principe de la copolymérisation radicalaire du chlorotrifluoroéthylène avec les éthers vinyliques.

L'amorceur peroxypivalate de *tert*-butyle (TBPPi) et le solvant 1,1,1,3,3-pentafluorobutane qui ont déjà prouvé leur efficacité pour cette catégorie de copolymérisations^{76, 77, 79, 83} ont été utilisés pour une grande partie de ces réactions. Le diméthylcarbonate, considéré comme un solvant « vert »⁸⁵, a également été testé avec succès, avec des rendements massiques voisins de ceux obtenus pour le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, pour un prix inférieur. A l'exception des éthers vinyliques ArEV et 2MeN⁺EV, ces rendements sont compris entre 45 et 71 %, en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature. Bien que la synthèse ait été décrite par Alaaeddine et coll.⁸⁶, la copolymérisation du CTFE avec l'éther vinylique aromatique présente des rendements très faibles. Ainsi, les traces de produit obtenues se présentent sous forme d'huile brune difficilement isolable, probablement du fait de masses

molaires peu élevées. Le coût élevé du précurseur éther vinylique et la quantité limitée de produit ont conduit à abandonner cette voie de synthèse.

Tableau 5 : Conditions expérimentales des copolymérisations du CTFE avec les éthers vinyliques fonctionnels. Les structures correspondant aux sigles des EVs sont données en Figure 74.

EV	Exp.	Comp	osition	Solvant	Amorceur	Rdt (%)
E V	Exp.	CTFE	EV	Solvant	Amorceur	Kut (70)
CEVE	C0	60	40	1,1,1,3,3-pentafluorobutane	TBPPI	77
2MeNEV	CN1	60	40	1,1,1,3,3-pentafluorobutane	TBPPI	55
ZIVICINE	CN2	60	40	1,1,1,3,3-pentafluorobutane	TBPPI	64
	CC11	60	40	1,1,1,3,3-pentafluorobutane	TBPPI	64
2MeClEV	CC12	60	40	1,1,1,3,3-pentafluorobutane	TBPPI	66
	CC13	60	40	Diméthylcarbonate	TBPPI	61
	C3Br1	60	40	1,1,1,3,3-pentafluorobutane	TBPPI	74
3BrEV	3BrEV C3Br2 70		30	1,1,1,3,3-pentafluorobutane	TBPPI	46
	C3Br3	55	45	Diméthylcarbonate	TBPPI	45
	CAr1	55	45	Diméthylcarbonate	TBPPI	0
ArEV	CAr2	55	45	1,1,1,3,3-pentafluorobutane	TBPPI	0
	CAr3	60	40	Diméthylcarbonate	TBPPI	< 5
GcEV	CGc1	60	40	Diméthylcarbonate	TBPPI	69
CCEV	CCC1	60	40	Diméthylcarbonate	TBPPI	71
	CAm1	67	33	H ₂ O/CH ₃ CN (1/1)	TBPPI	0
	CAm2	70	30	1,1,1,3,3-pentafluorobutane/	ТВРРІ	0
2MeN ⁺ EV	CIMIL	70	30	CH ₃ CN (1/1)	10111	
ZIVICIA LA	CAm3	60	40	H ₂ O	$(NH_4)_2S_2O_8$	0
	CAm4 70 30		30	1,1,1,3,3-pentafluorobutane/H ₂ O	CF₃•	0
	CAIII+	70	30	(1/1)	C13-	

De même, bien que des copolymères du CTFE avec des éthers vinyliques chargés aient été rapportés et malgré les différentes conditions envisagées (solvants, amorceurs,...), aucun produit n'a été obtenu avec le monomère 2MeN⁺EV. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une réaction secondaire entre les amorceurs peroxydes et le contre-ion iodure qui empêcherait toute copolymérisation. Cette théorie est soutenue par la coloration jaune observée après ouverture de l'autoclave qui indiquerait la présence de diiode dans le milieu réactionnel (Figure 75), mais l'ajout préalable de K₂CO₃ lui est défavorable car les acides catalysent cette réaction. Pour cette raison, le radical persistant perfluoro-3-éthyl-2,4-diméthyl-3-pentyle (PPFR) pouvant générer des radicaux CF₃• par scission en position β à 80 °C⁸⁷ a été utilisé en remplacement des amorceurs peroxydes, sans amélioration notable.

Figure 75 : Réaction de réduction des peroxydes par les ions iodures⁸⁸.

Les différents copolymères synthétisés ont ensuite été caractérisés par analyse élémentaire et spectroscopie RMN (¹H, ¹³C et ¹⁹F) pour déterminer leur composition et leur structure, puis par chromatographie d'exclusion stérique, analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage pour connaître leurs propriétés physico-chimiques. Bien que leur structure ne soit pas encore clairement déterminée, tous les copolymères seront notés "poly(CTFE-*alt*-EV)" par souci de simplification.

2. Composition et structure des copolymères

Les pourcentages massiques de chaque atome dans les produits obtenus ont dans un premier temps été calculés selon l'Équation (2) :

$$\%_m X = \frac{\left(N_{X,CTFE} + N_{X,EV}\right) \times M_X}{M_{CTFE} + M_{EV}} \tag{2}$$

Avec %_mX, N_{X,CTFE}, N_{X,EV}, M_X, M_{CTFE} et M_{EV} désignant respectivement le pourcentage massique de l'atome X dans le copolymère, le nombre d'atomes X dans le CTFE, le nombre d'atomes X dans l'EV, la masse molaire de l'atome X, la masse molaire du CTFE et la masse molaire et de l'EV. Ce modèle permet d'obtenir une valeur précise lorsque les masses molaires sont élevées puisqu'il ne tient pas compte de l'influence des bouts de chaînes. Ces valeurs théoriques ont ensuite été comparées aux valeurs déterminées par analyse élémentaire du carbone et fluor, et des autres hétéroatomes présents dans les différents éthers vinyliques. Les résultats sont réunis dans le Tableau 6 et permettent de remonter au pourcentage de chaque monomère dans le copolymère en résolvant le système d'équations suivant :

$$\frac{\%_m F}{\%_m C} = \frac{M_F}{M_C} \frac{3 \times \%_n CTFE}{2 \times \%_n CTFE + N_{C,EV} \times \%_n EV}$$
(3)

$$\%_n CTFE + \%_n EV = 1 \tag{4}$$

Avec $%_n Y$ (Y = CTFE, EV) le pourcentage molaire du monomère Y dans le copolymère. Ce système peut être simplifié en posant la constante suivante :

$$\frac{\%_m F}{\%_m C} \frac{M_C}{M_F} = B \Rightarrow (2B - 3)\%_n CTFE + B \times N_{C,EV} \times \%_n EV = 0$$
 (5)

$$\%_n CTFE + \%_n EV = 1 \tag{6}$$

EV	Exp.	% r	_n C	% r	_n N	% ₁	_m F	% n	, Cl	% n	Br
LV	LAP.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
CEVE	C0	32,3	32,8	/	/	25,6	24,6	31,8	30,7	/	/
2MeNEV	CN1	48,2	42,5	5,1	3,8	20,8	26,3	13,0	16,3	/	/
ZIVICINE V	CN2	48,2	44,8	5,1	4,1	20,8	25,0	13,0	15,3	/	/
2MeClEV	CC12	40,7	40,9	/	/	21,5	19,8	26,8	25,9	/	/
	C3Br1	23,1	22,7	/	/	12,2	13,7	/	/	51,3	54,1
3BrEV	C3Br2	23,1	23,5	/	/	12,2	11,8	/	/	51,3	51,7
	C3Br3	23,1	22,9	/	/	12,2	9,0	/	/	51,3	49,1
GcEV	CGc1	38,9	37,1	/	/	26,3	26,3	16,4	17,2	/	/
CCEV	CCC1	32,2	31,9	/	/	21,9	28,0	13,6	18,7	/	/

Tableau 6 : Pourcentages massiques de différents atomes dans les copolymères poly(CTFE-alt-EV), calculés et mesurés par analyse élémentaire. Les structures correspondant aux sigles des EVs sont données en Figure 74.

L'utilisation de la méthode des matrices permet de résoudre de système ; les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau 7. Ce calcul ne prend pas en compte les extrémités de chaîne qui sont uniquement des groupements *tert*-butyle ou *tert*-butoxyle dans le cas d'un amorçage par le TBPPi. En effet, cet amorceur se décompose majoritairement selon le mécanisme proposé par Nakamura et coll. ^{89,} (Figure 76), et les modes de terminaison observées lors d'homo- et de copolymérisations radicalaires d'alcènes fluorés sont uniquement des réactions de recombinaison, jamais de dismutation ^{6,} Ainsi les extrémités des chaînes formées représentent en moyenne une masse molaire de 130 g/mol (*tert*-butyle et *tert*-butoxyle) ce qui constitue de 0,7 à 2,6 % de la masse molaire en nombre d'un copolymère poly(CTFE-*alt*-EV), dont les M_n (en équivalents polystyrène) oscillent généralement entre 5000 et 20000 g/mol^{78, 92}. Cette valeur étant très faible, les extrémités peuvent être considérés comme négligeables pour cette étude.

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ &$$

Figure 76 : Mécanisme de décomposition thermique du TBPPi proposé par Nakamura et coll. ⁸⁹ f représente l'efficacité de l'amorceur.

Tableau 7 : Pourcentage de chaque comonomère dans les copolymères poly(CTFE-alt-EV) déterminés par analyse élémentaire. Les structures correspondant aux sigles des EVs sont données en Figure 74.

EV	Exp.	% CTFE	% EV
CEVE	EVE C0		54,0
2MeNEV	CN1	61,3	38,7
21/101 (2)	CN2	58,0	42,0
2MeClEV	2MeClEV CCl2		53,2
	C3Br1	51,0	49,0
3BrEV	C3Br2	49,0	51,0
	C3Br3	43,8	56,2
GcEV	EV CGc1		48,5
CCEV	CCC1	63,8	36,2

Les résultats obtenus montrent une composition proche des valeurs théoriques pour les copolymères à base des éthers vinyliques 2MeClEV, 3BrEV, GcEV, et CEVE, ce dernier résultat confirmant les travaux de Valade et coll.⁷⁷. En effet, les pourcentages des différents éléments s'approchent des valeurs calculées ce qui se traduit par des compositions voisines de celle d'un copolymère parfaitement alterné. L'échantillon (C3Br3) présente toutefois une légère déficience en CTFE, qui pourrait s'expliquer par des traces d'éther vinylique n'ayant pas réagi, et resté piégé dans le copolymère malgré plusieurs précipitations successives. En revanche, les matériaux synthétisés avec le 2MeNEV et le CCEV présentent un pourcentage de fluor supérieur à la valeur théorique (Tableau 6). Ceci peut traduire un déséquilibre de composition en faveur du CTFE (Tableau 7) et donc la présence de diades CTFE-CTFE à cause d'une faible réactivité de ces éthers vinyliques, ou encore des réactions de transfert et/ou de terminaison. L'analyse élémentaire ne permet toutefois pas de conclure sur la structure exacte des copolymères et des caractérisations RMN ¹H, ¹³C et ¹⁹F ont été réalisées pour la confirmer.

Les copolymères porteurs d'atomes d'halogènes (poly(CTFE-alt-CEVE), (poly(CTFE-alt-2MeClEV) et poly(CTFE-alt-3BrEV)) présentent des spectres RMN caractéristiques de copolymères alternés entre le CTFE et les éthers vinyliques (Figure A105, Figure 77, Figure 78)^{75, 92, 93}. En RMN ¹H, les protons méthyléniques de la chaîne principale donnent un signal large entre 2,3 et 3,2 ppm du fait de la présence de deux carbones asymétriques adjacents et de possibles enchaînements irréguliers (tête-tête ou queue-queue). Les protons du groupement -CH₂-O- et le proton méthynique >CH-O- présentent respectivement un signal à 4,0 ppm et deux pics larges entre 4,5 et 5,0 ppm. Les autres signaux observés varient selon les substituants portés par l'éther vinylique : pour le 3BrEV, on observe par exemple un pic intense centré à 3,5 ppm et dont l'intégration représente 6 protons, correspondant aux groupements -CH₂-Br. Certains signaux peuvent se chevaucher comme ceux des groupements -CH₂-

O- et -CH₂-Cl (**c** et **e**) dans le cas du copolymère poly(CTFE-*alt*-2MeClEV) (Figure 77). En RMN ¹⁹F, les trois atomes de fluor du CTFE forment un massif complexe entre -110 et -122 ppm du fait de la non équivalence des deux atomes du groupement -CF₂-. Les signaux observables à -100 et -127 ppm traduisent une faible proportion de diades CTFE-CTFE⁹⁴ et confirment la structure alternée des copolymères.

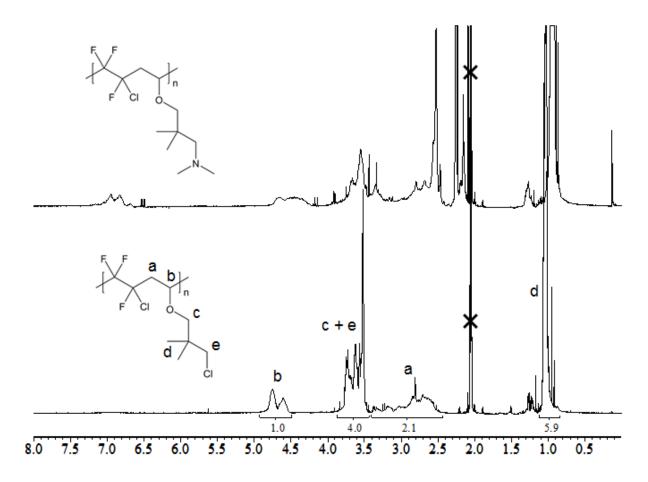


Figure 77 : Spectres RMN ¹H des produits obtenus par copolymérisation radicalaire du CTFE avec le 2MeNEV (Exp. CN1) (spectre du haut, enregistré dans le l'acétone deutérée), et le 2MeClEV (Exp. CCl3) (spectre du bas, enregistré dans l'acétone deutérée).

Le spectre RMN ¹H du poly(CTFE-alt-2MeNEV) (Figure 77) présente une série de signaux complexes et superposés. Il est toutefois possible d'en extraire un certain nombre apportant des renseignements sur la structure du copolymère : les massifs compris autour de 3,5 ppm, et entre 4,0 et 4,5 peuvent correspondre respectivement aux groupements -CH₂-CHO- et -O-CH₂-, caractéristiques d'une alternance CTFE-EV, ou encore les signaux à 0,9 et 2,3 ppm propres aux protons méthyléniques du 2MeNEV. Toutefois, un massif large non attendu entre 6,1 et 6,7 ppm pourrait montrer de probables réactions de terminaisons sous la forme de groupement -CF₂-CFClH et -CFCl-CF₂H déjà observés par Kumar et coll. ⁹⁵ lors de la copolymérisation du CTFE et du 2-((allyloxy)méthyl)oxiranne. Ceci est confirmé en RMN ¹⁹F, par l'apparition de pics intenses entre -150 et -160 ppm. Aucun signal vers -130 ppm n'est observé, indiquant l'absence de diades CTFE-CTFE, et le large massif entre -110 et -125 ppm soutient une probable alternance des deux monomères. Cette hypothèse est appuyée par les

signaux caractéristiques détectés en RMN ¹³C (Figure 91) entre 74 et 77 ppm, 78 et 82 ppm, et 108 et 125 ppm, correspondant respectivement aux carbones -O-CH₂-, -CH₂-CHO- et -CF₂-CFCl-⁸⁶. Ce dernier spectre présente également tous les signaux propres aux atomes de l'éther vinylique 2MeNEV, mais aussi deux autres non attribués à 47 et 97 ppm, dont l'orientation indique qu'ils correspondent à des carbones primaires ou tertiaires.

Le copolymère synthétisé présente donc probablement une structure alternée mais les nombreux signaux non attendus observés par RMN ainsi que les faibles masses molaires mesurées par SEC indiquent des réactions de transfert. L'analyse par spectrométrie infrarouge n'a montré aucun signal intense entre 1650 et 1750 cm⁻¹, caractéristiques de l'élongation de la double liaison C=O de cétones ou d'aldéhydes, habituellement formés par les réactions de transfert lors de la polymérisation radicalaire d'éthers vinyliques. La réussite de la copolymérisation du 2MeClEV sous-tend que les réactions parasites sont générées par le groupement amine tertiaire, ce que valident l'analyse élémentaire et la RMN ¹H. En effet, le rapport des intégrations CH₃-N/CH₃-C de 0,5 : 1 (contre 1 : 1 en théorie) confirme une probable abstraction des groupements amine. Toutefois, aucune odeur caractéristique de molécules porteuses d'amines n'a été détectée lors des étapes de purification.

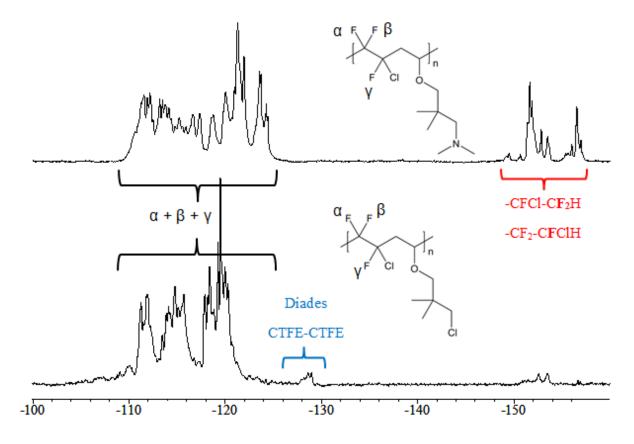


Figure 78 : Spectres RMN ¹⁹F des produits obtenus par copolymérisation radicalaire du CTFE avec le 2MeNEV (Exp. CN1) (spectre du haut, enregistré dans l'acétone d6), et le 2MeClEV (Exp. CCl3) (spectre du bas, enregistré dans l'acétone d6).

Les spectres RMN ¹H et ¹⁹F du copolymère poly(CTFE-*alt*-GcEV) (Figure 79) et du poly(CTFE-*alt*-CCEV) (Figure A107) indiquent également une copolymérisation alternée avec les signaux caractéristiques entre 2,5 et 3,3 ppm (-CFCl-CH₂-CH<, *a*), 4,6 et 5,0 ppm (-CH₂-CHO-, *b*), et le massif complexe entre -105 et -122 pm. Contrairement à tous les autres copolymères synthétisés, le signal du groupement méthylénique adjacent à l'oxygène (signal *c*) est dédoublé pour le copolymère poly(CTFE-*alt*-GcEV) à 3,7 et 4,1 ppm, phénomène non observé pour le copolymère poly(CTFE-*alt*-CCEV) pourtant de structure voisine ^{78, 86}. Les protons caractéristiques des deux groupements époxyde et carbonate sont conservés, indiquant l'absence d'ouverture des cycles lors de la copolymérisation. Un massif entre -126 et -130 ppm correspondant à des diades CTFE-CTFE est toutefois visible sur le spectre RMN ¹⁹F du poly(CTFE-*alt*-CCEV) (Figure A107). Cette dérive de composition confirme les valeurs obtenues par analyse élémentaire. Ce résultat est observable chez Alaaeddine et coll. ⁷⁸ qui ont réalisé la copolymérisation du CCEV avec trois monomères fluorés : le CTFE, l'hexafluoropropène (HFP) et le perfluorovinyloxyméthane (PMVE), bien qu'il ne soit pas mentionné.

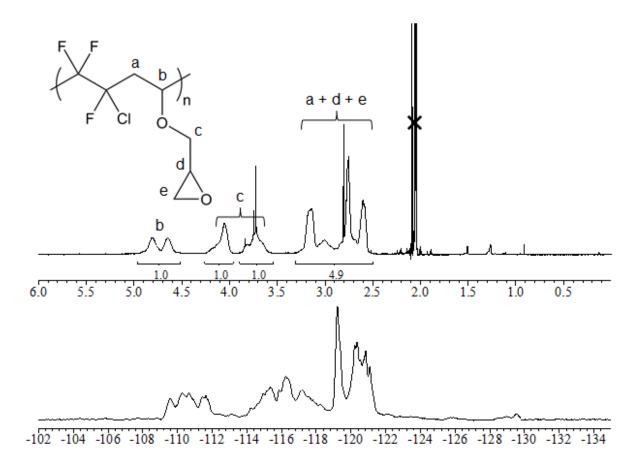


Figure 79 : Spectre RMN ¹H (spectre du haut) et ¹⁹F (spectre du bas) du poly(CTFE-alt-GcEV) (Exp. CGc1) enregistré dans l'acétone d6.

Ainsi, six copolymères entre le CTFE et les éthers vinyliques ont été synthétisés avec succès : un porteur d'un groupement amine primaire, deux présentant des hétérocycles oxygénés et trois contenant des atomes d'halogène pendants. Quatre possèdent une structure parfaitement alternée confirmée par analyse élémentaire, RMN ¹H et ¹⁹F. Au contraire, le copolymère poly(CTFE-*alt*-CCEV) présente un

pourcentage plus important de diades CTFE-CTFE, et des réactions secondaires lors de la copolymérisation du CTFE et du 2MeNEV engendrent un déficit en azote au sein du copolymère. Toutefois, tous les copolymères ont été caractérisés et fonctionnalisés par différentes méthodes présentées dans la suite de ce chapitre.

B. Caractérisations physico-chimiques des copolymères poly(CTFE-alt-EV)

Les copolymères poly(CTFE-*alt*-EV) ont été caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique, analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage. Les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques des différents copolymères poly(CTFE-alt-EV) synthétisés. Les structures correspondant aux sigles des EVs sont données en Figure 74.

EV	Exp.	Mn (g/mol) (Équiv. PS)	PDI	T _g (°C)	T _{d,10%} (°C)
CEVE	C0	20000	2,62	33	287
2MeNEV	CN1	5650	1,73	11	281
Zivici (L)	CN2	3000	1,74	-1	211
	CC11	7900	2,36	/	225
2MeClEV	CCl2	9350	2,02	/	215
	CC13	13200	2,67	45	332
	C3Br1	5000	1,59	22-32	230
3BrEV	C3Br2	4150	1,60	54-61	295
	C3Br3	6400	1,80	66	329
GcEV	CGc1	13300	2,19	35	349
CCEV	CCC1	9600	1,46	28	307

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique montrent des indices de polymolécularité (PDI) variant de 1,46 à 2,67, caractéristiques de ce type de copolymérisation radicalaire, et des masses molaires en nombre comprises entre 3000 et 13300 g/mol (équivalents polystyrène). Ces valeurs sont globalement inférieures à celles observées pour les co- et terpolymères à base de CTFE et de vinyloxyéthane, vinyloxy-2-chloroéthane et vinyloxycyclohexane $^{77, 92}$, comme constaté avec le copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) synthétisé dont la masse molaire atteint 20000 g/mol. Ces résultats découlent d'un effet stérique : plus le substituant porté par l'éther vinylique est important, moins les masses molaires sont élevées, avec M_n (poly(CTFE-alt-GcEV)) > M_n (poly(CTFE-alt-CCEV)) > M_n (poly(CTFE-alt-2MeClEV)) > M_n (poly(CTFE-alt-3BrEV)). L'effet électrodonneur ou électroattracteur des groupements portés par l'EV ne semble pas avoir d'influence majeure. En effet, malgré l'effet attracteur des cycles époxyde et carbonate, les copolymères du GcEV et du CCEV

présentent des masses molaires plus élevées que celles du copolymère poly(CTFE-alt-2MeClEV), dont l'EV présente une chaine alkyle donneuse d'électrons. Enfin, pour le copolymère poly(CTFE-alt-2MeNEV), les valeurs sont comprises entre 3000 et 5650 g/mol, inférieures à celles mesurées pour le copolymère poly(CTFE-alt-2MeClEV) de structure voisine, confirmant les réactions de transfert et de terminaison.

Les analyses thermogravimétriques montrent des matériaux dont les températures à 10 % de perte de masse sous air s'échelonnent entre 211 et 349 °C, largement au-delà des prérequis pour un fonctionnement en SAFC. Les courbes ATG présentent un profil similaire (Figure 80), caractéristique des poly(CTFE-alt-EV)⁷⁷, avec une dégradation en deux étapes principales : i/ une première perte de masse comprise entre 65 et 80 %, entre 250-300 °C et 450 °C, ii/ puis une seconde de 20 à 35 % entre 450 et 700 °C. La nature complexe de ces dégradations est discutée dans le Chapitre IV (II.A.3. Propriétés physico-chimiques des terpolymères). Ces copolymères présentent tous une bonne stabilité thermique sous air, compatible avec une application en pile à combustible alcaline à cœur solide. Les températures de transition vitreuse des matériaux ont été mesurées par DSC et présentent des valeurs proches de celle du poly(CTFE-alt-CEVE) (33 °C)⁷⁷ à l'exception du poly(CTFE-alt-2MeNEV) (de -1 à 11 °C) de par ses faibles masses molaires qui tendent à diminuer la valeur de T_g.

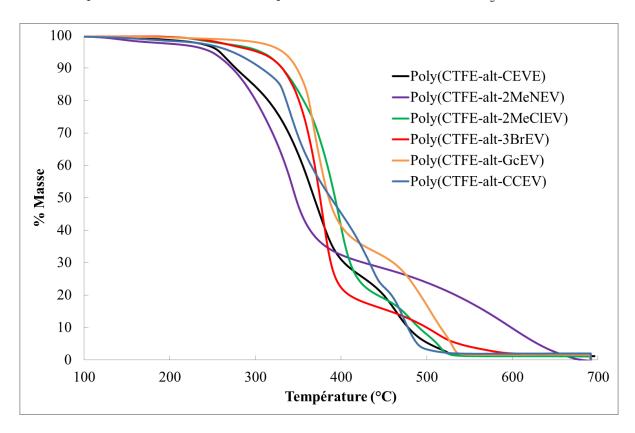


Figure 80: Thermogrammes ATG enregistrées à 20 °C/min sous air des différents copolymères poly(CTFE-alt-EV).

III. Fonctionnalisations des copolymères poly(CTFE-alt-EV)

Deux méthodes principales ont été considérées pour l'obtention de copolymères porteurs de groupements cationiques susceptibles d'être utilisés comme précurseurs de membranes de SAFC : i/ la fonctionnalisation du copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) et ii/ la synthèse de copolymères originaux porteurs de groupements fonctionnalisables variés. La première voie s'intéresse au copolymère poly(CTFE-alt-CEVE), déjà synthétisé et fonctionnalisé par Valade et coll. 77 pour servir de liant d'électrodes de SAFC. Les groupements ammonium de ce dernier présentent toutefois une sensibilité à la dégradation d'Hofmann 82, 96. Pour cette raison, des solutions alternatives ont été envisagées pour pallier ce défaut et valoriser le copolymère poly(CTFE-alt-CEVE), synthétisé dans la première partie de ce chapitre comme référence pour les autres copolymères. La seconde voie s'intéresse aux autres copolymères poly(CTFE-alt-EV) pour lesquels l'introduction du groupement ammonium quaternaire est réalisée selon les différentes fonctions chimiques portées par les chaines.

A. Fonctionnalisation des copolymères poly(CTFE-alt-CEVE)

Le copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) possède des masses molaires relativement élevées, comparativement aux autres copolymères poly(CTFE-alt-EV), et de nombreuses substitutions des atomes de chlore pendants ont été réalisées avec des taux de fonctionnalisation élevés. La première étape de toute fonctionnalisation de ce copolymère consiste à substituer les chlores pendants par des atomes d'iode. Deux voies de synthèse ont ensuite été envisagées : i/ la substitution nucléophile de l'atome d'iode par un alcoolate porteur d'une amine tertiaire, et ii/ l'introduction de groupements azido par S_N de l'atome d'iode suivie du greffage d'un alcyne fonctionnel par cycloaddition azoture-alcyne.

1. Iodation des copolymères poly(CTFE-alt-CEVE)

La substitution directe des atomes de chlore par la triméthylamine pour obtenir le groupement ammonium désiré s'avère impossible car les liaison carbone-chlore présente une énergie trop élevée⁹⁷. Ainsi, la valeur de E(C-Cl) déterminée pour CH_3Cl est de 297 kJ/mol. Ces atomes sont donc dans un premier temps substitués par des atomes d'iode, meilleurs nucléofuges, qui pourront ensuite être remplacés du fait de la plus faible énergie de liaison carbone-iode (E(C-I) = 180 kJ/mol pour $CH_3I)^{97}$. Cette substitution nucléophile, appelée réaction de Finkelstein, est réalisée dans l'acétone durant 7 jours de manière à obtenir un taux d'iodation maximum⁷⁷. Après réaction, le copolymère iodé, noté poly(CTFE-alt-IEVE), est analysé par RMN 1H (Figure A108). La diminution du signal à 3,75 ppm correspondant aux groupements 1H_2 -Cl, et l'apparition du signal à 3,35 ppm caractéristique des protons méthyléniques liés à un atome d'iode confirment la réussite de la réaction. Le rapport de leurs intégrales selon l'Équation (7) permet de calculer un taux d'iodation de 93%, en accord avec la littérature 77 .

%
$$Iodation = 100 * \frac{\int_{3,4}^{3,5} cH_2 - I}{\int_{3,4}^{3,5} cH_2 - I + \int_{3,7}^{3,8} cH_2 - Cl}$$
 (7)

Tableau 9 : Propriétés physico-chimiques du copolymère poly(CTFE-alt-IEVE).

Construiène	Eve	Copolymère	Rendement	%	Mn	PDI	T_{g}	$T_{d,10\%}$
Copolymère	Exp.	précurseur	massique (%)	Iodation	(g/mol)	PDI	(°C)	(°C)
Poly(CTFE-	10	C0	85	93	20200	3,52	31	323
alt-IEVE)								

Le copolymère iodé présente une masse molaire légèrement supérieure à celle de son précurseur chloré en accord avec la littérature⁹³. De la même façon, la taille plus importante des atomes d'iode augmente l'espace inter chaînes ce qui entraine une diminution de la température de transition vitreuse. Enfin, contrairement aux observations de Tayouo⁹³, le copolymère poly(CTFE-alt-IEVE) présente une plus grande stabilité thermique avec une température à 10 % de perte de masse de 323 °C contre 287 °C pour son précurseur chloré. Un phénomène similaire est observé pour le poly(CTFE-alt-2MeIEV) (voir Partie III.B.1. Iodation des copolymères).

2. Fonctionnalisation par substitution nucléophile

La première voie de synthèse envisagée pour fonctionnaliser le poly(CTFE-alt-IEVE) consiste à substituer les atomes d'iode pendants par le 3-(diméthylamino)-2,2-diméthylpropan-1-olate de potassium (Figure 81). Le groupement amine ainsi introduit sur le copolymère peut aisément être méthylé par réaction avec l'iodométhane⁹⁸ et former ainsi un ammonium quaternaire ne présentant aucun atome d'hydrogène en position β. Campagne et coll.⁷⁵ ont conduit des travaux similaires et réussi à substituer les atomes d'iode du copolymère poly(CTFE-alt-IEVE) par le 2-mercaptobenzimidazole ou le 1H-1,2,4-triazole-thiol en présence de *tert*-butylate de potassium. La réaction de substitution par le 3-(diméthylamino)-2,2-diméthylpropan-1-olate de potassium a d'abord été réalisée sur une molécule modèle, le chlorure de benzyle, l'objectif étant d'abord de confirmer la formation de l'alcoolate désiré grâce au caractère nucléofuge important de l'atome de chlore pendant de ce composé.

Figure 81 : Schéma réactionnel de fonctionnalisation du poly(CTFE-alt-IEVE) par génération d'un alcoolate et substitution nucléophile. B et X⁻ représentent respectivement une base et un contre-ion.

a. Fonctionnalisation du chlorure de benzyle

La substitution a d'abord été réalisée sur le chlorure de benzyle (Figure 82). En effet, l'atome de chlore porté par cette molécule est un très bon groupe partant qui a permis de vérifier si l'alcoolate pouvait effectivement être formé et réagir par S_N. Le 3-(diméthylamino)-2,2-diméthylpropan-1-ol a d'abord été ajouté à une solution de *tert*-butylate de potassium, puis le mélange obtenu a été additionné goutte à goutte à une solution de chlorure de benzyle. Après réaction et purification, le produit final a été caractérisé par RMN ¹H (Figure 83).

Figure 82 : Fonctionnalisation du chlorure de benzyle par substitution nucléophile avec le 3-(diméthylamino)-2,2-diméthylpropan-1-olate de potassium.

Le spectre RMN 1 H présente deux singulets à 3,2 et 4,5 ppm (notés c'' et b'') correspondant aux protons méthyléniques adjacents à l'atome d'oxygène. Ceux-ci sont distincts des protons -CH₂-Cl du chlorure de benzyle (signal b') et -CH₂-OH du 3-(diméthylamino)-2,2-diméthylpropan-1-ol (signal c), dont des traces sont visibles respectivement à 4,7 et 3,3 ppm. Ce résultat confirme le succès de la substitution nucléophile : le *tert*-butylate de potassium déprotone effectivement 3-(diméthylamino)-2,2-diméthylpropan-1-ol qui substitue le chlorure de benzyle avec un taux de conversion de 71 % déterminé par l'équation (8).

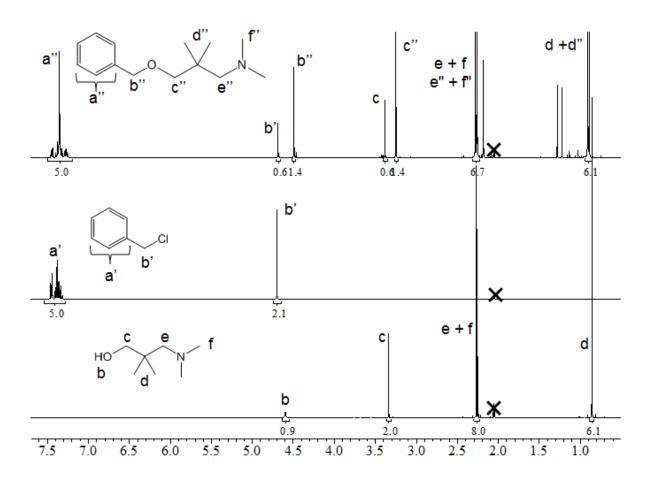


Figure 83 : Spectres RMN ¹H enregistrés dans l'acétone d6 du 3-diméthylamino-2,2-diméthylpropan-1-ol (spectre du bas), du chlorure de benzyle (spectre du milieu) et du produit de la substitution nucléophile (spectre du haut).

% Conversion =
$$\frac{\int_{4,5}(-CH_2O-)}{\int_{4,5}(-CH_2O-)+\int_{4,7}(-CH_2Cl)}$$
 (8)

b. Fonctionnalisation du copolymère poly(CTFE-alt-IEVE)

La réaction de substitution nucléophile a ensuite été réalisée sur le copolymère poly(CTFE-alt-IEVE) selon un protocole similaire à celui employé pour le chlorure de benzyle : l'alcoolate est formé par réaction du 3-diméthylamino-2,2-diméthylpropan-1-ol avec le *tert*-butylate de potassium à température ambiante pendant deux heures, puis le mélange est ajouté goutte à goutte à une solution de copolymère dans le THF. Le milieu réactionnel est ensuite laissé à agiter pendant 12 heures à différents températures réunies dans le Tableau 10. Dans le cas de la réaction SN(I0)3, la solution de copolymère et celle contenant l'alcoolate sont ajoutées simultanément dans le tube micro-ondes et placés dans le réacteur.

Tableau 10 : Paramètres expérimentaux des réactions de substitution nucléophile du 3-diméthylamino-2,2-diméthylpropan-1-olate de potassium sur le poly(CTFE-alt-IEVE).

Exp.	Température	Solubilité
SN(I0)1	T_{Amb}	Insoluble
SN(I0)2	0 °C	Soluble
SN(I0)3	NA*	Soluble
SN(I0)4	60 °C	Insoluble

^{*} Non Applicable - Réaction réalisée sous micro-ondes : P = 50 W, T_{lim} = 200 °C, t = 5 min. T_{max} = 99 °C.

Les réactions à température ambiante (Exp. SN(I0)1) et à 60 °C (Exp. SN(I0)4) ont conduit à un produit noir et insoluble dans les solvants usuels, ce qui peut indiquer des réactions secondaires de réticulation et/ou de dégradation comme des déshydrochlorations du squelette fluoré ou des déshydroiodations du groupement pendant, qui entrainent la formation de doubles liaisons C=C réactives. Au contraire, les réactions menées à 0 °C (Exp. SN(I0)2) et en réacteur micro-ondes (Exp. SN(I0)3) ont conduit à un produit soluble caractérisé par RMN ¹H (Figure 84). Le spectre RMN ¹H présente des signaux larges à 1,0 ppm et 2,3 ppm respectivement caractéristiques des protons méthyliques adjacents au carbone et des groupements -CH2- et -CH3- liés à l'atome d'azote du 3diméthylamino-2,2-diméthylpropan-1-ol. Ceci pourrait indiquer un faible pourcentage de fonctionnalisation, mais le signal à 3,4 ppm correspondant aux protons méthyléniques adjacents à l'iode n'a pas diminué. De plus, un nombre important de signaux plus ou moins intenses est apparu entre 3,5 et 7,0 ppm ce qui traduit des réactions secondaires comme une possible déshydroiodation avec formation de liaison C=C (signaux à 5,3, 5,9 et 6,5 ppm, caractéristiques de protons vinyliques). Cette dernière réaction reste toutefois limitée au vu de la faible intensité des signaux et de la conservation des protons -CH₂-I. Aucun changement n'est observé par RMN ¹⁹F pour les expériences (SN(I0)2) et (SN(I0)3) ce qui indique l'absence de dégradation du squelette par déshydrochloration ou déshydrofluoration. La plus grande dureté du nucléophile alcoolate comparativement aux thiolates utilisés par Campagne et coll.⁷⁵ peut expliquer l'échec de la substitution nucléophile, car leur tailles respectives ne diffèrent pas de manière importante. Malheureusement aucun thiol commercial de structure similaire au 3-(diméthylamino)-2,2-diméthylpropan-1-ol n'a pu être obtenu, provoquant l'abandon de cette voie au profit d'une fonctionnalisation par "chimie click".

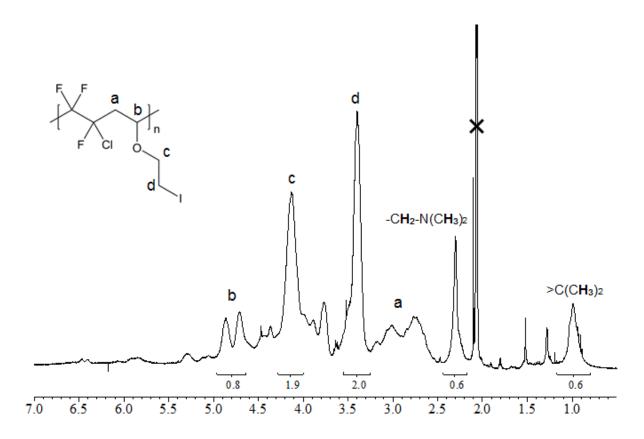


Figure 84 : Spectre RMN ¹H enregistré dans l'acétone d6 du produit de la substitution nucléophile du 3-diméthylamino-2,2-diméthylpropan-1-olate de potassium sur le poly(CTFE-alt-IEVE) (Exp. SN(I0)2).

3. Fonctionnalisation par cycloaddition 1,3-dipolaire azoture-alcyne

Le concept de chimie "click" introduit en 2001 par Sharpless et coll. 99 vise la recherche ou la redécouverte de réactions chimiques permettant de joindre deux blocs moléculaires par une liaison hétéroatomique de type C-X-C, de manière sélective, modulable et simple d'utilisation. Ainsi, le concept de "click chemistry" englobe-t-il toutes les réactions répondant à une série de critères : adaptabilité, hauts rendements, sous-produits inoffensifs et facilement éliminables, stéréospécificité. De plus, les réactions doivent être aisément mises en œuvre (pas de sensibilité à l'oxygène), dans des solvants usuels voire sans solvant, et ne nécessitant pas de purification chromatographique. Parmi ces réactions, plusieurs grandes familles se distinguent : i/ les additions sur des liaisons carbone-carbone multiples (époxydation, dihydroxylation, addition de Michaël comme les réactions thiol-ène et thiolyne), ii/ les substitutions nucléophiles ouvrant des hétérocycles contraints (époxydes, aziridines,...), iii/ les réactions mettant en jeux des carbonyles non aldoliques (formation d'urées, thiourées,...) et iv/ les cycloadditions d'espèces insaturées (réactions de Diels-Alder et cycloadditions 1-3 dipolaires).

1/
$$R_1$$
 + R_2 N_1 N_2 N_3 N_4 N_4 N_5 N_4 N_5 N_5

Figure 85 : Réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire entre un azoture et un alcyne, à température élevée (1/) et catalysée par le cuivre (I) (2/). R_1 et R_2 représente des atomes, des groupements alkyles, aromatiques, des chaines polymères,...

Parmi ces dernières, la cycloaddition 1,3-dipolaire se distingue particulièrement. Découverte au XIXème siècle et largement décrite par Huisgen^{100, 101}, elle permet la formation d'un hétérocycle à 5 atomes par réaction entre un dipolarophile (alcène, alcyne, nitrile,...) et un composé 1,3-dipolaire (azoture, diazo-alcane,...) à température élevée. Par exemple, la cycloaddition (2+3) entre un azoture et un alcyne conduit à un mélange d'isomères 1,4 et 1,5 du cycle triazole (Figure 85-1/). Au contraire, l'ajout d'un catalyseur à base de cuivre (I) permet la synthèse quasi-exclusive de l'isomère 1,4 à température ambiante¹⁰² (Figure 85-2/). Différents systèmes catalytiques (impliquant des méthodes de génération du cuivre (I) variées) ont été développés et un mécanisme réactionnel a été proposé par Sharpless et coll.¹⁰³

La CuAAC (Cu(I)-catalyzed Azide-Alkyne 1,3-dipolar Cycloaddition) a connu un intérêt grandissant dans le domaine des polymères ¹⁰⁴ en offrant de nombreuses possibilités pour la construction d'architectures complexes (copolymères à blocs, greffés...) ou en combinant la chimie "click" avec des réactions de polymérisation contrôlée (polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)¹⁰⁵, polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT)). L'objectif de cette étude est d'appliquer la chimie "click" au poly(CTFE-*alt*-IEVE) dans le but d'y greffer un groupement amine tertiaire : après substitution de l'atome d'iode pendant par un groupement azido, la 1-diméthylamino-2-propyne doit être greffée par CuAAC en présence d'un système catalytique comprenant du bromure de cuivre et un ligand aminé (Figure 87).

a. Introduction du groupement azido

La substitution nucléophile des copolymères poly(CTFE-alt-CEVE) et poly(CTFE-alt-IEVE) par l'azoture de sodium a été décrite par Tillet et coll. ⁷⁹ Les auteurs ont réalisé la réaction dans le DMSO à 55 °C pendant 24 heures en faisant varier le ratio NaN₃/[CH₂-X] (X = Cl, I) avec un taux de greffage supérieur à 90 % et un rendement de 65 % pour le poly(CTFE-alt-IEVE). Malgré un excès important d'azoture de sodium et une augmentation de la température à 80 °C, la substitution n'a donné aucun résultat pour le poly(CTFE-alt-CEVE). Dans l'optique d'optimiser ces résultats, en particulier le temps de réaction, les expériences ont été conduites en réacteur micro-ondes, dans le DMF avec un rapport

n(NaN₃)/n(motif copolymère) de 1,1. Une puissance constante est envoyée jusqu'à atteindre une température limite à partir de laquelle l'échantillon est refroidi sous air. Les conditions expérimentales sont indiquées dans le Tableau 11. Une première réaction réalisée sur le poly(CTFE-alt-CEVE) (Exp. Az1) n'a pas permis de substituer les atomes de chlore pendants : la coloration noire et l'insolubilité du produit obtenu indiquent une réticulation et/ou une dégradation. Au contraire, dans des conditions similaires, le copolymère poly(CTFE-alt-IEVE) n'a montré aucun signe de dégradation et a été analysé par spectroscopies RMN ¹H (Figure A108) et IR (Figure 86).

Tableau 11 : Paramètres expérimentaux du réacteur micro-ondes et résultats de la réaction de substitution nucléophile du poly(CTFE-alt-IEVE) par l'azoture de sodium.

Exp.	Précurseur	P (W)	$T_{\text{max}} (^{\circ}C)^{1}$	p _{max} (bar)	Temps	% Conversion ³
Az1	C0	50	223 (220)	14	3 min 30 s	Insoluble
Az2	10	50	221 (220)	6	1 min 32 s	> 90
Az3	10	50	159 (150)	3	1 min 14 s	> 95
Az4	10	30^{2}	147 (150)	3	5 min 05 s	> 95

¹ La température limite est indiquée entre parenthèses.

Le spectre infrarouge confirme la fonctionnalisation avec l'apparition d'un signal intense à 2095 cm⁻¹, caractéristique de l'élongation du groupement N=N=N substitué, et qui se détache nettement de celui de l'anion azoture situé à 2000 cm⁻¹. Les deux signaux observables à 1667 cm⁻¹ et entre 3050 et 3650 cm⁻¹ correspondent à l'élongation de la double liaison C=O du DMF et l'élongation de la liaison O-H du méthanol, deux solvants utilisés pour la purification du copolymère, non éliminés par séchage à haute température pour éviter toute dégradation thermique des groupements azido¹⁰⁶. Le pourcentage de conversion a été déterminé par spectroscopie RMN ¹H en effectuant le rapport des signaux centrés à 3,4 ppm (-CH₂-I) et 3,5 ppm (-CH₂-N₃) (Equation 9).

% Conversion =
$$\frac{\int_{3,5} CH_2 N_3}{\int_{3,5} CH_2 N_3 + \int_{3,4} CH_2 I}$$
(9)

² Réaction menée sous flux d'air comprimé pour ralentir la montée en température.

³ Rendements non déterminés car le copolymère dissous est utilisé directement pour la réaction suivante.

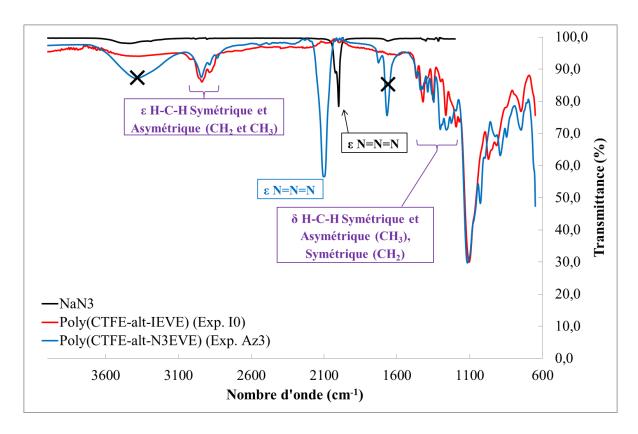


Figure 86 : Spectres infrarouge en transmittance de l'azoture de sodium (courbe noire), du poly(CTFE-alt-IEVE) (Exp. I0) (courbe rouge) et du poly(CTFE-alt-N $_3$ EVE) (Exp. Az3) (courbe bleue).

Une diminution de la température limite à 150 °C pour éviter tout risque de dégradation des groupements azido a permis d'obtenir un taux de fonctionnalisation similaire à celui de l'expérience (Az3). Ainsi, la substitution par un azoture d'un copolymère fluoré a été réalisée avec succès pour la première fois en réacteur micro-ondes permettant une diminution significative du temps nécessaire. De plus, après une simple filtration pour éliminer les sels résiduels, le milieu réactionnel a pu être utilisé directement pour l'étape suivante de chimie "click", réduisant le nombre de purifications.

b. Réaction azido-alcyne

Le greffage par CuAAC d'une phtalocyanine fluorée fonctionnalisée par une triple liaison carbone-carbone sur le copolymère poly(CTFE-alt-N₃EVE) a été réalisé avec succès par Tillet et coll.⁷⁹. S'inspirant de ces travaux, une réaction similaire avec la 1-diméthylamino-2-propyne a été tentée (Figure 87). Les réactions ont été menées dans le DMF sous atmosphère inerte (N₂) et les paramètres expérimentaux sont réunis dans le Tableau 12.

Figure 87 : Fonctionnalisation du copolymère poly(CTFE-alt-N₃EVE) par chimie « click » azido-alcyne.

Deux réactions (Exp. Clk1 et Clk2) ont été réalisées à température ambiante en présence du système catalytique constitué du bromure de cuivre et de la 1,1,4,7,10,10-hexaméthyltriéthylènetétramine. Après 12 heures, une solidification du milieu réactionnel a été observée et aucun solvant usuel n'a permis de dissoudre le matériau obtenu. Au contraire, l'expérience Clk3 réalisée par activation thermique en l'absence de système catalytique a conduit à un produit soluble analysé par spectroscopie RMN ¹H (Figure 88).

Tableau 12 : Paramètres expérimentaux des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire entre le copolymère poly(CTFEalt-N₃EVE) et la 1-diméthylamino-2-propyne.

Exp.	Système catalytique	Rapport [CuBr] / [Copolymère]	T (°C) Temps (h)		Résultat
Clk1	CuBr/HMTETA	1/5	T_{Amb}	12	Produit insoluble
Clk2	CuBr/HMTETA	1 / 10	T_{Amb}	12	Produit insoluble
Clk3	/	/	80	96	Produit soluble

L'apparition du signal à 2,2 ppm des protons méthyléniques de l'amine tertiaire (signal g) confirme la réussite du greffage. De même, les deux signaux situés à 7,5 et 7,8 ppm correspondent au proton de l'hétérocycle triazole synthétisé, respectivement pour l'isomère 1,5 (signal e') et 1,4 (signal e). Le reste présente une superposition de signaux dont l'attribution a pu être réalisée par RMN 2D (1 H- 1 H) (Figure A109). En effet, le massif noté A montre un couplage des protons -N(CH₃), qui permet de localiser le

signal des protons méthyléniques de l'amine tertiaire à 3,5 ppm (noté f), superposé à celui des groupements -CH₂-N₃ résiduels. De la même façon, le massif \mathbf{B} permet de différencier les deux signaux des groupements -O-CH₂- par le couplage de celui situé à 4,3 ppm avec les protons -CH₂- CH₂-N< (signal d'): il correspond donc au motif fonctionnalisé et est noté c'. Comme confirmé par les signaux c et d, la conversion n'est pas totale mais peut être calculée d'après l'Équation (10), avec un résultat de 58 %. De la même façon, le pourcentage de chacun des isomères est déterminé par l'Équation (11): le copolymère contient 40 % d'isomère 1,5 et 60 % d'isomère 1,4. Le copolymère obtenu est noté poly(CTFE-alt-CkEVE).

$$\%Conversion = \frac{2*\int_{7,4}^{7,9} CH_{triazole}}{\int_{3.9}^{4,4} OCH_2}$$
 (10)

%Isomère 1,5 =
$$\frac{\int_{7,4}^{7,6} CH_{triazole 1,5}}{\int_{7,4}^{7,9} CH_{triazole}}$$
(11)

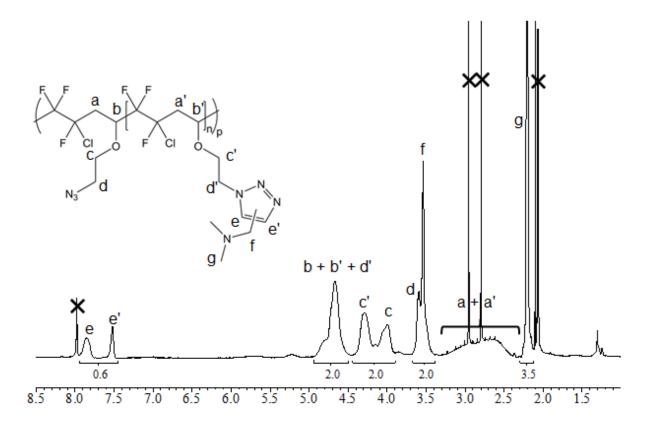


Figure 88 : Spectre RMN ¹H enregistré dans l'acétone d6 du copolymère poly(CTFE-alt-CkEVE) (Exp. Clk3).

La réussite de la réaction en l'absence de catalyseur semble impliquer le cuivre dans le phénomène de réticulation du copolymère. En effet, le greffage de groupements amine tertiaire, bons ligands de ce métal pourrait entrainer la création de ponts inter-chaines et la formation d'un gel physique.

c. Méthylation du copolymère poly(CTFE-alt-CkEVE)

Pour obtenir les groupements ammonium nécessaires à la conduction des ions hydroxydes, la fonction amine tertiaire introduite dans le poly(CTFE-alt-CkEVE) a été méthylée par un excès d'iodométhane à température ambiante. Après réaction, un précipité est observé au fond du ballon : celui-ci est dissous dans le méthanol, précipité dans l'éther diéthylique et séché pour un rendement de 87 %. Le produit est caractérisé par RMN ¹H (Figure 89) et noté poly(CTFE-alt-CkN⁺EVE). Les signaux des protons méthyléniques et méthyliques du groupement amine tertiaire situés entre 2,0 et 2,5 ppm ont disparu alors qu'un signal intense est apparu entre 3,0 et 3,5 ppm. Ce dernier correspond aux protons de groupements ammonium quaternaire -CH₂-N⁺ et CH₃-N⁺ et confirme le succès de la réaction. Le copolymère a également été caractérisé par ATG et se dégrade sous air en trois étapes majeures : entre 100 et 150 °C par la perte des molécules d'eau adsorbées, entre 150 et 220 °C par la dégradation des groupements ammonium et de 200 à 700 °C par la dégradation complexe des fonctions éther vinylique puis du squelette fluorocarboné. Le copolymère poly(CTFE-alt-CkN+EVE) présente ainsi une température à 10 % de perte de masse de 216 °C une fois l'eau évaporée, ce qui convient parfaitement pour un usage en pile à combustible alcaline à cœur solide. Le principal inconvénient de ce matériau reste son hydrosolubilité du fait du haut taux de fonctionnalisation. Une solution envisageable pour surmonter cette limitation serait une photo-réticulation des groupements azido encore présents dans le copolymère 106.

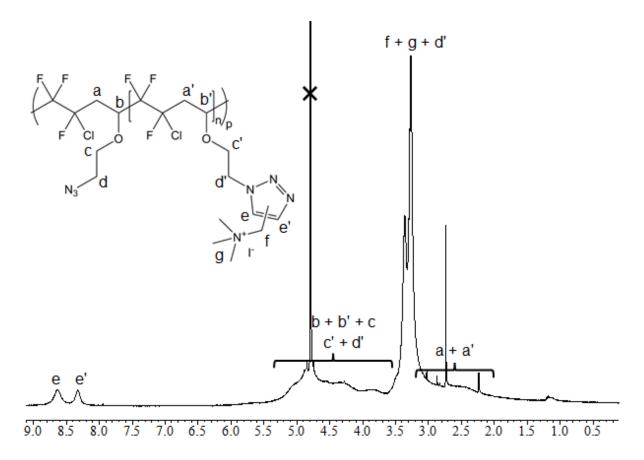


Figure 89 : Spectre RMN ¹H du copolymère poly(CTFE-alt-CkN⁺EVE) enregistré dans le D₂O.

B. Méthylation des copolymères poly(CTFE-alt-2MeNEV)

Malgré les probables réactions de transfert observées par spectroscopie RMN et confirmées par sa faible masse molaire, le copolymère poly(CTFE-alt-2MeNEV) (Exp. CN1) a été fonctionnalisé par méthylation car il contient des atomes d'azote et donc potentiellement des groupements amine tertiaire intacts. La réaction a été réalisée dans l'acétone, en présence d'un excès d'iodométhane, à température ambiante pendant 12 heures. Après réaction, le produit est précipité dans l'éther diéthylique, confirmant l'introduction de charges le long de la chaine polymère. Les spectres RMN ¹H et ¹³C du produit sont présentés en Figure 90 et Figure 91.

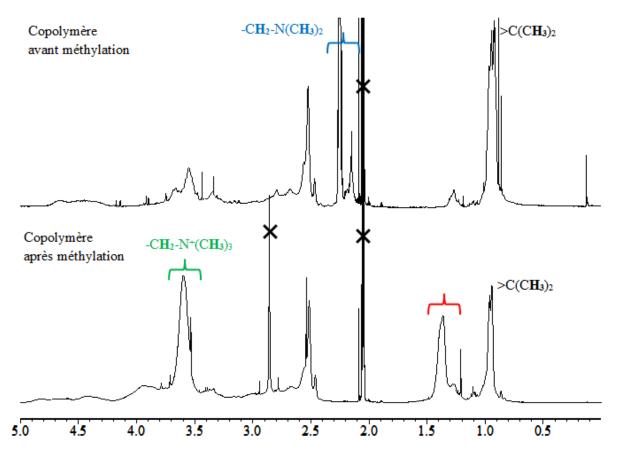


Figure 90 : Spectres RMN ¹H des copolymères poly(CTFE-alt-2MeNEV) (Exp. CN1) (spectre du haut) et poly(CTFE-alt-2MeNEV) (CN⁺L) (spectre du bas), enregistrés dans l'acétone deutéré.

Une fois méthylé, les signaux situés à 2,3 (RMN ¹H) et 48,9 ppm (RMN ¹³C), caractéristiques des protons et carbones liés à l'atome d'azote disparaissent. Au contraire, des signaux intenses entre 3,5 et 3,7 ppm (RMN ¹H), et à 56,2 ppm (RMN ¹³C), attestent la présence de groupements -CH₃-N⁺, prouvant l'introduction d'ammoniums quaternaires dans le copolymère. De la même façon, on observe le déblindage des signaux attribués aux protons et carbones méthylèniques adjacents à l'atome d'azote, respectivement de 2,1 à 3,6 ppm, et de 68,1 à 73,8 ppm. Toutefois, l'apparition d'un signal intense à 1,4 ppm sur le spectre RMN ¹H indique de nouvelles réactions secondaires résultant probablement de la méthylation d'un groupement différent de l'amine tertiaire. Ainsi le spectre RMN ¹³C, présente un signal à 25,2 ppm caractéristique de carbones méthylèniques. On remarque enfin le signal à 67,4 ppm,

auparavant non visible car superposé au -CH₂-N-, qui représente donc un carbone méthylènique inhérent aux réactions de transfert.

Malgré des réactions de transfert encore non identifiées au cours de la copolymérisation, un copolymère poly(CTFE-alt-EV) porteur de groupements ammoniums non sensibles à la dégradation d'Hofmann a pu être obtenu. Le principal avantage de cette voie de synthèse est sa simplicité puisque la fonctionnalisation est réalisée en une étape contrairement aux copolymères porteurs d'atomes d'halogènes pendants qui nécessitent d'être iodés puis quaternisés. Toutefois, pour les copolymères poly(CTFE-alt-2MeNEV) présentent des faibles masses molaires et des températures de transition basses qui empêchent leur utilisation seuls comme précurseurs de membranes pour SAFC. La réalisation d'une "blende" avec d'autres polymères de hautes masses molaires ou une réticulation pourraient se révéler des pistes intéressantes de valorisation de ce copolymère.

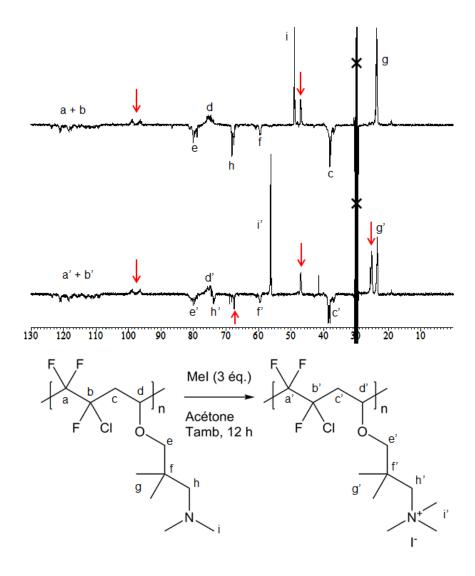


Figure 91 : Réaction de méthylation du poly(CTFE-alt-2MeNEV). Spectres RMN ¹³C du copolymère avant méthylation (Exp. CN1) (spectre du haut), et après méthylation (Exp. CN⁺1) (spectre du bas), enregistrés dans l'acétone d6.

C. Iodation et quaternisation des copolymères poly(CTFE-alt-2MeClEV) et poly(CTFE-alt-3BrEV)

1. Iodation des copolymères

De manière similaire au copolymère poly(CTFE-alt-CEVE), les trop hautes énergies de liaison C-Cl et C-Br empêchent la substitution directe de ces atomes. Une réaction de Finkelstein est donc réalisée pour remplacer celui-ci par un atome d'iode selon les paramètres optimaux déterminés par Valade et coll. Contrairement aux études réalisées sur le poly(CTFE-alt-CEVE), pour lequel l'iodation a fourni des rendements élevés et des taux d'iodation supérieurs à 90 %, les poly(CTFE-alt-2MeClEV) et poly(CTFE-alt-3BrEV) ont été plus difficiles à fonctionnaliser. En effet, malgré l'utilisation d'autoclaves fermés empêchant l'évaporation du solvant et dotés d'agitations mécaniques pour une meilleure homogénéisation du milieu, les taux d'iodation mesurés par RMN H varient de 50 à 63% au maximum (Tableau 13). Bien que les copolymères présentent une iodation incomplète, ils seront par la suite notés Poly(CTFE-alt-2MeIEV) et Poly(CTFE-alt-3IEV) par souci de simplification.

Tableau 13: Rendements et propriétés des copolymères poly(CTFE-alt-2MeIEV) et poly(CTFE-alt-3IEV).

Copolymère E	Exp.	Copolymère	Rendement	%	Mn	PDI	T_{g}	$T_{d,10\%}$
	Exp.	précurseur	(%)	Iodation	(g/mol)	PDI	(°C)	(°C)
Poly(CTFE-	I(CC12)	CC12	69	50	6300	2,73	32	330
alt-2MeIEV)	I(CC12)	CCI2	09	30	0300	2,73	32	330
Poly(CTFE-	I(C3Br2)	C3Br2	62	63	5100	2,50	77	267
alt-3IEV)	1(03212)	00212	02	0.5	2100	2,00	, ,	207

Les spectres RMN ¹H des copolymères iodés sont présentés en Figure 92 et Figure A110. Dans le cas du poly(CTFE-*alt*-3BrEV), la réussite de l'iodation est confirmée par l'apparition d'un signal (noté *e*) à 3,4 ppm. Celui-ci correspond aux protons du groupement -CH₂-I, moins déblindés que ceux du groupement -CH₂-Br (signal *d*), du fait de l'électronégativité plus faible de l'atome d'iode. Aucun autre changement des signaux n'est observé, indiquant une conservation du squelette initial. De même, les spectres RMN ¹⁹F ne présentent aucune différence après fonctionnalisation. Le taux d'iodation est déterminé en comparant l'aire sous le signal des protons adjacents aux deux halogènes selon l'Équation (12) pour le copolymère chloré et l'Équation (13) pour le copolymère bromé.

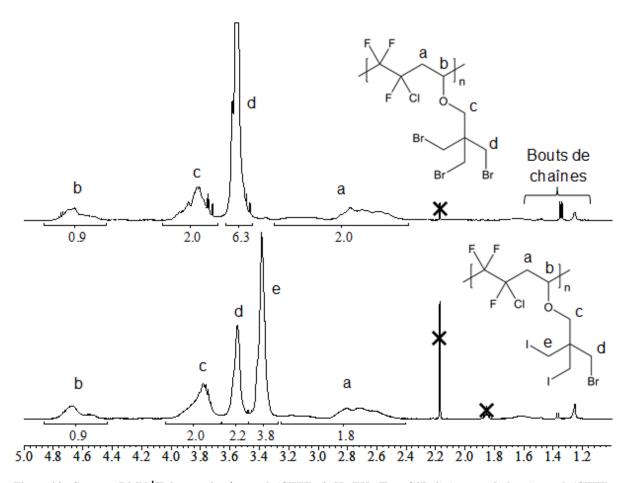


Figure 92 : Spectres RMN ¹H des copolymères poly(CTFE-alt-3BrEV) (Exp. C3Br2) (spectre du haut) et poly(CTFE-alt-3IEV) (Exp. I(C3Br2)) (spectre du bas) enregistrés dans le chloroforme deutéré.

$$\% Iodation\left(poly(CTFE-alt-2MeIEV)\right) = 100 \times \frac{\int_{3,2}^{3,4} cH_2 - l}{\left(\int_{3,4}^{3,8} cH_2 - cl\right) - 2 + \int_{3,2}^{3,4} cH_2 - l}$$
 (12)

$$\%Iodation\left(poly(CTFE-alt-3IEV)\right) = 100 \times \frac{\int_{3,3}^{3,5} CH_2 - I}{\int_{3,3}^{3,5} CH_2 - I + \int_{3,5}^{3,7} CH_2 - Br}$$
(13)

Les propriétés physico-chimiques des copolymères iodés ont également été déterminées par CES, ATG et DSC. Ceux-ci présentent des masses molaires voisines de celles des précurseurs chlorés et bromés du fait de la faible influence de l'atome d'iode sur le rayon hydrodynamique des copolymères en solution. De manière similaire au poly(CTFE-alt-IEVE) dont la stabilité thermique est accrue par rapport au poly(CTFE-alt-CEVE), la température à 10 % de perte de masse du poly(CTFE-alt-2MeIEV) atteint 330 °C contre 215 °C pour son précurseur chloré. Au contraire, celle du poly(CTFE-alt-3IEV) décroit légèrement, passant de 295 à 267 °C après iodation.

Les différents copolymères présentent des propriétés physico-chimiques satisfaisantes et ont été utilisés pour la dernière étape de fonctionnalisation visant à introduire les groupements ammonium nécessaires à la conduction des ions hydroxydes.

2. Quaternisation des copolymères iodés

Une fois les copolymères iodés, la dernière étape de la fonctionnalisation consiste à substituer les atomes d'iode pendants par des groupements ammonium. Les différentes conditions expérimentales utilisées sont réunies dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Conditions expérimentales des réactions de quaternisation des terpolymères poly(CTFE-alt-2MeIEV) et poly(CTFE-alt-3IEV).

Copolymère	Exp.	Copolymère précurseur	Amine	Conditions	T (°C)	RMN
	Q1	I(CCl2)	NMe ₃ (aqueuse)	Ballon	75	Nouveaux signaux
Poly(CTFE- alt- 2MeN ⁺ EV)	Q2	I(CCl2)	NMe ₃ (gazeuse)	Autoclave	75	Nouveaux signaux
	Q3	I(CCl2)	NEt ₃	Ballon	75	Pas de réaction
	Q4	I(CC12)	HNMe ₂ (aqueuse)	Autoclave	70	Nouveaux signaux
Poly(CTFE- alt-3N ⁺ EV)	Q5	I(C3Br2)	NMe ₃ (aqueuse)	Autoclave	75	Nouveaux signaux
	Q6	I(C3Br2)	NMe ₃ (aqueuse)	Autoclave	65	Pas de réaction

Les tentatives de quaternisation ont été réalisées avec différentes amines : diméthyalmine en solution aqueuse, triméthylamine (aqueuse et gazeuse) et triéthylamine, sous différentes conditions opératoires (réactions menées en ballon ou en autoclave) à des températures comprises entre 65 et 75 °C. Malgré la simplicité et l'efficacité de cette étape pour les co- et terpolymères à base de CTFE et de vinyloxy-2-chloroéthane (CEVE)^{77, 92}, aucune des réactions réalisées ici n'a montré de résultats concluants. En effet, dans un premier cas (EXP. Q3 et Q6) aucun changement de solubilité n'a été observé et les spectres RMN ¹H des produits récupérés correspondent en tout point à ceux des copolymères précurseurs, indiquant l'absence totale de fonctionnalisation. Dans un second cas, les copolymères dont la solubilité restait également inchangée, présentaient en RMN ¹H une série de signaux complexes entre 4,0 et 6,0 ppm en plus de ceux du matériau iodé. Le spectre RMN ¹H de l'échantillon Q4 est donné en exemple sur la Figure 93.

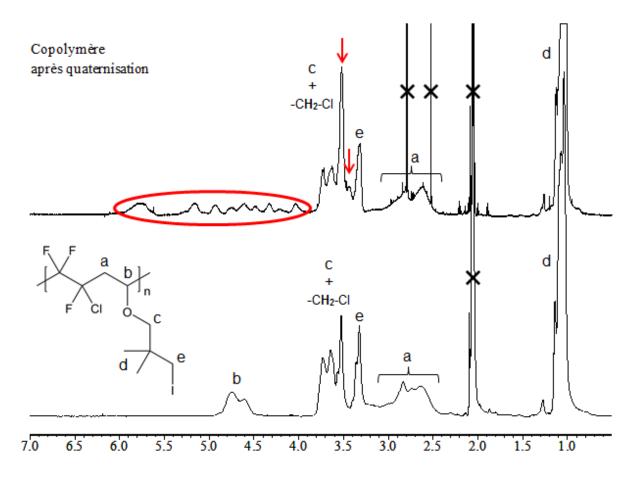


Figure 93 : Spectre RMN ¹H avant (spectre du bas) et après quaternisation (Exp. Q4) (spectre du haut) du copolymère iodé poly(CTFE-alt-2MeIEV) (Exp. I(CCl2)) enregistrés dans l'acétone d6.

Ce dernier présente tous les signaux caractéristiques du poly(CTFE-alt-2MeIEV) en particulier celui des protons adjacents à l'atome d'iode à 3,3 ppm (noté *e*) indiquant un pourcentage de fonctionnalisation très faible. Aucun pic intense pouvant être attribué à des groupements méthyliques d'ammonium n'est visible malgré l'augmentation du signal à 3,6 ppm et l'apparition d'un épaulement à 3,4 ppm (indiqués par des flèches rouges) situés dans la zone de déplacement chimique de ce type de protons. Enfin, la zone située entre 4,0 et 6,0 ppm contient une série de signaux larges et superposés qui indiquent des réactions secondaires complexes.

Ainsi malgré le succès de la copolymérisation et de l'iodation des copolymères poly(CTFE-alt-2MeClEV) et poly(CTFE-alt-3BrEV), aucune fonctionnalisation en ammonium quaternaire n'a pu être réalisée, contrairement aux copolymères poly(CTFE-alt-CEVE). Un facteur stérique, du fait de l'encombrement plus important autour des atomes d'iode, pourrait expliquer cet échec. De fait, cette voie de synthèse n'a pu être considérée pour la synthèse de copolymères fluorés porteurs de groupements ammonium non sensibles à la dégradation d'Hofmann.

D. Synthèse et fonctionnalisation des copolymères poly(CTFE-alt-CCEV)

Les groupements époxydes du poly(CTFE-alt-GcEV) peuvent réagir avec les amines primaires pour former une amine secondaire et un alcool 107 (Figure 94), l'objectif étant ensuite de

méthyler l'amine secondaire obtenue. Bien que séduisant, ce chemin présente deux inconvénients majeurs : i/ la présence d'un atome d'hydrogène en position β de l'ammonium rendant le matériau vulnérable à la dégradation d'Hofmann, ii/ l'amine secondaire formée peut réagir sur un groupement époxyde porté par une autre chaine polymère, formant ainsi un réseau tridimensionnel insoluble 108 .

Figure 94: Réactions possibles d'aminolyse et de méthylation du copolymère poly(CTFE-alt-GcEV).

L'utilisation directe du copolymère poly(CTFE-alt-GcEV) a donc été abandonnée au profit de celle d'un copolymère porteur d'un carbonate cyclique, le poly(CTFE-alt-CCEV). Deux voies de synthèse ont été utilisées à partir du vinyloxy-2-méthyloxiranne (Figure 95) : A/ carbonatation du monomère et copolymérisation avec le CTFE ou B/ copolymérisation du GcEV avec le CTFE et post-fonctionnalisation du copolymère obtenu. La première a été détaillée dans le Chapitre II (Section III-B-2) et dans la partie II de ce chapitre. La sous-partie suivante présente la seconde et compare les deux copolymères poly(CTFE-alt-CCEV) en termes de propriétés physico-chimiques.

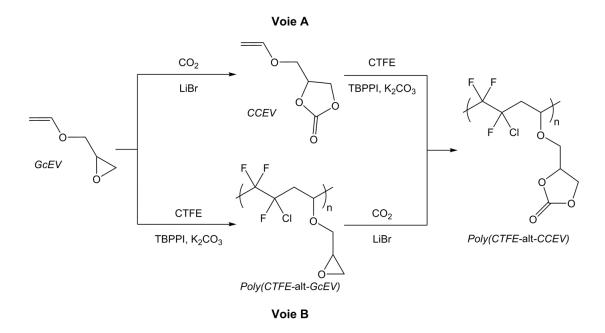


Figure 95 : Chemins réactionnels envisagés pour l'obtention du copolymère poly(CTFE-alt-CCEV) à partir du vinyloxy-2-méthyloxiranne (GcEV).

1. Carbonatation des copolymères poly(CTFE-alt-GcEV)

La carbonatation du copolymère poly(CTFE-alt-GcEV) a été réalisée dans des conditions similaires à celles utilisés pour le vinyloxy-2-méthyloxiranne (GcEV) : réaction réalisée en autoclave sous pression de CO₂, dans le DMF en présence de bromure de lithium comme catalyseur (5 %mol. par rapport au motif du copolymère). Le produit est purifié par précipitation dans le méthanol froid, séché et analysé par RMN ¹H (Figure 96) et ¹⁹F.

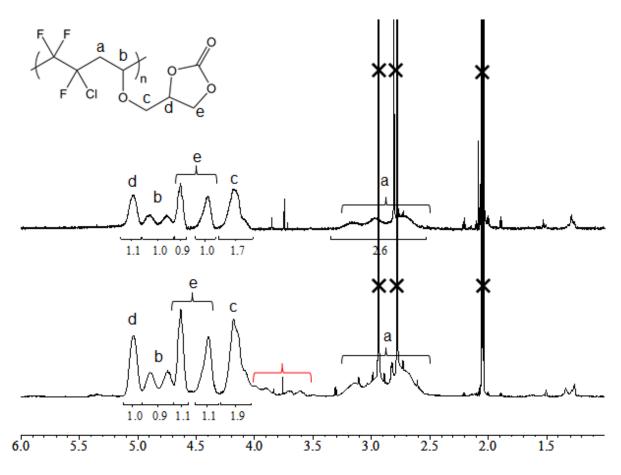


Figure 96 : Spectres RMN ¹H enregistrés dans l'acétone d6 des copolymères poly(CTFE-alt-CCEV) synthétisés par copolymérisation directe (voie A, spectre du haut) et par carbonatation du poly(CTFE-alt-GcEV) (voie B, spectre du bas).

Le spectre RMN ¹H du copolymère carbonaté est similaire à celui du produit obtenu par la voie B avec la présence des signaux caractéristiques du groupement carbonate : protons méthyléniques de l'éther (noté *c*) à 4,1 ppm, protons méthyléniques adjacents au cycle sous forme de deux massifs (noté *e*) à 4,4 et 4,6 ppm et proton méthynique à 5,1 ppm, respectivement. On note toutefois la présence de signaux faibles entre 3,5 et 4,0 ppm (indiqués par une accolade rouge). Aucun changement significatif n'est observé par RMN ¹⁹F ce qui confirme l'absence de réactions secondaires sur le squelette fluoré. Ces signaux correspondent soit à des groupements époxydes résiduels qui indiquent une conversion en carbonate non totale du fait de l'enchevêtrement des chaînes polymères, soit à un faible pourcentage de réactions secondaires comme une ouverture de ces cycles. La faible intensité des signaux et leur superposition empêchent toutefois de déterminer une valeur précise.

Tableau 15 : Propriétés physico-chimiques des copolymères poly(CTFE-alt-CCEV) obtenus par les voies de synthèse A et B.

Voie	Exp.	Rendement (%)	Mn (g/mol)	PDI	T _g (°C)	T _{d,10%} (°C)
A	CCC1	65	9600	1,46	35	307
В	Carb(CGc1)	44	13500	1,52	35	271

Le Tableau 15 présente les propriétés physico-chimiques des copolymères poly(CTFE-alt-CCEV) obtenus par les deux voies de synthèse A et B. La voie B permet d'obtenir des masses molaires plus élevées du fait de la taille réduite de l'éther vinylique GcEV, toutefois le pourcentage de carbonatation n'est pas total. Au contraire, la copolymérisation directe du CCEV assure l'absence d'époxydes résiduels mais avec des masses molaires plus faibles et la présence plus importante de diades CTFE-CTFE. Les propriétés thermiques des copolymères s'avèrent très proches : une température de transition vitreuse de 35 °C dans les deux cas, et des températures à 10 % de perte de masse supérieures à 250 °C, acceptables pour un usage en pile à combustible alcaline à cœur solide. Les deux voies de synthèse se révèlent donc viables pour l'obtention du copolymère poly(CTFE-alt-CCEV). On note toutefois que la voie B présente un rendement inférieur du fait de deux étapes de précipitation nécessaires à la purification du matériau, contre une seule pour la voie A.

2. Fonctionnalisation par aminolyse des groupements carbonate

Les cyclocarbonates peuvent réagir avec un grand nombre de nucléophiles 109. Les plus couramment utilisés sont les amines qui entrainent l'ouverture du cycle et la formation d'une fonction carbamate (uréthane) et d'un alcool. Selon l'attaque nucléophile envisagée, deux isomères de configuration peuvent être obtenus, l'un porteur d'un alcool primaire, l'autre d'un alcool secondaire. Tomita et coll. 110 ont ainsi étudié l'influence des substituants portés par le cyclocarbonate lors d'une aminolyse par l'hexylamine sur le ratio alcool secondaire/alcool primaire du produit final. Ils ont obtenu un rapport de 100 : 0 avec un carbonate porteur d'un groupement électroattracteur -CF₃. Au contraire, le ratio atteint 55 : 45 pour un groupement donneur comme -CH3. Ces auteurs ont aussi constaté une diminution de la conversion et de la vitesse réactionnelle lorsque le caractère donneur des substituants augmente, passant de 100 % en 1 h pour -CF₃ à 75 % en 50 jours pour -CH₃. Tabushi et Oda¹¹¹ ont montré une corrélation entre le nombre d'hydrogène en position α d'une amine primaire et la vitesse de réaction : $H_2N-CH_2R > H_2N-CHR_1R_2 > H_2N-CR_1R_2R_3$. Ces travaux corroborent les résultats de Webster et Crain¹¹² qui relèvent l'absence de réaction entre le cyclocarbonate de propylène et les amines aromatiques, les amines secondaires acycliques et les amines primaires portées par un carbone tertiaire. Couvret et al. 113 ont montré une cinétique réactionnelle similaire pour des molécules modèles et des polymères acryliques porteurs de groupements carbonate pendants. Au contraire, Nemirovsky et Skorokhodov¹¹⁴ observent une réaction plus rapide de la butylamine avec le poly(carbonate de vinylidène) qu'avec le carbonate d'éthylène. La réaction étant catalysée par les groupements hydroxyle (et donc autocatalysée)¹⁰⁹, ils attribuent ce résultat aux hydroxyuréthanes voisins sur la chaîne polymère. Enfin, en étudiant la synthèse de polyuréthanes par réaction carbonate-amine, Diakoumakos et Kotzev¹¹⁵ ont proposé un mécanisme de la réaction, catalysée par la triméthylamine (Figure 97).

Figure 97 : Mécanisme de l'aminolyse des cyclocarbonates catalysée par la triéthylamine, proposé par Diakoumakos et Kotzev¹¹⁵.

La réaction d'aminolyse est donc possible sur des polymères porteurs de carbonate pendants comme le poly(CTFE-alt-CCEV). L'objectif est de fonctionnaliser ce dernier avec la *N*,*N*,2,2-tétraméthylpropane-1,3-diamine (Figure 98), molécule portant deux groupements amines : une amine primaire réactive vis-à-vis du cyclocarbonate, et une amine tertiaire non réactive, mais pouvant catalyser la réaction comme la triéthylamine¹¹⁵. Cette dernière pourra ensuite être transformée en groupement ammonium lors d'une étape finale de méthylation. Les conditions de réaction sont résumées dans le Tableau 16.

Figure 98 : Synthèse du copolymère poly(CTFE-alt-UrEV) par réaction d'aminolyse du poly(CTFE-alt-CCEV). x et y représentent le pourcentage des deux isomères de configuration.

Tableau 16 : Conditions expérimentales des réactions d'aminolyse du poly(CTFE-alt-CCEV) catalysée par la triéthylamine.

Evo	Exp. Solvant T (°C) T		Temps (h)	Rapport molaire	Catalyseur	Rendement
Exp.	Sorvani	1 (C)	Temps (ii)	carbonate/amine	(%mol)	(% mol)
Ur1	DMF	80	24	1,00 : 1,05	2	43
Ur2	DMF	80	48	1,00:1,50	6	41

La première réaction d'aminolyse (Exp. Ur1) a été réalisée avec un rapport carbonate/amine de 1/1,05, 2 % mol. de triéthylamine par rapport aux groupements carbonate, dans le DMF à 80 °C pendant 24 heures. Le produit récupéré a d'abord été analysé par spectroscopie IR et comparé au copolymère poly(CTFE-alt-CCEV) précurseur (Figure 99). L'apparition de plusieurs signaux confirme le succès de la fonctionnalisation : entre 1300 et 1600 cm⁻¹, les déformations dans le plan (symétrique et asymétrique) des groupements -CH₂- et -CH₃ introduits par la N,N,2,2-tétraméthylpropane-1,3diamine, et entre 2700 et 3000 cm⁻¹ les élongations de ces même groupements. On note surtout l'apparition d'un signal large entre 3100 et 3700 cm⁻¹ caractéristique des élongations des liaisons O-H et N-H de l'hydroxyuréthane, ainsi que celle d'un pic intense à 1698 cm⁻¹ correspondant à l'élongation de la double liaison C=O de cette fonction¹¹⁶. Enfin, le signal à 1786 cm⁻¹ attribué à la liaison C=O du cyclocarbonate diminue significativement par rapport au copolymère précurseur, sans toutefois disparaître, indiquant une conversion partielle. Pour améliorer ce résultat, un excès d'amine plus important a été introduit dans le milieu réactionnel qui a réagi pendant 48 heures (Exp. Ur2). Le spectre IR du copolymère (Figure 99) montre la diminution du signal de la liaison carbonate à 1786 cm⁻¹ et la nette augmentation de celui du C=O_{uréthane} qui confirme un taux de conversion plus élevé. Le copolymère fonctionnalisé, noté poly(CTFE-alt-UrEV), a été caractérisé par RMN ¹H, ¹³C et ¹⁹F.

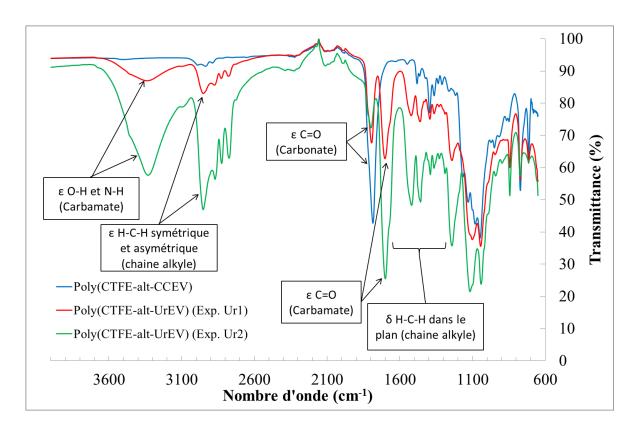


Figure 99 : Spectres infrarouge en transmittance des copolymères poly(CTFE-alt-CCEV) (courbe bleue), et poly(CTFE-alt-UrEV) (Exp. Ur1 courbe rouge, et Exp. Ur2, courbe verte).

Le spectre RMN ¹H (Figure 100) confirme la fonctionnalisation avec l'apparition de nombreux signaux propres à la *N*,*N*,2,2-tétraméthylpropane-1,3-diamine : les protons méthyliques à 0,9 ppm, les protons méthyliques et méthyléniques adjacents à l'atome d'azote entre 2,1 et 2,5 ppm. La superposition des signaux rend l'analyse du spectre complexe, mais il est toutefois possible de confirmer la présence de la fonction hydroxyuréthane par l'apparition des signaux à 3,1 et 6,5 ppm, attribués respectivement aux protons -CH₂-NH- et -CH₂-NH-. Il n'est toutefois pas possible de déterminer le pourcentage de conversion des carbonates ou le ratio des isomères de configuration par cette méthode.

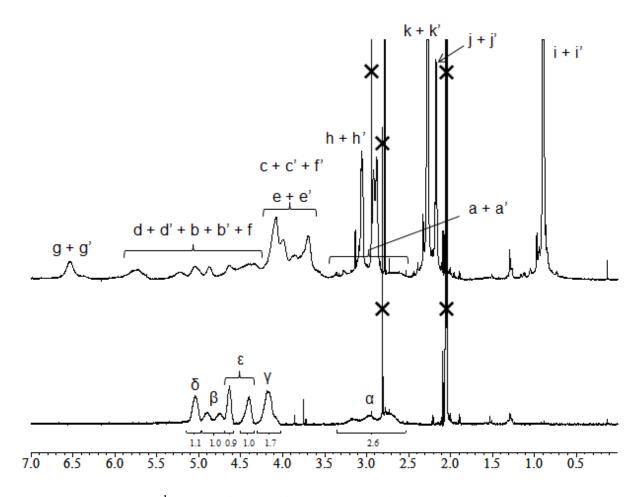


Figure 100 : Spectres RMN ¹H enregistrés dans l'acétone d6 du copolymère poly(CTFE-alt-CCEV) (spectre du bas) et du copolymère poly(CTFE-alt-UrEV) (Exp. Ur2). Les indexations des pics correspondent à celles notées sur la Figure 98.

3. Méthylation des copolymères poly(CTFE-alt-UrEV)

La liaison uréthane présente le défaut d'être hydrolysable en milieu alcalin selon le mécanisme présenté en Figure 101¹¹⁷, phénomène utilisé pour le recyclage des poly(uréthanes)^{118, 119}. Dans le cas des carbamates primaires, la dégradation s'effectue par une élimination (E₁cB) formant un isocyanate qui est lui-même hydrolysé pour donner une amine primaire et du CO₂. Au contraire, les uréthanes secondaires s'hydrolysent par une attaque nucléophile (B_{AC}2) sur la liaison carbonyle : l'intermédiaire tétraédrique obtenu libère un alcool puis du CO₂ pour former une amine secondaire. Ces composés semblent donc inutilisables pour une application comme membrane de SAFC. Toutefois Kalinina et coll. ¹²⁰ qui ont synthétisé des copolymères à base de *N*-phénylmaléimide et d'éthers vinyliques porteurs de carbonates cycliques, réticulés par différentes diamines, n'ont observé aucune solubilisation des matériaux immergés dans une solution d'hydroxyde de sodium (50 %) à 150 °C pendant 3 heures. Ceci indique l'absence de dégradation des liaisons uréthanes durant ce laps de temps. De même, Mabey et Mill¹²¹ ont montré une grande différence de stabilité entre les carbamates primaires et secondaires. Ainsi, les premiers tendent à s'hydrolyser à température ambiante très rapidement du fait de leur mécanisme de dégradation, tandis que les seconds peuvent être stabilisés par le choix judicieux des groupements portés par l'atome d'azote (Tableau 17). On remarque ainsi que la

présence d'un groupement électro-donneur comme un méthyle sur l'atome d'azote allonge considérablement le temps de demi-vie des différents carbamates considérés, passant de 1,5 jours à 5200 ans pour les *N*-phényle-*O*-phényle carbamate et *N*-méthyle-*N*-phényle-*O*-phényle carbamate, respectivement.

1/
$$R_1$$
 OR_3 R_1 OR_3 R_2 OR_3 R_1 OR_3 R_1 OR_3 R_2 OR_3 R_1 OR_3 OR_3 OR_4 OR_5 OR_5 OR_6 $OR_$

Figure 101 : Mécanisme de dégradation par hydrolyse basique des fonctions uréthanes primaire (1/) et secondaire (2/) proposé par Larson et Weber 117 . R_1 et R_2 représentent des groupements alkyles ou aromatiques.

Tableau 17 : Temps de demi-vie de différents carbamates lors d'une hydrolyse à pH = 7 et T = 25 °C calculés par Mabey et Mill 121 . R_1 , R_2 et R_3 représentent les groupements portés par les carbamates comme indiqués en Figure 101.

R ₃	\mathbf{R}_1	\mathbb{R}_2	t _{1/2}
C ₆ H ₅	C_6H_5	Н	1,5 ј
C_6H_5	C ₆ H ₅	CH ₃	5200 ans
P-NO ₂ C ₅ H ₄	C_6H_5	Н	26 s
P-NO ₂ C ₅ H ₄	C_6H_5	CH ₃	2700 ans
$1-C_{10}H_9$	CH ₃	Н	8,5 j
$1-C_{10}H_9$	CH ₃	CH ₃	1200 ans

L'objectif de l'étape de méthylation est donc double : introduire le groupement ammonium nécessaire à la conductivité des ions hydroxydes mais aussi stabiliser la fonction uréthane. Différents travaux ont montré la possibilité de méthyler les carbamates primaires avec l'iodométhane 122-124. Néanmoins ces réactions sont toujours conduites en présence d'une base forte : hydrure de sodium, bis(triméthylsilyl)amidure de lithium (LiHDMS), hydroxyde de potassium,... Ainsi Jeschke et coll. 124 ont réalisé la méthylation du *O*-méthyl-*N*-allylcarbamate en présence de LiHDMS avec un rendement de 96 % (Figure 102).

Figure 102 : Méthylation du O-méthyl-N-allylcarbamate en présence de LiHDMS et d'iodométhane réalisée par Jeschke et coll. 124

Toutefois, pour ne pas placer le copolymère poly(CTFE-*alt*-UrEV) dans des conditions trop agressives, celui-ci est dissous dans l'acétone et mis en contact avec l'iodométhane seul. Après purification et séchage, le copolymère est analysé par RMN ¹H (Figure A111) et ¹³C (Figure 103), pour un rendement massique de 85 %. De manière similaire au copolymère poly(CTFE-*alt*-2MeNEV), la disparition des signaux correspondants aux protons -CH₂-N(CH₃)₂ compris entre 2,0 et 2,5 ppm et l'apparition des signaux caractéristiques du groupement ammonium quaternaire entre 3,0 et 3,5 ppm montre que la méthylation de l'amine tertiaire est totale. En RMN ¹³C (DEPT 135), le déplacement des signaux situés à 48,6 et 69,5 ppm (attribués respectivement à -N(CH₃)₂ et -CH₂-N(CH₃)₂) à 55,9 et 73,7 ppm confirme ce résultat, les autres signaux restant quasiment inchangés. Toutefois, aucun nouveau signal positif pouvant correspondre à l'introduction d'un groupement méthyle sur la fonction uréthane n'est observé. L'iodométhane seul apparait donc comme trop faible pour méthyler efficacement la fonction carbamate du copolymère. L'utilisation conjointe d'une base ou d'un agent méthylant plus fort comme le trifluorométhanesulfonate de méthyle capable de fonctionnaliser les amides ¹²⁵ pourrait permettre de réaliser cette réaction.

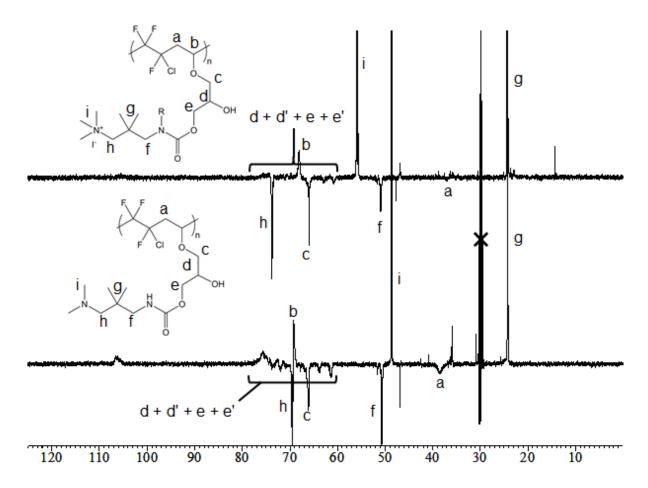


Figure 103 : Spectres RMN ¹³C (DEPT 135) des copolymères poly(CTFE-alt-UrEV) (spectre du bas) et poly(CTFE-alt-UrN+EV) (spectre du haut) enregistrés respectivement dans l'acétone d6 et le D₂O.

Néanmoins, un nouveau copolymère alterné CTFE-EV quaternisé et non sensible à la dégradation d'Hofmann a été synthétisé avec succès. Sa dégradation thermique a été étudiée par analyse thermogravimétrique sous air, montrant un premier palier de dégradation entre 100 et 200 °C attribué à la perte des groupements ammonium avec une température à 10 % de perte de masse de 179 °C, compatible avec une utilisation en SAFC. Le copolymère reste toutefois hydrosoluble du fait de la forte quantité de charges présente le long de la chaine, requérant l'utilisation d'une technique de réticulation. Cette dernière peut être envisagée par l'utilisation d'une fraction de molécules porteuses de deux fonctions amine primaire lors de l'étape d'aminolyse du copolymère poly(CTFE-alt-CCEV) (Figure 104). Cette molécule réagissant avec deux cyclocarbonates pourrait créer des ponts interchaines et former un réseau tridimensionnel insoluble. L'utilisation de diamines variées permettrait de contrôler les propriétés du matériau final, en particulier sa souplesse, par l'introduction de groupements -O-CH₂-CH₂- par exemple.

$$F = HO$$

$$H_{2}N$$

$$H_{3}N$$

$$H_{4}N$$

$$H_{2}N$$

$$H_{4}N$$

$$H_{5}N$$

$$H_{7}N$$

$$H$$

Figure 104 : Procédé de réticulation par aminolyse du copolymère poly(CTFE-alt-CCEV) par une diamine primaire téléchélique. R₂ représente un groupement alkyle, aromatique,...

IV. Conclusion

Deux voies de synthèse ont été considérées pour obtenir des copolymères fluorés porteurs de groupements cationiques. La première voie de synthèse s'attachait à fonctionnaliser le copolymère poly(CTFE-alt-IEVE), déjà utilisé comme précurseur de diverses membranes de PAC, pour le rendre utilisable comme matériau de membrane pour SAFC. Malgré le succès de la substitution nucléophile d'un alcoolate porteur d'une fonction amine tertiaire sur une molécule modèle, la réaction n'a pu être transposée au copolymère sans obtenir de réactions secondaires ou de produits insolubles probablement dus à des réactions de réticulation. Un autre chemin réactionnel a alors été envisagé : substituer les atomes d'iode pendants du copolymère poly(CTFE-alt-IEVE) par des groupements azido pour réaliser une cycloaddition 1,3 dipolaire de Huisgen avec la 1-diméthylamino-2-propyne. En présence de catalyseur au cuivre, le produit obtenu était insoluble dans les solvants usuels, probablement du fait du caractère ligand des amines tertiaires greffées, formant un gel physique insoluble. Au contraire, la cycloaddition thermique a permis d'atteindre un taux de greffage proche de 60 % et le rapport des isomères [1,4]/[1,5] a été estimé à 60/40 par RMN ¹H. L'étape finale de méthylation, a permis la conversion totale des amines tertiaires en ammonium quaternaire et l'obtention du copolymère poly(CTFE-alt-CkN⁺EVE) qui présente une bonne stabilité thermique avec une température à 10 % de perte de masse supérieure à 200 °C. Ce méthode originale a permis une valorisation des copolymères poly(CTFE-alt-CEVE) nécessitant toutefois un nombre conséquent d'étapes de synthèse.

Pour palier ce défaut, la seconde voie de synthèse consistait à copolymériser le CTFE avec les éthers

vinyliques originaux synthétisés par transéthérification du vinyloxyéthane catalysée par le palladium. Les copolymérisations ont été réalisées avec succès pour cinq couples CTFE-EV, conduisant à des copolymères dont la composition a été déterminée par analyse élémentaire. En combinant ces résultats avec les caractérisations RMN ¹H et ¹⁹F, l'alternance quasi-parfaite a pu être vérifiée pour quatre copolymères : seul le copolymère poly(CTFE-alt-2MeNEV) présentait des réactions de transfert et de terminaison probablement dues au groupement amine tertiaire. Les propriétés physico-chimiques des copolymères (masses molaires, indices de polymolécularité, température à 10 % de perte de masse, température de transition vitreuse) ont été déterminées, et ceux-ci ont ensuite été fonctionnalisés par des méthodes variées. Ainsi, malgré sa structure complexe, le copolymère poly(CTFE-alt-2MeNEV) a pu être méthylé avec succès, formant un copolymère poly(CTFE-alt-EV) porteur d'ammoniums quaternaires non sensibles à la dégradation d'Hofmann. Le copolymère poly(CTFE-alt-CCEV) porteur d'un carbonate cyclique pendant a pu être obtenu par deux voies de synthèse : i/ copolymérisation directe du CTFE et du CCEV, ou ii/ carbonatation des groupements époxyde du copolymère poly(CTFE-alt-GcEV). La première voie conduit à un copolymère portant exclusivement des fonctions carbonates, mais dont l'alternance est imparfaite (présence de diades CTFE-CTFE) et les masses molaires plus faibles. Au contraire, la seconde méthode produit des copolymères de masses molaires plus élevées et parfaitement alternés bien que la carbonatation ne soit pas totale. Le copolymère poly(CTFE-alt-CCEV) a ensuite été aminolysé avec un haut pourcentage de conversion : cette réaction a entrainé l'ouverture du cycle et la formation d'un pont uréthane qui a permis le greffage d'une fonction amine tertiaire. Cette dernière a ensuite été entièrement méthylée pour obtenir un copolymère original porteur d'un groupement ammonium avec une température à 10 % de perte de masse sous air supérieure à 170 °C. L'iodométhane s'avère toutefois peu efficace pour méthyler la fonction uréthane et ainsi augmenter sa stabilité à l'hydrolyse. L'utilisation d'un agent méthylant fort ou d'une base en combinaison de l'iodure de méthyle pourraient représenter des solutions efficaces.

Ainsi, trois copolymères fluorés originaux porteurs d'ammoniums quaternaires non sensibles à la dégradation d'Hofmann ont pu être synthétisés par trois voies de synthèse différentes. Les copolymères poly(CTFE-alt-CkN+EVE) et poly(CTFE-alt-UrN+EV) présentent toutefois l'inconvénient d'être hydrosolubles à haut taux de fonctionnalisation. Plusieurs solutions s'offrent pour palier ce défaut : i/ diminuer le taux de quaternisation, au détriment de la conductivité, ii/ augmenter les masses molaires, ou iii/ créer un réseau tridimensionnel, par photo-réticulation des groupements azido résiduels du poly(CTFE-alt-CkN+EVE) ou réaction avec des di-alcynes, ou encore par l'ajout d'un pourcentage de diamine primaire lors de l'aminolyse du poly(CTFE-alt-CCEV).

V. Partie expérimentale

A. Réactifs

Le chlorotrifluoroéthylène (CTFE, [CAS 79-38-9]) a été fourni par Honeywell (Buffalo, NY, USA). Le tert-butylperoxypivalate (TRIGONOX 25-C75, 75 % dans une huile minérale, [CAS 927-07-1]) et le perfluoro-3-éthyl-2,4-diméthyl-2-pentène ont été offerts respectivement par AkzoNobel (Compiègne, France) et le Pr. T. Ono (NIAIST, Japon). Le persulfate d'ammonium (pureté ≥ 98,0 %, [CAS 7727-54-0]), le vinyloxy-2-chloroéthane (pureté 99%, [CAS 110-75-8]) le tert-butylate de potassium (pureté 95 %, [CAS 865-47-4]), le chlorure de benzyle (pureté 99 %, [CAS 100-44-7]), l'azoture de sodium (pureté ≥ 99,5 %, [CAS 26628-22-8]), le bromure de cuivre (I) (pureté 98 %, [CAS 7787-70-4]), la 1,1,4,7,10,10-hexaméthyltriéthylènetétramine (pureté 97 %, [CAS 3083-10-1]), l'iodure de sodium (pureté ≥ 99,5 %, [CAS 7681-82-5]), la triméthylamine aqueuse (45 % mass., [CAS 75-50-3]) et le bromure de lithium (pureté ≥ 99 %, [CAS 7550-35-8]) ont été commandés chez Sigma-Aldrich. Le 3-(diméthylamino)-2,2-diméthylpropan-1-ol (pureté 97%, [CAS 19059-68-8]), la 1diméthylamino-2-propyne (pureté 98 %, [CAS 7223-38-3]), la N,N,2,2-tétraméthylpropane-1,3diamine (pureté 98 %, [CAS 53369-71-4] et l'iodure de méthyle (pureté 99 %, [CAS 74-88-4]) ont été obtenus auprès d'abcr. Le carbonate de potassium (pureté 98 – 100 %, [CAS 584-08-7]) a été acheté auprès de Riedel-de Haën. L'acétone (pureté ≥ 99,5 %), l'acétonitrile (HPLC, pureté ≥ 99,9 %), le diméthylecarbonate (pureté ≥ 99 %), le diméthylformamide (pureté 99,8 %), le tétrahydrofurane (pureté ≥ 99,9 %) et le méthanol (GC, pureté ≥ 99,8 %) ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich et utilisés sans purification supplémentaire. L'eau (grade HPLC) a été commandée chez Fischer Scientific, et le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (Solkane®365mfc) a été gracieusement fourni par Solvay S.A. (Tavaux, France) et distillé sur CaH₂ avant utilisation. L'acétone et le chloroforme deutérés (puretés ≥ 99,8 %) ainsi que le 2,5-dichlorobenzyl trifluorure (pureté 98%) utilisés pour la RMN ont été achetés respectivement auprès d'Euroiso-top et Sigma-Aldrich.

B. Copolymérisation radicalaire du CTFE et des éthers vinyliques

Toutes les copolymérisations ont été réalisées dans un autoclave Parr de 100 ml muni d'un disque de rupture (3000 psi), d'un manomètre, de valves d'insertion et d'une agitation mécanique. Avant la réaction, les solides, en particulier du carbonate de potassium (3 %mol par rapport à la quantité de matière totale en éthers vinyliques) sont placés dans l'autoclave qui est fermé et placé sous pression d'azote à 20 bars pour détecter d'éventuelles fuites. Celui-ci est ensuite placé sous vide (10⁻² mbar) pendant 2 heures de manière à enlever l'oxygène. La phase liquide (les éthers vinyliques, l'amorceur et le solvant) est ensuite introduite via un entonnoir, puis le CTFE est transféré dans l'autoclave par la méthode de la double pesée (différence de masse avant et après insertion du gaz). Le milieu réactionnel est agité et chauffé progressivement à la température de demi-vie de l'amorceur pendant 16 heures. Durant cette étape, une légère augmentation de pression (inférieure à 5 bars) puis

une chute ont été observées en même temps qu'une importante élévation de température, jusqu'à 35 °C. Après la fin de la réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante et ouvert pour relarguer le CTFE n'ayant pas réagi. Après ouverture, le produit solide obtenu est dissous dans l'acétone, concentré à l'évaporateur rotatif et précipité dans le méthanol froid. Le précipité est ensuite séché sous vide (10 mbar) à 60 °C pendant 12 heures.

C. Fonctionnalisation des copolymères poly(CTFE-alt-EV)

1. Iodation et azidation des copolymères poly(CTFE-alt-CEVE)

Le copolymère est dissous dans l'acétone distillé à température ambiante (0,60 mol.L⁻¹) et introduit dans un autoclave Parr de 100 ml. Après ajout d'iodure de sodium (3 équivalents molaires par rapport au motif du copolymère), le réacteur est fermé et mis sous agitation à 65 °C pendant 7 jours. À la fin de la réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante. Le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif pour enlever l'acétone, puis de l'éther diéthylique est ajouté pour dissoudre le matériau. Une filtration sur entonnoir fritté permet l'élimination des sels résiduels (chlorure et iodure de sodium). La solution est ensuite concentrée à l'évaporateur rotatif et précipitée dans le méthanol froid. Le solide obtenu est séché sous vide (10 mbar) à 60 °C pendant 12 heures. Toutes les étapes sont réalisées sous protection aluminium pour éviter la dégradation des liaisons C-I sous l'effet du rayonnement ultra-violet extérieur.

Le copolymère poly(CTFE-alt-IEVE) dissous dans le DMF (0,6 mol/L), l'azoture de sodium (1,1 équivalents molaires par rapport au motif du copolymère) est introduit dans un tube en verre de 10 ml muni d'un agitateur magnétique et fermé par un septum. Les réactions sont conduites dans un système de synthèse à micro-ondes focalisées TMC EM, modèle Discover. Différents programmes ont été utilisés pour réaliser la substitution nucléophile. Une fois terminée, le produit est filtré sur papier pour éliminer les sels résiduels (azoture de sodium en excès et iodure de sodium formé). Le produit a été utilisé directement pour la réaction suivante mais il peut être obtenu par précipitation dans le méthanol froid et séchage à 30 °C sous vide primaire (10 mbar) pendant 12 heures.

2. Substitution nucléophile sur le copolymère poly(CTFE-alt-IEVE)

Le *tert*-butylate de potassium (tBuOK) est introduit dans un ballon monocol muni d'un agitateur magnétique et dissous dans le THF (0,7 mol/L). Le 3-(dimethylamino)-2,2-dimethylpropan-1-ol (0,9 équivalents molaires par rapport au tBuOK) est introduit goutte à goutte dans la solution et le milieu est laissé à agiter à température ambiante pendant deux heures. Le milieu est ensuite ajouté goutte à goutte à une solution de copolymère poly(CTFE-*alt*-IEVE) dans le THF (0,6 mol/L) puis laissé agiter 12 heures à 0 °C. Le produit est ensuite récupéré par précipitation dans le méthanol froid et séchage à 60 °C sous vide primaire (10 mbar) pendant 12 heures.

3. Fonctionnalisation azido-alcyne sur le copolymère poly(CTFE-alt-N₃EVE)

Le copolymère poly(CTFE-alt-N₃EVE) dissous dans le DMF et récupéré après réaction d'azidation est introduit dans un ballon tricol muni d'un agitateur magnétique. Dans le cas de la CuAAC, un mélange contenant le bromure de cuivre et le ligand 1,1,4,7,10,10-hexaméthyltriéthylènetétramine préalablement dissous dans le DMF, puis la 1-diméthylamino-2-propyne (1,5 équivalents par rapport au motif du copolymère) sont ajoutés, puis le milieu réactionnel est mis à buller sous azote pendant 30 min puis laissé à agiter pour 12 heures. Le produit obtenu est un gel vert insoluble. Dans le cas de la cycloaddition sans catalyseur, la 1-diméthylamino-2-propyne (1,5 équivalents par rapport au motif du copolymère) est ajoutée puis le milieu réactionnel est mis à buller sous azote pendant 30 min puis chauffé à 80 °C pendant 72 heures. Après précipitation dans l'eau froide et séchage à 60 °C sous vide primaire (10 mbar) pendant 12 heures, un solide brun est obtenu.

4. Méthylation des copolymères poly(CTFE-alt-CkEVE)

Le copolymère est dissous dans l'acétone distillé à température ambiante (0,6 mol.L⁻¹) et introduit dans un ballon monocol de 100 ml. Après ajout d'iodure de méthyle (3 équivalents molaires par rapport au motif du copolymère), le milieu est placé sous agitation magnétique pendant 12 heures. A la fin de la réaction, un précipité brun est observé au fond du ballon. Après évaporation de l'acétone et de l'iodure de méthyle en excès, le solide est dissous dans le méthanol et précipité dans l'éther diéthylique froid puis séché sous vide (10 mbar) à 60 °C pendant 12 heures.

5. Méthylation des copolymères poly(CTFE-alt-2MeNEV)

Le copolymère est dissous dans l'acétone distillé à température ambiante (0,6 mol.L⁻¹) et introduit dans un ballon monocol de 100 ml. Après ajout d'iodure de méthyle (3 équivalents molaires par rapport au motif théorique du copolymère), le milieu est placé sous agitation magnétique pendant 12 heures. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif puis précipité dans l'éther diéthylique froid. Le solide obtenu est séché sous vide (10 mbar) à 60 °C pendant 12 heures.

6. Iodation et quaternisation des copolymères poly(CTFE-alt-2MeIEV) et poly(CTFE-alt-3IEV)

Le copolymère est dissous à température ambiante dans l'acétone distillé (0,60 mol.L⁻¹) et introduit dans un autoclave Parr de 100 ml. Après ajout d'iodure de sodium (3 équivalents molaires par rapport au motif du copolymère), le réacteur est fermé et mis sous agitation à 65 °C pendant 7 jours. A la fin de la réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante. Le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif pour enlever l'acétone, puis de l'éther diéthylique est ajouté pour dissoudre le matériau. Une filtration sur entonnoir fritté permet l'élimination des sels résiduels (chlorure et iodure de sodium). La solution est ensuite concentrée à l'évaporateur rotatif et précipitée dans le méthanol froid. Le solide obtenu est séché sous vide (10 mbar) à 60 °C pendant 12 heures.

Toutes les étapes sont réalisées sous protection aluminium pour éviter la dégradation des liaisons C-I sous l'effet du rayonnement ultra-violet extérieur.

Deux protocoles ont été utilisés pour l'étape de quaternisation selon la forme de la triméthylamine utilisée : aqueuse ou gazeuse. Dans le premier cas, le copolymère iodé est dissous dans l'acétone à température ambiante (0,6 mol.L⁻¹) et introduit dans un autoclave Parr de 100 ml. Après ajout de triméthylamine aqueuse (45 %mass) (3 équivalents molaires par rapport au motif copolymère), le réacteur est fermé et mis sous agitation à 60 °C pendant 12 heures. Dans le cas de la triméthylamine gazeuse, le réacteur vide est fermé puis placé sous vide (10⁻² mbar) durant 2 heures. Le copolymère préalablement dissous dans l'acétone (0,6 mol.L⁻¹), puis la triméthylamine gazeuse (méthode de la double pesée) sont introduits dans l'autoclave. Celui-ci est alors mis sous agitation à 60 °C pendant 12 heures. A la fin de la réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante et ouvert pour relarguer la triméthylamine n'ayant pas réagi.

7. Carbonatation des copolymères poly(CTFE-alt-GcEV)

Le poly(CTFE-alt-GcEV) préalablement dissous dans le diméthylformamide (0,55 mol.L⁻¹) est introduit dans un autoclave Parr de 50 ml. Après ajout de bromure de lithium (5 % mol. par rapport au motif du copolymère), l'autoclave est fermé et mis sous agitation mécanique. Du CO₂ est introduit (pression comprise entre 10 et 15 bars) et le milieu réactionnel est chauffé à 80 °C pendant 16 heures. Après réaction et refroidissement, le gaz en excès est relargué et le copolymère est précipité dans le méthanol froid. Le solide récupéré est séché sous vide primaire (10 mbar) à 60 °C pendant 12 heures.

8. Fonctionnalisation par aminolyse des groupements carbonate du poly(CTFE-alt-CCEV)

Le poly(CTFE-*alt*-CCEV) préalablement dissous dans le diméthylformamide (0,55 mol.L⁻¹), la *N*,*N*,2,2-tétraméthylpropane-1,3-diamine (3 équivalents molaires par rapport au motif du copolymère) et la triméthylamine (0,06 équivalents molaires par rapport au motif du copolymère) sont introduits dans un ballon monocol muni d'un agitateur magnétique. Le milieu réactionnel est chauffé à 80 °C pendant 48 heures. Après réaction et refroidissement, le produit est précipité dans le méthanol froid. Le solide récupéré est séché sous vide primaire (10 mbar) à 60 °C pendant 12 heures.

9. Méthylation des copolymères poly(CTFE-alt-UrEV)

Le poly(CTFE-alt-UrEV) préalablement dissous dans le diméthylformamide (0,55 mol.L⁻¹) et l'iodométhane (4 équivalents molaires par rapport au motif du copolymère) sont introduits dans un ballon monocol muni d'un agitateur magnétique. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 12 heures. Après réaction, le précipité formé au fond du ballon est dissous dans le méthanol puis précipité dans le diéthyléther froid. Le solide récupéré est séché sous vide primaire (10 mbar) à 60 °C pendant 12 heures.

D. Caractérisations physico-chimiques

RMN. La résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H), du fluor (RMN ¹⁹F) et du carbone (RMN ¹³C) a été réalisée sur un appareil Bruker AC 400 en utilisant l'acétone ou le chloroforme deutérés comme solvants. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

Analyse Élémentaire. Les pourcentages massiques de carbone, d'azote, de fluor, de chlore et de brome ont été mesurés par analyse élémentaire au Service central d'Analyses du CNRS (Villeurbanne, France).

CES. Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées sur un appareil Polymer Laboratories PL-GPC 50, équipé de deux colonnes de 300 mm (colonnes PL Mixed C 5 μ m, gamme de 2×10^2 à 2×10^6 g.mol⁻¹) thermostatées à 35 °C. L'appareil est muni d'un détecteur à indice de réfraction et le tétrahydrofurane est utilisé comme éluant avec un débit de 1,0 ml.min⁻¹. L'étalonnage est réalisé avec des échantillons de polystyrène Varian.

ATG. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur des échantillons de masse comprise entre 10 et 15 mg, à l'aide d'un appareil TGA 51 de TA Instruments, depuis la température ambiante jusqu'à 700 °C, à une vitesse de chauffe de 20 °C/min, sous un flux d'air.

DSC. Les mesures de de calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées pour des échantillons d'environ 15 mg, sur un appareil Perkin-Elmer Pyris 1, selon le programme thermique suivant : chauffage de -50 °C à + 150 °C à 20 °C/min, isotherme à 150 °C pendant 3 minutes, refroidissement de 150 °C jusqu'à -50 °C à 20 °C/min, isotherme à -50 °C pendant 3 minutes. Les scans ont été enregistrées de -50 à 150 °C à une vitesse de chauffage et de refroidissement à de 20 °C/min. Le cycle de chauffage/refroidissement est effectué deux fois consécutivement. La T_g est mesurée à l'inflexion du saut enthalpique.

FTIR. Les analyses infrarouge à transformée de Fourier ont été réalisées en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) sur un appareil Spectrum 1000 de Perkin-Elmer.

VI. Références

- 1. F. R. Mayo et F. M. Lewis, *J Am Chem Soc*, 1944, **66**, 1594-1601.
- 2. D. Braun et F. Hu, *Prog Polym Sci*, 2006, **31**, 239-276.
- 3. T. Alfrey, Jr. et C. C. Price, *J Polym Sci*, 1947, **2**, 101-106.
- 4. T. Alfrey, Jr. et C. C. Price, J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1996, 34, 157-162.
- 5. B. Boutevin et B. Ameduri, *Macromol Symp*, 1994, **82**, 1-17.
- 6. B. Ameduri et B. Boutevin, *Well-Architectured Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier, 2004.
- 7. S. Iwatsuki et Y. Yamashita, *Makromol Chem*, 1967, **104**, 263-274.
- 8. S. Iwatsuki et Y. Yamashita, J Polym Sci Part A-1: Polym Chem, 1967, 5, 1753-1763.
- 9. T. Kokubo, S. Iwatsuki et Y. Yamashita, *Macromolecules*, 1968, **1**, 482-488.
- 10. R. Z. Greenley, *J Macromol Sci Chem*, 1975, **A9**, 505-516.
- 11. B. Boutevin, F. Cersosimo et B. Youssef, *Macromolecules*, 1992, **25**, 2842-2846.
- 12. J. M. G. Cowie, *Radical initiated alternating copolymerization*, Alternating Copolym., Plenum (New York, N.Y.), 1985, pp. 19-74.
- 13. J. M. G. Cowie, *Principles of alternating copolymerization*, Alternating Copolym., Plenum (New York, N.Y.), 1985, pp. 1-18.
- 14. T. Fukuda, K. Kubo et Y. D. Ma, *Prog Polym Sci*, 1992, **17**, 875-916.
- 15. T. Alfrey, Jr. et G. Goldfinger, *J Chem Phys*, 1944, **12**, 205-209.
- 16. F. T. Wall, J Am Chem Soc, 1944, **66**, 2050-2057.
- 17. G. E. Ham, *J Polym Sci*, 1960, **45**, 169-176.
- 18. M. L. Coote et T. P. Davis, *Prog Polym Sci*, 2000, **24**, 1217-1251.
- 19. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn et F. R. Mayo, *J Am Chem Soc*, 1948, **70**, 1537-1542.
- 20. P. D. Bartlett et K. Nozaki, J Am Chem Soc, 1946, **68**, 1495-1504.
- 21. J. A. Seiner et M. Litt, *Macromolecules*, 1971, **4**, 308-311.
- 22. J. A. Seiner et M. Litt, *Macromolecules*, 1971, **4**, 314-316.
- 23. J. A. Seiner et M. Litt, *Macromolecules*, 1971, **4**, 316-319.
- 24. R. E. Cais, R. G. Farmer, D. J. T. Hill et J. H. O'Donnell, *Macromolecules*, 1979, **12**, 835-839.
- 25. D. J. T. Hill, J. J. O'Donnell et P. W. O'Sullivan, *Prog Polym Sci*, 1982, **8**, 215-276.
- 26. G. B. Butler, K. G. Olson et C. L. Tu, *Macromolecules*, 1984, **17**, 1884-1887.
- 27. H. K. Hall, Jr. et A. B. Padias, J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001, 39, 2069-2077.
- 28. Z. M. O. Rzaev, *Prog Polym Sci*, 2000, **25**, 163-217.
- 29. E. Tsuchida et T. Tomono, *Makromol Chem*, 1971, **141**, 265-298.
- 30. Y. Shirota, M. Yoshimura, A. Matsumoto et H. Mikawa, *Macromolecules*, 1974, **7**, 4-11.
- 31. W. G. S. Reyntjens et E. J. Goethals, *Polym Adv Technol*, 2001, **12**, 107-122.
- 32. S. Aoshima et S. Kanaoka, *Chem Rev*, 2009, **109**, 5245-5287.
- 33. A. Kanazawa, S. Kanaoka et S. Aoshima, *Chem Lett*, 2010, **39**, 1232-1237.
- 34. M. Miyamoto, M. Sawamoto et T. Higashimura, *Macromolecules*, 1984, 17, 2228-2230.
- 35. C. G. Cho, B. A. Feit et O. W. Webster, *Macromolecules*, 1990, **23**, 1918-1923.
- 36. S. Kanaoka, H. Shimomoto, D. Fukami et S. Aoshima, Well-defined fluorine-containing star polymers of vinyl ethers: precision synthesis by base-assisting living cationic polymerization and thermoresponsive solubility transitions, in ACS Symp. Ser., American Chemical Society, 2012, vol. 1106, pp. 65-79.
- 37. T. Takakura, *CTFE/vinyl ether copolymers*, in *Modern Fluoropolymers*, Wiley (Chichester, UK), 1997, pp. 557-564.
- 38. A. Matsumoto, T. Nakana et M. Oiwa, *Makromol Chem Rapid Commun*, 1983, **4**, 277-279.
- 39. T. Kumagai, C. Kagawa, H. Aota, Y. Takeda, H. Kawasaki, R. Arakawa et A. Matsumoto, *Macromolecules*, 2008, **41**, 7347-7351.
- 40. T. Sato, D. Ito, M. Kuki, H. Tanaka et T. Ota, *Macromolecules*, 1991, **24**, 2963-2967.
- 41. T. Sato, R. Maeda, M. Seno et T. Hirano, Eur Polym J, 2002, 38, 1491-1494.
- 42. T. Sato, H. Takahashi, H. Tanaka et T. Ota, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1988, **26**, 2839-2847.

- 43. M. V. Markova, L. V. Morozova, Y. B. Monakov, A. I. Vorob'eva, R. R. Muslukhov, A. I. Mikhaleva et B. A. Trofimov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A Ser. B*, 2007, **49**, 553-558.
- 44. N. T. H. Ha, K. Fujimori, P. C. Henry et D. J. Tucker, *Polym Bull*, 1999, **43**, 81-85.
- 45. X.-J. Hao, K. Fujimori et P. C. Henry, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 111-113.
- 46. B. K. Denizli, H. K. Can, Z. M. O. Rzaev et A. Guner, *J Appl Polym Sci*, 2006, **100**, 2455-2463.
- 47. J. F. Wang, J. Tian et P. Ye, Des. Monomers Polym., 2010, 13, 1-11.
- 48. P. Kohli, A. B. Scranton et G. J. Blanchard, *Macromolecules*, 1998, **31**, 5681-5689.
- 49. O. Beaune, J. M. Bessiere, B. Boutevin et B. A. El, *J Fluorine Chem*, 1995, **73**, 27-32.
- 50. F. Schlöffer et O. Scherer, *Déposé par* I. G. Farbenindustrie AG, 1939, DE 677071.
- 51. M. Vecellio, *Prog Org Coat*, 2000, **40**, 225-242.
- 52. B. Ameduri, B. Boutevin et G. Kostov, *Prog Polym Sci*, 2001, **26**, 105-187.
- 53. G. David, C. Boyer, J. Tonnar, B. Ameduri, P. Lacroix-Desmazes et B. Boutevin, *Chem Rev*, 2006, **106**, 3936-3962.
- 54. R. P. Bringer, *Encycl Polym Sci Technol*, 1967, **7**, 204-219.
- 55. A. C. West, *Fluorine compounds, organic poly(chlorotrifluoroethylene)*, Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 3rd Ed, 1980, **11**, pp. 49-54.
- 56. W. M. Thomas et M. T. O'Shaughnessy, *J Polym Sci*, 1953, **11**, 455-470.
- 57. W. E. Hanford, *Déposé par* E. I. du Pont de Nemours & Co., 1946, US 2392378.
- 58. M. Ragazzini, C. Garbuglio, D. Carcano, B. Minasso et G. Cevidalli, *Eur Polym J*, 1967, **3**, 129-136.
- 59. D. Valade, F. Boschet, S. Roualdès et B. Ameduri, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47, 2043-2058.
- 60. R. M. Pike et D. L. Bailey, J. Polymers Sci., 1956, 22, 55-64.
- 61. N. Kliman et M. Lazar, *Chem Prum*, 1959, **9**, 668-670.
- 62. Y. Tabata et T. A. Du Plessis, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1971, **9**, 3425-3435.
- 63. M. Ichimura, H. Miyake, S. Kodama et M. Hisasue, *Déposé par* Asahi Glass Co. Ltd. (Japan), 1978, DE 2804262.
- 64. G. Kojima et M. Yamabe, Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi, 1984, 42, 841-849 CAN 102:63609
- 65. S. Munekata, N. Miyazaki, S. Kaya et T. Takayanagi, *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku*, 1984, **34**, 205-224.
- 66. M. Yamabe, H. Higaki et G. Kojima, *Org Coat*, 1984, **7**, 25-39.
- 67. N. Miyazaki et T. Takayanagi, *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku*, 1986, **36**, 155-166 CAN 106:157997
- 68. S. Munekata, *Prog Org Coat*, 1988, **16**, 113-134.
- 69. V. Handforth, *J Oil Colour Chem Assoc*, 1990, **73**, 145-148.
- 70. J. Scheirs, S. Burks et A. Locaspi, *Trends Polym Sci*, 1995, **3**, 74-82.
- 71. M. Yamauchi, T. Hirono, S. I. Kedama et M. Matsuo, *Eur Coat J*, 1996, **3**, 124-128.
- 72. A. Asakawa, M. Unoki, T. Hirono et T. Takayanagi, *J Fluorine Chem*, 2000, **104**, 47-51.
- 73. B. Boutevin, F. Cersosimo, B. Youssef et P. Kappler, *J Fluorine Chem*, 1991, **52**, 403-418.
- 74. M. Gaboyard, Y. Hervaud et B. Boutevin, *Polym Int*, 2002, **51**, 577-584.
- 75. B. Campagne, G. David, B. Ameduri, D. J. Jones, J. Roziere et I. Roche, *Macromolecules*, 2013, **46**, 3046-3057.
- 76. R. Tayouo, G. David et B. Ameduri, *Eur Polym J*, 2010, **46**, 1111-1118.
- 77. D. Valade, F. Boschet et B. Ameduri, *Macromolecules*, 2009, **42**, 7689-7700.
- 78. A. Alaaeddine, F. Boschet, B. Ameduri et B. Boutevin, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, **50**, 3303-3312.
- 79. G. Tillet, P. De Leonardis, A. Alaaeddine, M. Umeda, S. Mori, N. Shibata, S. M. Aly, D. Fortin, P. D. Harvey et B. Ameduri, *Macromol Chem Phys*, 2012, **213**, 1559-1568.
- 80. G. Frutsaert, L. Delon, G. David, B. Ameduri, D. Jones, X. Glipa et J. Rozière, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, **48**, 223-231.
- 81. R. Tayouo, G. David, B. Ameduri, J. Roziere et S. Roualdes, *Macromolecules*, 2010, **43**, 5269-5276.
- 82. A. W. Von Hofmann, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1851, 78, 253-286.
- 83. D. Valade, F. Boschet et B. Ameduri, J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 48, 5801-5811.

- 84. A. Martinent, A. Alaaeddine, B. Ameduri et P. Capron, *Déposé par CEA*, CNRS and ENSCM, 2011, US 0190404.
- 85. C. B. Kreutzberger, *Chloroformates and carbonates*, John Wiley & Sons, Inc., 2004, **6**, pp. 290-323.
- 86. A. Alaaeddine, G. Couture et B. Ameduri, *Polym Chem*, 2013, 4, 4335-4347.
- 87. F. Boschet, T. Ono et B. Ameduri, *Macromol Rapid Commun*, 2012, **33**, 302-308.
- 88. G. Mu, H. Liu, Y. Gao et F. Luan, *J Sci Food Agric*, 2012, **92**, 960-964.
- 89. T. Nakamura, W. K. Busfield, I. D. Jenkins, E. Rizzardo, S. H. Thang et S. Suyama, *J Org Chem*, 2000, **65**, 16-23.
- 90. B. Ameduri, B. Boutevin et G. Kostov, *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, **203**, 1763-1771.
- 91. R. Timmerman et W. Greyson, *J Appl Polym Sci*, 1962, **6**, 456-460.
- 92. G. Couture, B. Campagne, A. Alaaeddine et B. Ameduri, *Polym Chem*, 2013, 4, 1960-1968.
- 93. R. Tayouo, Synthèses et caractérisations de nouvelles membranes fluorées porteuses de groupements acide phosphonique pour une application en pile à combustible de type PEMFC, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 2009.
- 94. D. Carnevale, P. Wormald, B. Ameduri, R. Tayouo et S. E. Ashbrook, *Macromolecules*, 2009, **42**, 5652-5659.
- 95. K. K. S. Santhosh et B. Ameduri, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, **48**, 3587-3595.
- 96. G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet et B. Ameduri, *Prog Polym Sci*, 2011, **36**, 1521-1557.
- 97. M. L. Huggins, J Am Chem Soc, 1953, **75**, 4123-4126.
- 98. D. J. Brauer, H. Buerger, M. Grunwald, G. Pawelke et J. Wilke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1986, **537**, 63-78.
- 99. H. C. Kolb, M. G. Finn et K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 2004-2021.
- 100. R. Huisgen, Angew. Chem., 1963, **75**, 604-637.
- 101. R. Huisgen, Angew. Chem., 1963, **75**, 742-754.
- 102. C. W. Tornoe, C. Christensen et M. Meldal, J. Org. Chem., 2002, 67, 3057-3064.
- 103. V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin et K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 2596-2599.
- 104. W. H. Binder et R. Sachsenhofer, Macromol. Rapid Commun., 2008, 29, 952-981.
- 105. V. Ladmiral, G. Mantovani, G. J. Clarkson, S. Cauet, J. L. Irwin et D. M. Haddleton, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4823-4830.
- 106. A. Soules, B. Ameduri, B. Boutevin, G. David, R. Perrin et G. Gebel, *Fuel Cells (Weinheim, Ger.)*, 2011, **11**, 611-619.
- 107. J. Mijovic, A. Fishbain et J. Wijaya, *Macromolecules*, 1992, 25, 979-985.
- 108. T. M. H. Nguyen, *Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique, cinétique de réticulation vieillissement hydrolytique*, Thèse de Doctorat, Université du Sud Toulon-Var. 2007.
- 109. D. C. Webster, *Prog Org Coat*, 2003, **47**, 77-86.
- 110. H. Tomita, F. Sanda et T. Endo, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, **39**, 3678-3685.
- 111. I. Tabushi et R. Oda, Nippon Kagaku Zasshi, 1963, **84**, 162-167, CAN1963:481781
- 112. D. C. Webster et A. L. Crain, *Prog Org Coat*, 2000, **40**, 275-282.
- 113. D. Couvret, J. C. Brosse, S. Chevalier et J. P. Senet, *Makromol Chem*, 1990, **191**, 1311-1319.
- 114. V. D. Nemirovskii et S. S. Skorokhodov, J Polym Sci Polym Symp, 1967, No. 16, 1471-1478.
- 115. C. D. Diakoumakos et D. L. Kotzev, *Macromol. Symp.*, 2004, **216**, 37-46.
- 116. V. Besse, R. Auvergne, S. Carlotti, G. Boutevin, B. Otazaghine, S. Caillol, J.-P. Pascault et B. Boutevin, *React Funct Polym*, 2013, **73**, 588-594.
- 117. R. A. Larson et E. J. Weber, *Chapter II: Hydrolysis*, in *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*, CRC Press (Boca Raton, USA), Lewis Publishers 1994.
- 118. V. M. Balakin et D. S. Garifullin, *Plast. Massy*, 2011, 50-56.
- 119. M. M. A. Nikje, A. B. Garmarudi et A. B. Idris, *Des. Monomers Polym.*, 2011, **14**, 395-421.
- 120. F. E. Kalinina, D. M. Mognonov et L. D. Radnaeva, Russ. J. Appl. Chem., 2008, 81, 1302-1304.
- 121. W. Mabey et T. Mill, J Phys Chem Ref Data, 1978, 7, 383-415.
- 122. I. L. Scott, V. A. Kuksa, M. W. Orme, T. Little, A. Gall et F. Hong, *Déposé par* Acucela Inc., USA . 2009, WO 045479A1.

- 123. K. M. Boy, J. M. Guernon, J. E. Macor, L. A. Thompson, III, Y.-J. Wu et Y. Zhang, *Déposé par* Bristol-Myers Squibb Company, USA . 2012, WO009309A1.
- 124. S. Jeschke, A.-C. Gentschev et H.-D. Wiemhoefer, *Chem Commun*, 2013, **49**, 1190-1192.
- 125. L. A. Paquette, *Handbook of Reagents for Organic Synthesis*, *Sulfur-Containing Reagents*, John Wiley & Sons, 2013.

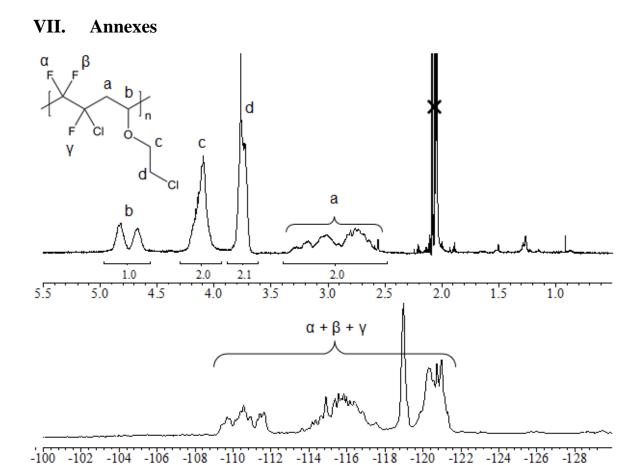


Figure A105 : Spectres RMN ¹H (haut) et ¹⁹F (bas) du copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) (Exp C0) enregistrés dans l'acétone d6.

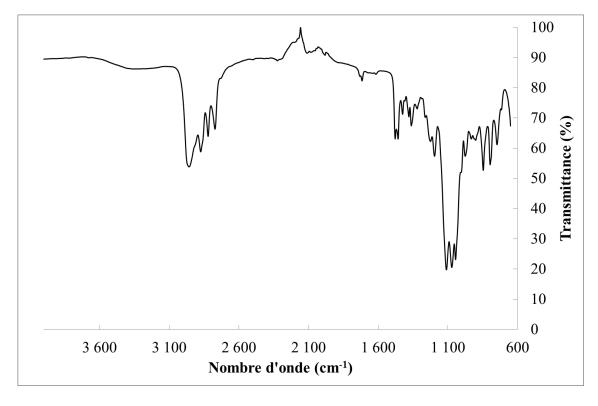


Figure A106 : Spectre infrarouge en transmittance du copolymère poly(CTFE-alt-2MeNEV) (Exp. CN1).

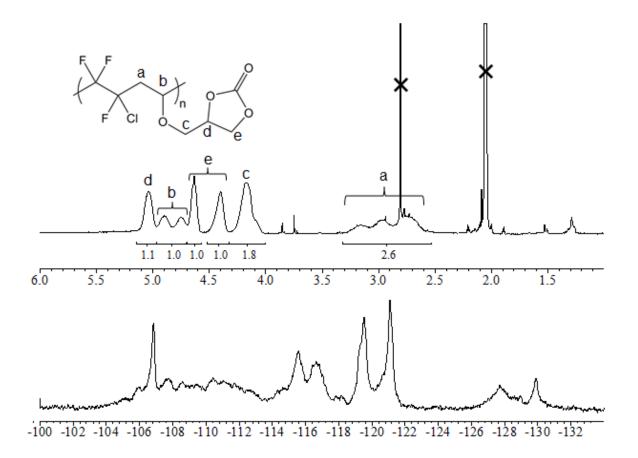
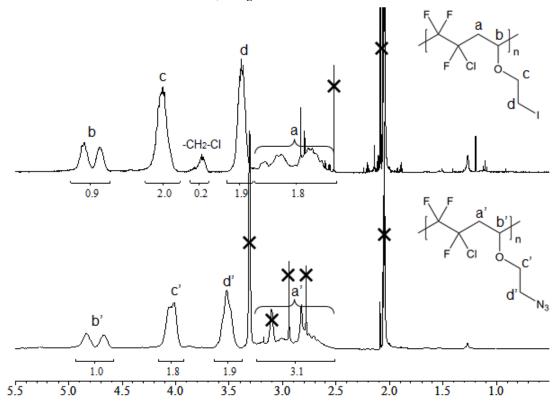
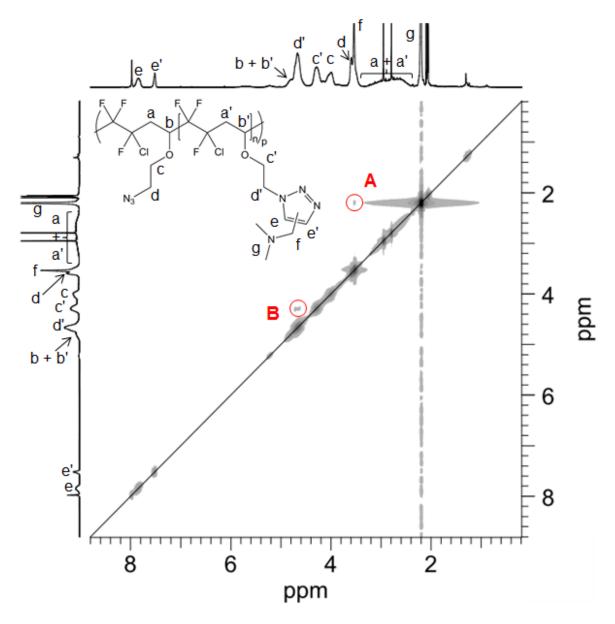


Figure A107 : Spectres RMN ¹H (spectre du haut) et ¹⁹ F (spectre du bas) du copolymère poly(CTFE-alt-CCEV) (Exp. CCC1) enregistrés dans l'acétone d6.



 $\label{eq:Figure A108:Spectres RMN 1H enregistr\'es dans l'ac\'etone d6 du copolym\`ere poly(CTFE-alt-IEVE) (Exp. C0) (spectre du haut) et du poly(CTFE-alt-N_3EVE) (Exp. Az3) (spectre du bas).}$



 $\textbf{Figure A109: Spectre RMN 2D} \ (^{1}\textbf{H-}^{1}\textbf{H}) \ \textbf{du copolymère poly} \\ \textbf{(CTFE-}\textit{alt-CkEVE)} \ \textbf{(Exp. Clk3)} \ \textbf{enregistr\'e dans l'ac\'etone d6.}$

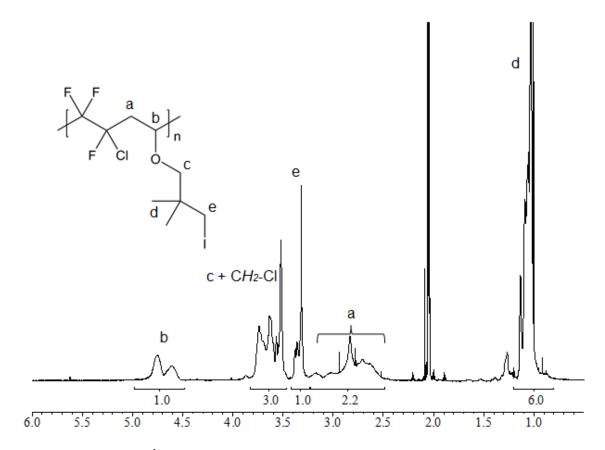


Figure A110 : Spectre RMN ¹H du copolymère poly(CTFE-alt-2MeIEV) (Exp. I(CCl2)1) enregistré dans l'acétone d6.

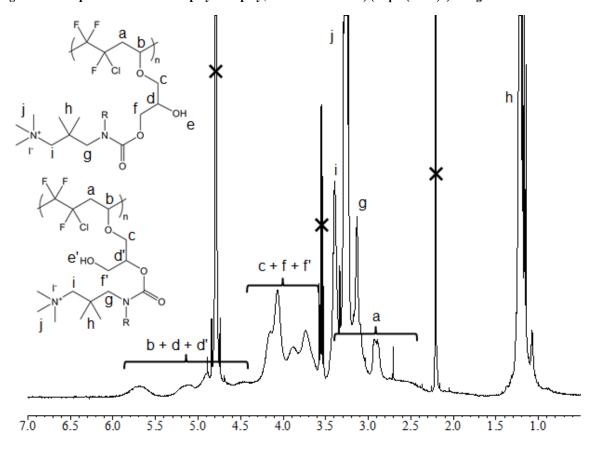


Figure A111 : Spectre RMN 1 H du copolymère poly(CTFE-alt-UrN $^+$ EV) enregistré dans le D $_2$ O.

Chapitre IV: Synthèse et fonctionnalisation de terpolymères à base de chlorotrifluoroéthylène (CTFE), de 2-vinyloxy-2-chloroéthane (CEVE) et de vinyloxy-1H,1H,2H,2H-perfluorodécane (FAVE8)

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication :

Synthesis and characterizations of alternating co- and terpolymers based on vinyl ethers and chlorotrifluoroethylene

Guillaume Couture, Benjamin Campagne, Ali Alaaeddine and Bruno Améduri *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 1960-1968

I. Introduction

Les travaux de Valade et coll. ont décrit à la synthèse de co- et terpolymères à base de CTFE, et d'éthers vinyliques, en particulier le vinyloxy-2-chloroéthane (CEVE), qui peut-être postfonctionnalisé en ammonium quaternaire par substitution nucléophile. Cependant, ces matériaux possèdent des inconvénients : i/ de faibles masses molaires qui diminuent leurs propriétés mécaniques et donc filmogènes, ii/ une difficulté à contrôler le pourcentage de quaternisation. Ainsi, à faible taux de groupements ammonium, la capacité d'échange ionique et donc la conductivité diminuent. Au contraire, à pourcentage élevé le matériau devient hydrosoluble, le rendant inutilisable comme membrane de SAFC. Pour surmonter cette limitation, l'introduction d'un troisième monomère a donc été envisagée. Le choix s'est porté sur le vinyloxy-1H,1H,2H,2H-perfluorodécane (FAVE8), un éther vinylique portant une longue chaîne fluorée. L'homopolymérisation par voie cationique de ce type de monomères a été rapportée par de nombreux auteurs²⁻⁶. Plus récemment, Meskini et coll.⁷, Patil et coll.8 et Cracowski et coll.9 ont étudié sa copolymérisation radicalaire avec des accepteurs d'électrons comme le 1,1-dicyanoéthylène, l'éthylène et le *tert*-butyl α-(trifluorométhyl)acrylate, produisant des matériaux parfaitement alternés. Différents co- et terpolymères utilisant des monomères fluorés comme le CTFE, le VDF ou l'HFP, et des éthers vinyliques comme le vinyloxy-2-hydroxyéthane, le vinyloxy-2-(diméthoxyphosphonate)éthane et le FAVE8 ont été synthétisés par Pouyfaucon et coll. 10 comme agents de protection des métaux. Enfin, un brevet de Soulès et coll. 11 présente la copolymérisation du FAVE8 avec un éther vinylique perfluoré fluorosulfoné pour la synthèse de membranes de PEMFC.

Au vu de ces travaux, le FAVE8 apparaît comme un excellent candidat pour la terpolymérisation avec le CTFE et le CEVE, apportant de nouvelles propriétés sans nécessiter d'étapes supplémentaires de synthèse. Ce chapitre s'intéresse donc à la synthèse de matériaux originaux poly((CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)) avec différents ratios d'éther vinyliques fluorés. Après avoir déterminé la composition des terpolymères par différentes méthodes, leurs propriétés thermiques (dégradation, température de transition vitreuse) et physico-chimiques (masses molaires, hydrophobie) seront comparées. Dans un second temps, les matériaux seront fonctionnalisés par iodation puis quaternisation successives et mis en forme par coulée-évaporation en vue d'obtenir des membranes.

II. Synthèse et caractérisations de terpolymères poly[(CTFE-alt-CEVE)co-(CTFE-alt-FAVE8)]

A. Copolymérisation du CTFE avec les éthers vinyliques (EV)

1. Synthèse des terpolymères

Les réactions de terpolymérisation (Figure 112) ont été réalisées dans des conditions similaires à celles employées pour la copolymérisation du CTFE avec les éthers vinyliques fonctionnalisables au Chapitre 3. Les réactions ont été menées dans un autoclave Parr de 100 ml équipé d'un disque de rupture (3000 psi), d'un manomètre et d'un agitateur mécanique. Du K_2CO_3 (3 %mol. par rapport aux éthers vinyliques) est ajouté au milieu réactionnel pour éviter toute formation d'acétals non réactifs. Différents paramètres de polymérisation (amorceur, solvant) ainsi que différentes compositions initiales en éther vinylique ont été testées (Tableau 18). Le CTFE est toujours introduit en excès de manière à consommer les éthers vinyliques, le rendement est calculé par le rapport de la masse de produit obtenu par la masse de monomères introduite.

Figure 112 : Schéma de la terpolymérisation du chlorotrifluoroéthylène avec les éthers vinyliques CEVE et FAVE8.

Les réactions ont été amorcées par le *tert*-butylperoxypivalate ou par le perfluoro-3-éthyl-2,4-diméthyl-3-pentyle, un radical persistant générant des radicaux CF₃• à partir de 80-90 °C, et des rendements massiques de 69 à 77 % ont été obtenus. Ces valeurs sont classiques dans la littérature pour ce type de matériaux polymères. Différentes compositions initiales, de 0 à 21 % molaires de vinyloxy-1H,1H,2H,2H-perfluorodécane (FAVE8) ont été testées pour déterminer l'influence de cet éther vinylique fluoré sur les propriétés physico-chimiques du matériau final.

Tableau 18 : Conditions expérimentales des terpolymérisations du CTFE avec le CEVE et le FAVE8.

Exp.	Amorceur	T (°C)	Compos	ition initia	Rendement	
LAP.	Amorecui	1 (C)	CTFE	CEVE	FAVE8	massique (%)
C0	TBPPi	74	60	40	0	77
T1	TBPPi	74	60	36	4	69
T2	TBPPi	74	60	32	8	73
Т3	TBPPi	74	55	35	10	74
T4	CF₃•	80	62	28	10	70
T5	TBPPi	74	60	25	15	77
Т6	TBPPi	74	53	26	21	72

Les matériaux obtenus ont été caractérisés par RMN ¹H, ¹³C et ¹⁹F pour confirmer leur structure alternée. En exemple, la Figure 113 présente le spectre RMN ¹H de l'un des terpolymères, synthétisé avec 8 % d'éther vinylique fluoré dans le milieu réactionnel (Exp. T2). On note la présence de signaux larges, caractéristiques d'un matériau polymère, en particulier ceux centrés à 4,75 ppm (CH₂-CH-O), 4,10 ppm (-O-CH₂-CH₂) et 3,75 ppm (-CH₂-CH₂-Cl) qui présentent un profil similaire à ceux du copolymère poly(CTFE-alt-CEVE)¹, et de copolymères de structures similaires également décrits dans la littérature 12-14. La principale différence entre les co- et terpolymères réside dans le groupement -CH₂- adjacent à la chaîne fluorée du FAVE8, dont le signal est localisé entre 2,5 et 3,3 ppm, dans la même zone que les groupements méthyléniques de la chaîne polymère. Ainsi, on note une diminution du signal à 3,75 ppm (caractéristique des protons du groupement -CH₂-Cl) au profit du signal large entre 2,5 et 3,3 ppm par rapport à un copolymère classique. Ceci indique une l'introduction du FAVE8 dans la chaîne, confirmée par l'analyse du spectre RMN ¹⁹F (Figure 114). Ce dernier présente un faisceau de signaux complexes de faible intensité entre -104 à -125 ppm qui correspondent aux atomes de fluor des unités CTFE (-CF₂- et -CFCl-). Comme souligné par Carnevale et coll. 14, la complexité de signaux provient principalement de la présence de deux atomes de carbones asymétriques le long de la chaine polymère : les carbones -CFCl- et >CHO. Ceux-ci induisent une non-équivalence des deux atomes de fluor du groupement -CF2- et donc la création de systèmes ABX. Au contraire, les couplages proton-fluor influent peu sur la complexité de ces signaux. Comme attendus, les pics fins et intenses correspondent aux atomes de fluor du FAVE8 : à -82 ppm le groupement -CF₃, à -113 ppm -CH₂-CF₂-, à -126 -CF₂-CF₃, et à -121, -122 et -124 ppm, les autres -CF₂- de la chaine fluorée. Ceuxci confirment donc l'introduction de ce monomère dans le matériau. De plus, l'absence de signaux intenses entre -126 et -130 ppm indique un très faible taux de diades CTFE-CTFE¹⁵, démontrant la bonne alternance entre le CTFE et les EV^{1, 16-19}. Enfin, le spectre RMN ¹³C présente les signaux caractéristiques des copolymères poly(CTFE-alt-EV) : vers 39 ppm le carbone -CFCl-CH₂-, et vers 73 et 75 ppm les carbones adjacents à l'atome d'oxygène, -O-CH₂- et >CHO, respectivement^{20, 21}. La

présence du CEVE est ensuite confirmée par le signal à 43 ppm correspondant au groupement -CH₂-Cl, mais il est impossible de différencier les carbones de la chaîne perfluorée du FAVE8 des carbones -CF₂- et -CFCl- qui forment un massif de faible intensité entre -110 et -122 ppm. La présence de cet éther vinylique est toutefois confirmée par le signal de faible intensité correspondant au carbone -CH-CH₂-CF₂- à 32 ppm.

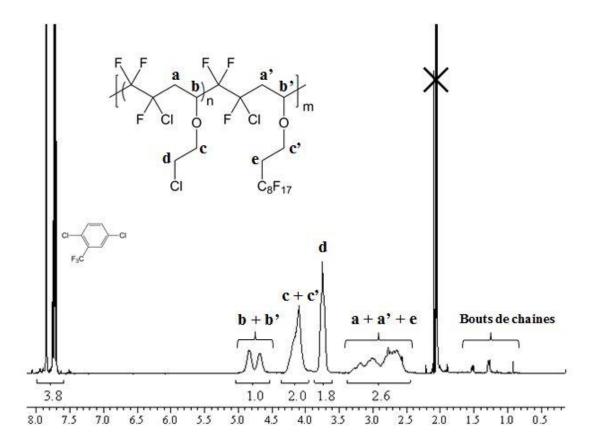
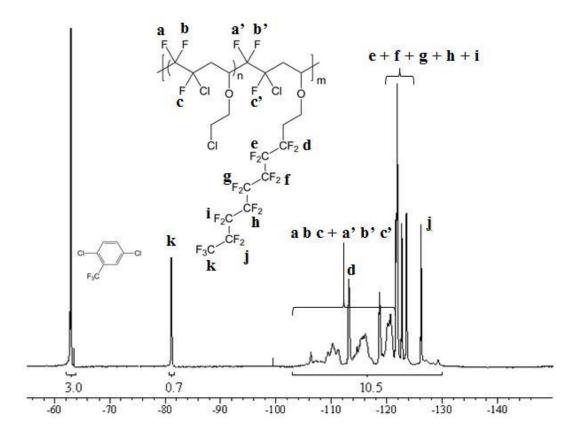


Figure 113 : Spectre RMN ¹H d'un terpolymère poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)] (Exp. T2) enregistré dans l'acétone d6 en présence d'un étalon externe 2,5-dichlorobenzyl trifluorure.



 $Figure~114: Spectre~RMN~^{19}F~d'un~terpolymère~poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)]~(Exp.~T2)~enregistré~dans~l'acétone~d6~en~présence~d'un~étalon~externe~2,5-dichlorobenzyl~trifluorure.$

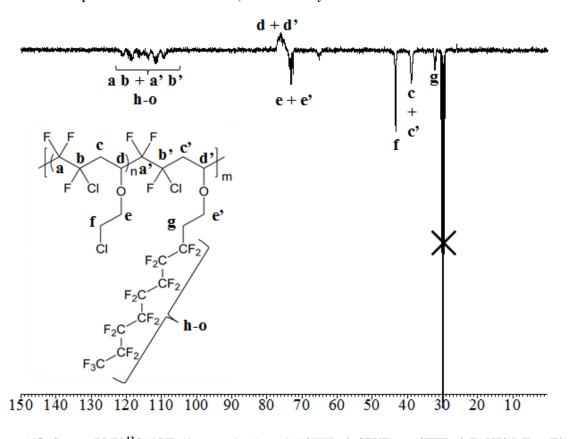


Figure 115 : Spectre RMN ¹³C (APT) d'un terpolymère poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)] (Exp. T2) enregistré dans l'acétone d6.

2. Détermination de la composition des terpolymères

La composition des terpolymères a été déterminée selon deux méthodes : i) par spectroscopie RMN en utilisant un étalon externe, ii) par analyse élémentaire. Dans le premier cas, on utilise le 2,5-dichlorobenzyl trifluorure qui présente des signaux en RMN ¹H et ¹⁹F distincts des signaux des terpolymères et intégrant chacun pour 3 atomes. Dans un premier temps on détermine la quantité de matière de CEVE en considérant le signal centré à 3,75 ppm (-CH₂-CH₂-Cl) et en appliquant l'Équation (1) :

$$n_{CEVE} = \frac{1}{2} * \frac{3*n_{DCB3F}}{\int_{7.5}^{8} (3*CH)} * \int_{3.5}^{3.8} CH_2$$
 (1)

Avec $\int_i^j x$ l'intégration du signal de i à j attribué au(x) proton(s) x , n_{DCB3F} et n_{CEVE} les quantités de matière (en moles) de l'étalon externe et du CEVE dans le terpolymère, respectivement. Dans un second temps, les quantités de matière de FAVE8 et de CTFE sont estimées grâce à l'intégrale du signal à -126 ppm qui correspond à un -CF₂- de la chaine latérale (Équation (2)), et au signal qui s'étale entre -104 et -125 ppm, englobant trois atomes de fluor des unités CTFE et 12 du FAVE8 (Équation (3)).

$$n_{FAVE8} = \frac{1}{2} * \frac{3*n_{DCB3F}}{\int_{-63} CF_3} * \int_{-126} CF_2$$
(2)
$$n_{CTFE} = \frac{1}{3} * \frac{3*n_{DCB3F}}{\int_{-63} CF_3} * \left(\int_{-125}^{-104} (CF_2 + CFCl + 6 * CF_2) - 6 * \int_{-126} CF_2 \right)$$
(3)

La fraction de chaque monomère est ainsi déterminée en utilisant l'Équation (4) :

$$\%(x) = 100 * \frac{n_x}{n_{CEVE} + n_{FAVE8} + n_{CTFE}}$$
 (4)

Avec %(x) et n_x la fraction et la quantité de matière (en moles) du monomère x dans le terpolymère, respectivement. Les résultats de ces calculs sont réunis dans le Tableau 19. La composition molaire des terpolymères confirme l'alternance avec des pourcentages de CTFE et d'EV proches de 50 % pour toutes les expériences. On note malgré tout un pourcentage molaire de FAVE8 toujours supérieur à celui introduit dans le réacteur et non linéaire. Ceci pourrait indiquer une réactivité plus importante du FAVE8 par rapport au CEVE. Toutefois, pour pallier la relative imprécision de cette méthode du fait de la superposition des signaux de RMN ¹⁹F, des analyses élémentaires ont été réalisées pour déterminer le pourcentage massique des atomes d'hydrogène, de carbone, de fluor et de chlore dans chacun des terpolymères (Tableau 20).

Tableau 19 : Compositions initiales et compositions des terpolymères poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)]
déterminées par spectroscopie RMN et analyse élémentaire.

	Composition initiale (%mol)			Composi	tion du ter	polymère	Composition du terpolymère		
F				déter	minée par	RMN	déterminée par analyse		
Exp.					(%mol)			élémentaire (% mol)	
	CTFE	CEVE	FAVE8	CTFE	CEVE	FAVE8	CTFE	CEVE	FAVE8
C0	60	40	0	50	50	0	46	54	0
T1	60	36	4	62	31	7	51	45	4
T2	60	32	8	57	30	13	50	42	8
Т3	55	35	10	48	40	12	46	43	11
T4	62	28	10	47	42	11	50	39	11
T5	60	25	15	51	23	26	41	41	18
T6	53	26	21	53	22	25	36	41	23

La composition molaire des terpolymères a été déterminée à l'aide du système d'équations suivant :

$$\frac{\%F}{\%Cl} = \frac{M_F}{M_{Cl}} * \frac{3*\%CTFE + 17*\%FAVE8}{\%CTFE + \%CEVE}$$
 (5)

$$\frac{\%F}{\%C} = \frac{M_F}{M_C} * \frac{3*\%CTFE + 17*\%FAVE8}{2*\%CTFE + 4*\%CEVE + 12*\%FAVE8}$$
 (6)

$$\%CTFE + \%CEVE + \%FAVE8 = 100\%$$
 (7)

Avec %X (X = C, F, Cl), M_X , et %Y (Y = CTFE, CEVE, FAVE8), le pourcentage massique de l'élément déterminé par analyse élémentaire, la masse molaire de l'élément X, et le pourcentage molaire du monomère, respectivement. Les Équations (5) et (6) peuvent être simplifiées en utilisant deux constantes, A et B (Équations (8) et (9)):

$$A = \frac{\%F}{\%Cl} * \frac{M_{Cl}}{M_F} \Rightarrow (3 - A) * \%CTFE - A * \%CEVE + 17 * \%FAVE8 = 0$$
 (8)

$$B = \frac{\%F}{\%C} * \frac{M_C}{M_E} \Rightarrow (3 - 2B) * \%CTFE - 4B * \%CEVE + (17 - 12B) * \%FAVE8 = 0$$
 (9)

Les résultats de la résolution de ce système matriciel sont réunis dans le Tableau 19. Contrairement aux résultats précédents, le pourcentage de CTFE s'avère toujours inférieur ou égal à 50 %mol alors que la proportion de CEVE est plus élevée (de 39 à 54 %mol). Les compositions des terpolymères T1 à T4 indiquent une bonne alternance avec une proportion de FAVE8 similaire à celle introduite lors de la réaction. Toutefois, lorsque la quantité de FAVE8 augmente, on observe une diminution du pourcentage de CTFE qui pourrait s'expliquer par une difficulté à purifier le produit qui tend à emprisonner du monomère n'ayant pas réagi.

Exp.	%mass. H		%mass. C		%mass. F		%mass. Cl	
	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.
C0	3,1	3,1	32,3	32,8	25,6	24,6	31,8	30,7
T1	2,4	2,5	31,4	30,5	32,4	32,3	27,0	26,0
T2	2,6	1,9	30,9	30,0	36,4	37,2	24,2	22,3
Т3	2,5	2,5	30,8	31,0	37,6	40,5	23,4	20,3
T4	2,5	2,8	30,8	30,1	37,6	41,7	23,4	20,1
T5	2,2	1,9	30,1	29,9	43,6	43,9	19,2	15,5
Т6	1.8	2.4	29.2	30.0	50.2	46 1	14 6	13.5

Tableau 20 : Analyses élémentaires en H, C, F et Cl des terpolymères poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)].

3. Propriétés physico-chimiques des terpolymères

La masse molaire des différents terpolymères a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique classique, à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction et d'étalons polystyrène, et par chromatographie d'exclusion stérique à triple détection (diffusion de la lumière, réfractomètre et viscosimètre) (Tableau 21). Dans le premier cas, une masse molaire moyenne en nombre d'environ 20000 g.mol⁻¹ a été trouvée pour le copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) (C0), en accord avec la littérature ^{16, 17, 22}. Aucune tendance nette ne se dessine lors de l'augmentation de la quantité de FAVE8 dans les terpolymères mais tous, à l'exception de l'expérience T5, présentent des masses supérieures au copolymère, allant de 26300 à 47200 g.mol⁻¹. Pour la chromatographie d'exclusion stérique à triple détection, l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) est déterminé via l'équation suivante pour chacun des matériaux synthétisés :

$$\frac{dn}{dc} = \frac{S*n_0}{R_{Cal}*V_{Inj}} \tag{10}$$

Avec S, n₀, R_{Cal} et V_{inj}, la pente de la courbe de l'aire du pic mesuré par le réfractomètre en fonction de la concentration, l'indice de refraction du solvent (THF), le facteur d'étalonnage du détecteur et le volume de solution injectée, respectivement. Les masses molaires absolues des co- et terpolymères ont été recalculées à partir de ces valeurs et ont confirmé les résultats précédemment obtenus : les masses des terpolymères s'échelonnent de 42700 à 70900 g.mol⁻¹ contre 35500 pour le copolymère de référence. On note toutefois une mauvaise corrélation entre les deux méthodes de chromatographie pour l'expérience T3 dont le rapport des valeurs est supérieur à 2,5. Enfin, deux terpolymères (Exp. T4 et T5) présentaient une réponse très faible du fait de leur haut pourcentage de fluor qui implique un faible indice de réfraction, empêchant la détermination de leur masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique à triple détection (Figure 116). Ainsi, l'introduction de FAVE8 permet d'augmenter significativement la masse molaire des matériaux, et donc d'améliorer leurs propriétés mécaniques en vue d'une application comme membrane de SAFC.

Tableau 21 : Masses molaires en nombre (g.mol⁻¹) et indices de polymolécularité déterminés par chromatographie d'exclusion stérique simple et à triple détection pour les terpolymères poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)].

Exp.	%mol. FAVE8*	M _n (g/mol) (réf. PS)	PDI	$dn/dc (\times 10^3)$	M _n (g/mol) (triple détection)	PDI
C0	0	20000	2,62	4,18	35500	2,04
T1	4	47200	2,87	3,35	42700	2,35
T2	8	37400	2,11	0,92	56200	2,62
T3	11	26400	1,61	0,80	70900	2,37
T4	11	42600	1,70	0,50	ND	ND
T5	18	17300	2,49	0,41	ND	ND
T6	23	26300	ND	0,92	53900	2,01

^{*}Mesuré par analyse élémentaire.

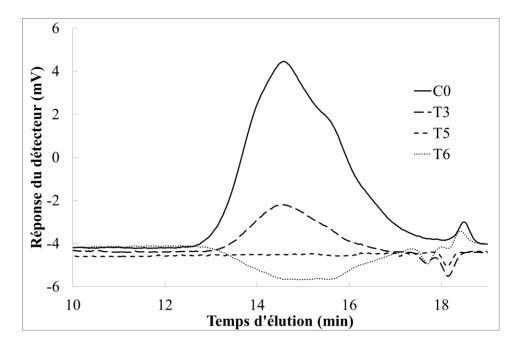


Figure 116 : Chromatogrammes du poly(CTFE-alt-CEVE) (C0, trait plein) et de trois terpolymères poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)] (C0, trait plein, T3, pointillés longs, T5, pointillés courts, T6, points).

La dégradation thermique des différents matériaux a aussi été observée par analyse thermogravimétrique de 20 à 700 °C sous air. Les températures de dégradation à 10% de perte de masse ainsi mesurées sont réunies dans le Tableau 22. La valeur observée pour le copolymère est supérieure à celle constatée par Valade et coll.¹ mais en accord avec celle mesurée par Tayouo et coll.¹6. On remarque que bien qu'aucune tendance ne se dessine avec l'ajout de FAVE8, les températures à 10 % de perte de masse des terpolymères présentent des valeurs similaires, comprises entre 271 et 297 °C, démontrant la très bonne stabilité thermiques de ces matériaux pour un usage en pile à combustible alcaline. Les thermogrammes présentent toutes un profil similaire (Figure 117) avec un début de dégradation aux alentours de 250 °C¹, ¹6 puis une chute importante de la masse en trois étapes jusqu'à une valeur nulle ou quasi-nulle aux alentours de 600 °C. On observe pour le copolymère, des pertes de masses successives de l'ordre de 17,3, 57,9 et 24,8 % en accord avec la littérature²⁰. Ces dégradations successives pourraient être attribuées à :

- la rupture de la liaison C-Cl de l'unité CEVE entraînant la perte d'acide chlorhydrique entre 180 et 300 °C,
- la dégradation du groupement éther vinylique et la perte des atomes de fluor et de chlore du CTFE entre 300 et 450 °C,
- la décomposition du squelette carboné entre 450 et 600 °C²⁰.

Néanmoins, le premier palier de dégradation attribué à la perte de HCl entre en contradiction avec les résultats de Castelvetro et coll.⁶. En effet, des analyses thermogravimétriques sous azote d'un homopolymère du CEVE ont montré un profil de dégradation similaire à celui observé pour le copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) : première perte de masse d'environ 12 % de 150 à 230 °C, puis dégradation principale à partir de 270 °C avec un résidu de 7 % à 450 °C. Les températures plus faibles observées malgré un environnement non oxydant peuvent être attribuées à un effet protecteur du squelette fluoré, mais le premier palier de dégradation ne semble pas correspondre à une perte d'HCl. Celle-ci devrait représenter non pas 12 mais environ 34 % pour un poly(CEVE). Toutefois, aucune expérience, en particulier d'analyses ATG couplées à différents systèmes de détection (IR, GC-MS) n'a pu être menée pour étudier ces processus de dégradation complexes. Les terpolymères présentent des profils de dégradation identiques et les valeurs des pourcentages de perte de masse pour chaque pallier sont indiquées dans le Tableau 22. Castelvetro et coll.6 observent pour des homopolymères poly(FAVE8) une décomposition en une étape rapide (0,26 %mass/K) à partir de 340 °C et l'absence de résidus au-delà de 450 °C. L'attribution des dégradations des terpolymères poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8) s'avère plus complexe. En effet, le pourcentage de perte massique du premier palier devrait diminuer dans les terpolymères du fait de la quantité inférieure de CEVE dans ceux-ci. Au contraire, on note une augmentation globale de cette valeur. De la même façon, le pourcentage relatif au second palier, correspondant aux hétéroatomes devrait augmenter avec l'ajout de FAVE8 alors qu'il reste globalement stable. Enfin, la chaîne carbonée principale ne présentant aucun changement d'un terpolymère à l'autre, le pourcentage de perte de masse de la dernière étape devrait rester stable, alors qu'il tend à diminuer. Ces résultats confirment un mode de dégradation sous air plus complexe pour les terpolymères poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFEalt-FAVE8)] que celui formulé pour le copolymère poly(CTFE-alt-CEVE).

Tableau 22 : Propriétés thermiques et mesure d'angle de contact avec l'eau du poly(CTFE-alt-CEVE) et des poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)].

Exp. %mol. FAVE8*	T _{d,10%} (°C)	% perte de masse/palier de dégradation			T _g (°C) théorique	T _g (°C) exp.	Angle de contact avec	
	171VL0	(0)	Palier 1	Palier 2	Palier 3	theorique	cxp.	l'eau (°)
C0	0	287	17,3	57,9	24,8	11	33	81
T1	4	271	19,4	58,3	22,3	8	26	101
T2	8	276	23,3	58,4	18,3	6	25	95
Т3	11	290	21,6	58,0	20,4	6	21	101
T4	11	279	27,6	54,8	17,6	5	21	102
T5	18	297	24,1	56,4	19,5	3	15	99
Т6	23	281	30,1	55,6	14,3	2	8	97

^{*}Mesuré par analyse élémentaire.

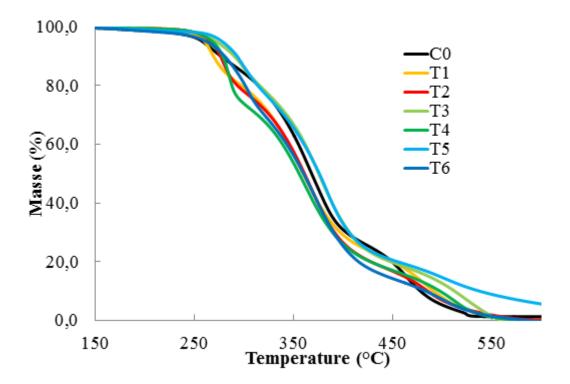


Figure 117 : Thermogrammes ATG (sous air, 20 °C/min) du copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) et des terpolymères poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)].

Des expériences de calorimétrie différentielle à balayage ont été réalisées sur les co- et terpolymères pour déterminer leur température de transition vitreuse (T_g) et l'influence du FAVE8 sur celle-ci. Les T_g mesurées ont été comparées aux valeurs calculées d'après la loi de Fox-Flory^{23, 24}(Équation 11) pour les compositions théoriques des co- et terpolymères. Cette équation permet de lier l'inverse de la T_g du matériau à la fraction massique ω_i de chaque monomère dans celui-ci, et $T_{g,i}$ la température de transition vitreuse des homopolymères des différentes unités.

$$\frac{1}{T_g} = \sum_i \frac{\omega_i}{T_{g,i}} \tag{11}$$

Les valeurs des T_g utilisées pour les différents homopolymères sont les suivantes : T_g(poly(CTFE)) = 52 °C¹, T_g(poly(CEVE)) = -24 °C¹ et T_g(poly(FAVE8)) = -12 °C⁶. La Figure 118 présente l'évolution de ces T_g en fonction du pourcentage molaire de FAVE8. D'après la loi de Fox-Flory, l'ajout d'éther vinylique fluoré entraine une diminution linéaire (pente de -0,37 °C/%mol_{FAVE8}, coefficient de corrélation R² de 0,96) de la température de transition vitreuse. Ceci peut être expliqué par la longue chaine latérale²⁵ du FAVE8 qui augmente le volume libre, diminuant donc la compacité de la chaine et l'énergie nécessaire pour franchir la transition vitreuse. Une étude réalisée par Fetsch et Luxenhofer²⁵ sur différents polypeptides montre qu'à degré de polymérisation fixe, l'augmentation de la longueur de la chaîne latérale diminue nettement la T_g des matériaux. Ce phénomène est effectivement observé par DSC mais avec une diminution plus rapide que celle prédite (pente de -1,02 °C/%mol_{FAVE8}, coefficient de corrélation R² de 0,98). Toutefois les valeurs mesurées sont supérieures aux T_g mesurées par la loi de Fox-Flory, puisqu'elles varient entre 33 °C pour le copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) C0, et 8 °C pour le terpolymère poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)] T6, contre 11 et 2 °C en théorie.

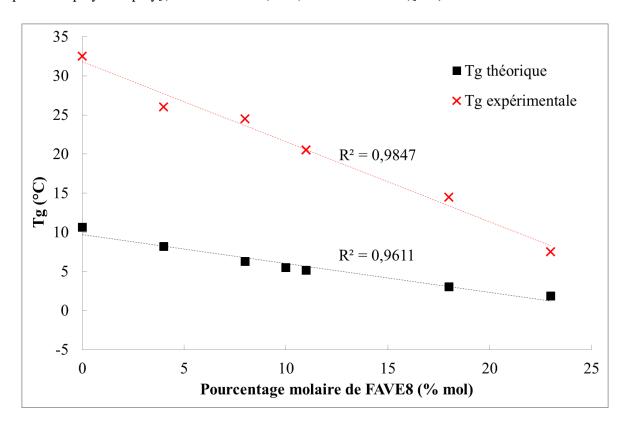


Figure 118 : Températures de transition vitreuse estimées par la loi de Fox-Flory d'après les compositions théoriques (**), et mesurées par DSC (**), du copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) et des terpolymères poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)] en fonction du pourcentage molaire de FAVE8.

Enfin, des mesures d'angle de contact avec l'eau ont été réalisées sur des membranes obtenues à partir du copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) et des terpolymères poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)]. Ces films ont été réalisés par la méthode de coulée évaporation sur une feuille de poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) à partir d'une solution d'acétone contenant 1 g du matériau. Six gouttes (trois sur chaque face de la membrane) ont été déposées et les valeurs moyennes de l'angle de contact mesurées sont réunies dans le Tableau 22. La valeur obtenue pour le copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) est de 81 °. Bien qu'aucune tendance ne se dessine lors de l'ajout de FAVE8, l'angle de contact mesuré est toujours supérieur, de 14 à 21 °, pour les terpolymères poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)]. La Figure 119 présente les images d'une goutte d'eau déposée sur une membrane du copolymère **C0** à gauche, et sur une membrane du terpolymère **T2** à droite.

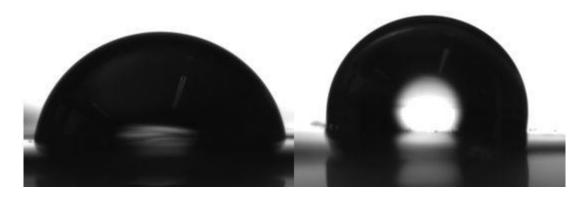


Figure 119 : Images des gouttes d'eau ($V \approx 5.6 \mu$ l) déposées sur des membranes du copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) (C0) (gauche) et sur un terpolymère poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)] (T2) (droite).

B. Fonctionnalisation des co- et terpolymères synthétisés

1. Iodation des co- et terpolymères synthétisés

La liaison carbone-chlore présente une énergie de liaison (284,51 kJ/mol)²⁶ trop élevée pour envisager une substitution directe par la triméthylamine pour obtenir le groupement ammonium désiré. Il est donc nécessaire de réaliser dans un premier temps une substitution des atomes de chlore par des atomes d'iode, meilleurs nucléofuges, qui pourront dans un second temps être substitués du fait de la plus faible énergie de liaison carbone-iode (205 kJ/mol)²⁶. Cette substitution nucléophile, appelée réaction de Finkelstein, est réalisée dans l'acétone durant 7 jours de manière à obtenir un taux d'iodation maximum^{16, 20}. Une fois purifié, le matériau est caractérisé par RMN ¹H, ¹³C et ¹⁹F. La Figure 120 présente la comparaison des spectres RMN ¹H d'un terpolymère poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)] (T3-I) avant et après iodation. Aucun changement n'est observé à l'exception de l'apparition d'un pic à 3,3 ppm et à la diminution du signal à 3,7 ppm, correspondant aux protons - CH₂-I, et -CH₂-Cl, respectivement. En effet, la plus faible électronégativité de l'atome d'iode implique un déblindage moins important des protons adjacents, et donc le décalage des signaux des deux groupements. La conservation d'un signal des protons adjacents au chlore indique que la réaction n'est

pas totale, et le taux d'iodation peut être déterminé en réalisant le rapport des intégrations des signaux correspondant aux protons -CH₂-Cl et -CH₂-I d'après l'équation (11). Les pourcentages d'iodation obtenus sont réunis dans le (Tableau 23). Ceux-ci sont toujours supérieurs à 70 % et la quantité de FAVE8 présente dans le terpolymère n'influence pas l'efficacité de la réaction de Finkelstein.

% Iodation = 100
$$\times \frac{\int_{3,3}^{3,5} CH_2 - I}{\int_{3,6}^{3,8} CH_2 - Cl + \int_{3,3}^{3,5} CH_2 - I}$$
 (11)

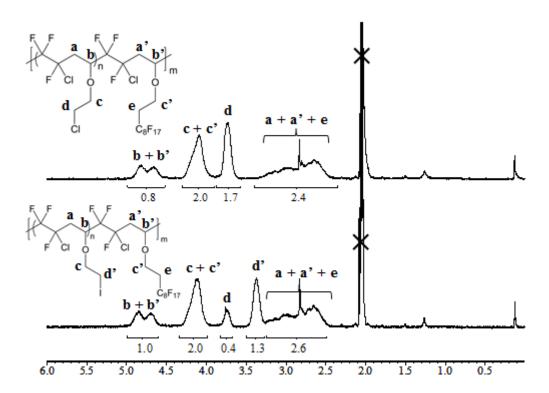


Figure 120 : Comparaison des spectres RMN 1 H enregistrés dans l'acétone d6 d'un terpolymère poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)] (T3-I) avant (spectre du haut), et après iodation (spectre du bas).

La Figure 121 présente un spectre RMN ¹³C d'un terpolymère poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)] (T3-I). On note l'apparition d'un signal à 3,2 ppm, caractéristique des groupements CH₂-I, et la diminution significative du signal à 43,3 ppm attribué aux carbones adjacents aux atomes de chlore. Aucun autre changement n'est observé, de même qu'en RMN ¹⁹F, confirmant la conservation de la structure des co- et terpolymères et l'absence de réactions secondaires. Les matériaux sont donc nommés poly(CTFE-alt-IEVE) et poly[(CTFE-alt-IEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)] dans la suite de ce chapitre et leurs abréviations sont réunies dans le Tableau 23.

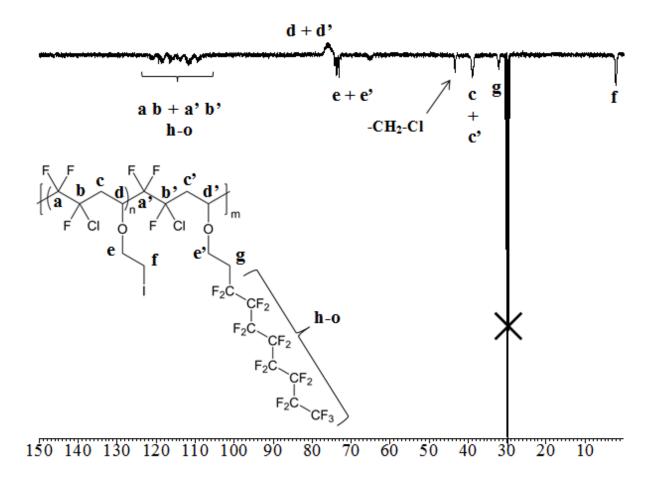


Figure 121 : Spectre RMN 13 C (mode APT) enregistré dans l'acétone d6 d'un terpolymère poly[(CTFE-alt-IEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)] (T3-I).

2. Quaternisation des co- et terpolymères iodés

Une fois iodés, les co- et terpolymères peuvent être quaternisés par la triméthylamine pour obtenir les groupements ammonium nécessaires à la conduction des ions hydroxydes. La réaction est réalisée en autoclave dans l'acétone et en présence d'un excès de triméthylamine aqueuse. Après 12 heures de réaction, les matériaux, initialement solubles dans l'acétone ont précipité au fond du réacteur. En effet, les co- et terpolymères quaternisés présentent dorénavant une solubilité totale dans certains solvants protiques (eau et méthanol) et partielle dans certains autres (éthanol). Ainsi, malgré le haut pourcentage de fluor présent dans les terpolymères, atteignant 46 % pour l'échantillon **T6**, les matériaux peuvent être dissous rapidement dans l'eau, indiquant un fort taux de quaternisation. Les co- et terpolymères quaternisés sont caractérisés par RMN ¹H, ¹³C et ¹⁹F. La Figure 122 montre la comparaison du spectre RMN ¹H d'un terpolymère iodé (**T5-I**) et quaternisé (**T5-N+**). Ce dernier présente des signaux inchangés caractéristiques des terpolymères (groupements -CFCl-CH₂-CHO- et - CH₂-CH₂-CF₂- entre 2,3 et 3,2 ppm et -CH₂-CHO- entre 4,5 et 5,0 ppm), mais aussi un signal intense à 3,3 ppm où se trouvent les protons méthyliques adjacents à l'atome d'azote N⁺ et le signal du solvant méthanol deutéré¹. La zone située entre 3,5 et 4,5 ppm contient les signaux des groupes -O-CH₂-CH₂-CH₂-(3,8 à 4,5 ppm) désormais séparés et -CH₂-CH₂-N⁺- (3,7 ppm) mais aussi les protons adjacents aux

atomes de chlore des groupements non iodés. La superposition plus ou moins importante de ces nombreux signaux et l'impossibilité d'utiliser un ou plusieurs protons de référence empêche de mesurer clairement le taux de quaternisation obtenu par une méthode similaire à celle employée lors de l'étape d'iodation. Toutefois, on peut raisonnablement considérer un pourcentage élevé au vu du changement brutal de solubilité et de l'intensité du signal à 3,3 ppm.

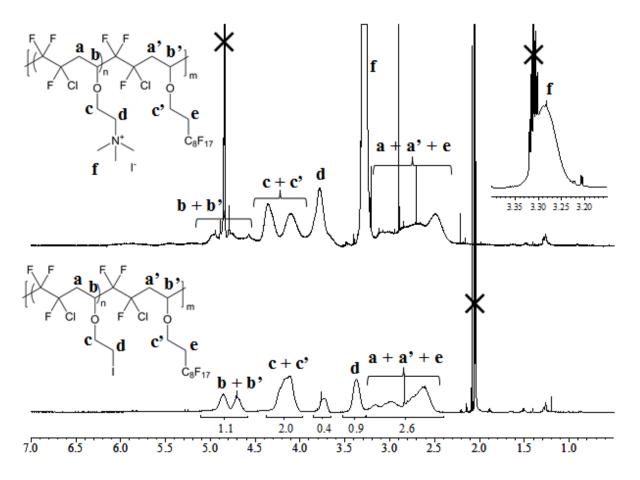


Figure 122 : Comparaison des spectres RMN ¹H d'un terpolymère poly[(CTFE-alt-IEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)] (T3-I) avant quaternisation (spectre du bas) et après quaternisation (spectre du haut), respectivement enregistrés dans l'acétone d6 et le méthanol d4.

Peu de changements sont observés sur les spectres RMN ¹³C des terpolymères quaternisés (Figure 123) : apparition de deux signaux intenses à 55,1 et 67,0 ppm, correspondant respectivement aux groupements (H₃C)₃-N⁺- et -CH₂-CH₂-N⁺, et disparition du signal du carbone adjacent à l'atome d'iode à 2,2 ppm. Le profil des autres signaux reste inchangé, de même que les signaux observés en RMN ¹⁹F, confirmant l'absence de réaction parasite ou de dégradation du squelette fluoré.

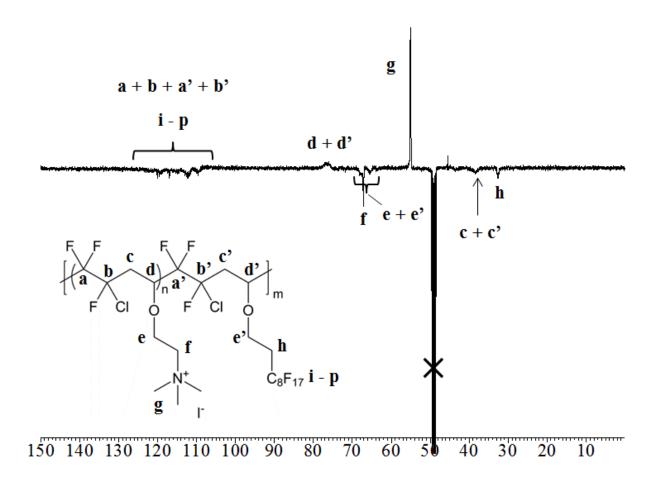


Figure 123: Spectre RMN ¹³C (mode APT) enregistré dans le méthanol d4 d'un terpolymère poly[(CTFE-alt-N⁺EVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)] (T3-N⁺).

3. Caractérisations physico-chimiques des co- et terpolymères fonctionnalisés

Tous les co- et terpolymères ont été caractérisés tout au long des étapes de fonctionnalisation par chromatographie d'exclusion stérique, analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage pour vérifier l'évolution de leurs propriétés (Tableau 23). A l'exception de l'expérience **T3-I**, tous les co- et terpolymères présentent des masses molaires plus élevées après iodation, en accord avec la théorie. Toutefois, aucune tendance ne se dessine et certains échantillons présentent des augmentations très faibles (de 20000 à 20200 g/mol pour le copolymère **C0-I**), ou au contraire très élevées (de 17300 à 38700 g/mol pour le terpolymère **T5-I**). Les masses molaires après quaternisation n'ont pas été mesurées du fait de la différence de solubilité et de la présence de charges qui peuvent endommager les colonnes utilisées pour la séparation. Les analyses thermogravimétriques ont révélé un profil de dégradation en deux étapes pour les co- et terpolymères iodés : une perte de masse d'environ 70 % de 300 °C à 400 °C, puis une seconde jusqu'à une perte totale aux alentours de 600 °C (Figure 124). Contrairement à leurs précurseurs chlorés, ils ne présentent pas de premier palier de dégradation ce qui monte leur T_{d,10%} aux alentours de 330 °C. Les co- et terpolymères quaternisés présentent une première perte de masse entre 50 et 150 °C correspondant à l'évaporation des molécules d'eau entourant les groupements ammonium. Le pourcentage d'eau mesuré varie

généralement de 1 à 6 % selon le taux de quaternisation et les conditions expérimentales. Le profil de dégradation observé présente ensuite deux paliers principaux : entre 200 et 320 °C (environ 50 % de la masse) puis entre 320 et 600 °C, cette dernière subissant différentes inflexions de faible intensité.

Exp.	% Iodation	M _n (g/mol) (réf. PS)	PDI	T _{d,10%} (°C)	T_g (°C)	Exp.	$T_{d,10\%} (^{\circ}C)^{*}$
C0-I	93	20200	3,52	323	32	C0-N+	198(219)
T1-I	90	ND	ND	ND	ND	T1-N+	220(234)
T2-I	75	41300	2,14	331	20	T2-N+	226
T3-I	77	19700	2,02	333	16	T3-N+	219(234)
T5-I	71	38700	1,80	333	12	T5-N+	219(234)
T6-I	85	49600	1,83	334	10	T6-N+	ND

Tableau 23 : Propriétés physico-chimiques du copolymère et des terpolymères iodés et quaternisés.

Les températures de transition vitreuse des co- et terpolymères iodés s'échelonnent entre 10 et 32 °C, suivant la même décroissance que leurs précurseurs chlorés. Á l'exception de l'échantillon T6-I, toutes les valeurs mesurées sont inférieures à celles des équivalents chlorés. Ce phénomène déjà observé^{16, 20} s'explique par la taille plus importante de l'atome d'iode qui diminue la compacité du système en augmentant le volume libre. Les T_g des co- et terpolymères quaternisés n'ont pu être déterminées par DSC car elles s'avèrent trop peu intenses pour être détectées.

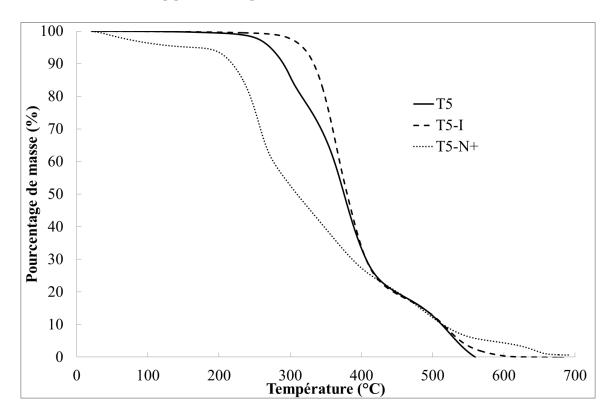


Figure 124 : Thermogrammes ATG (sous air, 20 °C/min) du terpolymère poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)] T5 chloré (trait plein), iodé (pointillés) et quaternisé (points).

^{*} Les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent à la température à 10 % de perte de masse à partir de l'élimination complète de l'eau contenue dans l'échantillon.

C. Mise en forme de membranes

Les terpolymères sont mis en forme pour tester leurs propriétés filmogènes par un procédé de coulée évaporation¹⁷. Ce dernier se décompose en trois étapes (Figure 125) : 1/ le terpolymère est solubilisé dans un solvant adéquat et le mélange est déposé sur une feuille de poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), 2/ une lame étale le mélange pour obtenir une épaisseur homogène, 3/ la membrane est récupérée après évaporation du solvant à l'étuve. Différents paramètres expérimentaux ont été testés sur trois terpolymères et sont présentés dans le Tableau 24.

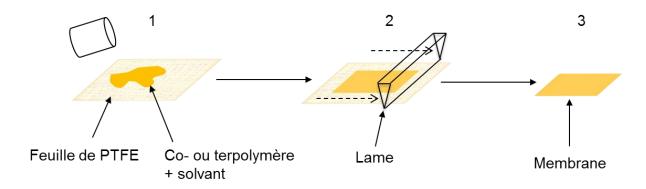


Figure 125 : Principe de la mise en forme de membranes par procédé de coulée-évaporation.

Trois solvants protiques ont été considérés: le méthanol, l'éthanol et l'eau, à différentes concentrations massiques. Le méthanol s'est avéré le plus efficace pour l'obtention de membranes souples pour tous les échantillons testés. En effet, la plus faible solubilité des terpolymères dans l'éthanol et l'eau empêche l'utilisation de solutions concentrées, même une fois chauffées. Lors du dépôt sur PTFE, la solution s'étale imparfaitement et créée des zones plus ou moins concentrées en terpolymère qui empêche la formation d'une membrane homogène. De la même façon, les solutions les plus concentrées offrent les meilleurs résultats car la solution étalée, plus visqueuse forme une membrane plus régulière et homogène. Enfin, une vitesse de séchage lente (à température ambiante) permet d'éviter la formation de bulles qui fragilisent la membrane et peuvent gêner un éventuel fonctionnement en pile. Les meilleurs résultats ont ainsi été obtenus par coulée évaporation de solutions de 3 g/ml de terpolymères dans le méthanol, séchées à température ambiante (Figure 126). Ils représentent une amélioration comparativement au copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) dont les membranes s'avèrent cassantes quelles que soient les conditions de mise en forme.

Tableau 24 : Conditions de mise en forme et propriétés des membranes obtenues à partir de trois terpolymères poly[(CTFE-alt-N+EVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)].

Terpolymère	Solvant	m_p/v_s^l (g/ml)	Séchage	Propriétés
T2-N ⁺	Méthanol	1:3	T_{Amb}	Membrane souple
T2-N ⁺	Ethanol	1:3	T_{Amb}	Membrane cassante
T2-N ⁺	Eau	1:4	50 °C	Membrane cassante
T3-N ⁺	Méthanol	1:3	T_{Amb}	Membrane souple
T3-N ⁺	Méthanol	1:3	40 °C	Bulles
T5-N ⁺	Méthanol	1:3	T_{Amb}	Membrane souple
T5-N ⁺	Méthanol	1:3	40 °C	Bulles
T5-N ⁺	Méthanol	1:4	T_{Amb}	Membrane cassante
T5-N ⁺	Ethanol	1:4	T_{Amb}	Membrane cassante

 $^{{}^{1}}m_{p}$ et v_{s} : masse de polymère et volume de solvant, respectivement.

De manière inattendue, l'influence de la masse molaire ne semble toutefois pas prépondérante pour l'obtention de propriétés mécaniques intéressantes. En effet, les membranes les plus souples ont été observées pour le terpolymère T5 qui présente la valeur de M_n la plus faible sous forme chlorée (17300 g/mol, équivalent PS). De la même façon, le terpolymère T3-I dont les masses molaires sont plus faibles que les autres (19700 g/mol, équivalent PS) possède des propriétés filmogènes acceptables. Ces résultats restent toutefois à tempérer par la relative fragilité des membranes et l'affaiblissement de leurs propriétés avec le temps, probablement du à l'absorption d'eau atmosphérique. Ainsi, malgré la nette amélioration observée par rapport au copolymère poly(CTFE-alt-N⁺EVE), les membranes constituées de terpolymères seuls ne peuvent probablement pas être utilisées dans un AME. Des stratégies alternatives comme l'utilisation de charges inorganiques²⁷, la formation d'une "blende" avec un copolymère de masse molaire élevée²² et leur possible réticulation pour former un (s)IPN²⁸⁻³⁰ offrent des perspectives intéressantes à la valorisation de ces terpolymères.



Figure 126 : Photographies de membranes obtenues par coulée-évaporation de terpolymères poly[(CTFE-alt-N+EVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)] contenant 8 % de FAVE8 (T2-N+) à gauche, et 18% de FAVE8 (T5-N+) à droite.

III. Conclusion

La synthèse de terpolymères originaux a été réalisée à partir de chlorotrifluoroéthylène (CTFE) et de deux éthers vinyliques: le vinyloxy-2-chloroéthane (CEVE) et le vinyloxy-1H,1H,2H,2H-perfluorodécane (FAVE8). La composition et la structure des matériaux obtenus ont été déterminées par spectroscopie RMN ¹H, ¹³C et ¹⁹F en présence d'un étalon externe et par analyse élémentaire et quel que soit le pourcentage de FAVE8 introduit (de 0 à 20 % mol.), les terpolymères ont présenté une alternance quasi parfaite entre le CTFE et les EV. Leurs masses molaires déterminées par chromatographie d'exclusion stérique se sont avérées globalement plus élevées que pour le copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) de référence, bien qu'aucune tendance ne soit apparue avec l'augmentation du pourcentage d'éther vinylique fluoré. De la même façon, la stabilité thermique a été conservée malgré l'introduction du troisième monomère, avec des températures à 10 % de perte de masse comprises entre 276 et 297 °C. Au contraire, la température de transition vitreuse a montré une décroissance linéaire avec l'introduction du FAVE8 atteignant 8 °C pour le terpolymère contenant 23 % d'éther vinylique fluoré.

Une réaction de Finkelstein a ensuite permis de substituer les atomes de chlore pendants en atome d'iode avec un pourcentage de conversion compris entre 70 et 90 %. Les terpolymères ont finalement été quaternisés par la triméthylamine pour obtenir des matériaux porteurs de groupements cationiques. Le succès de ces substitutions a été confirmé par RMN ¹H, ¹³C et ¹⁹F et les propriétés des différents matériaux ont été déterminées tout au long des étapes de fonctionnalisation, montrant par exemple une bonne stabilité thermique, compatible avec une utilisation en pile à combustible. Trois terpolymères ont été mis en forme par coulée-évaporation et présentent une souplesse supérieure au poly(CTFE-alt-CEVE) quaternisé, toutefois encore insuffisante pour permettre la formation d'un assemblage membranes-électrodes. De plus, malgré un taux de fluor initial compris entre 32 et 46 % massique, les terpolymères fonctionnalisés restent solubles à long terme dans l'eau. Des alternatives comme la réalisation de blends avec des polymères de hautes masses molaires, ou de réseaux interpénétrés pourraient représenter une solution de choix pour valoriser ces nouveaux matériaux.

IV. Partie expérimentale

A. Réactifs

Le chlorotrifluoroéthylène (CTFE, [CAS 79-38-9]) et le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane ont été généreusement fournis par les sociétés Honeywell (Buffalo, NY, USA) et Solvay (Bruxelles, Belgique et Tavaux, France), respectivement. Le vinyloxy-1H,1H,2H,2H-perfluorodécane (FAVE8) et le mélange d'hexafluoropropene trimer (CHEMINOX HFP-T) comprenant le perfluoro-3-isopropyl-4-méthyl-2-pentène et le perfluoro-3-éthyl-2,4-diméthyl-2-pentène ont été offerts par Unimatec Co. Ltd. (Ibaraki, Japon). Le peroxypivalate de *tert*-butyle (TBPPi) (TRIGONOX 25-C75, 75 % dans une huile

minérale, [CAS 927-07-1]) a été fourni par Akzo Nobel (Compiègne, France). Le vinyloxy-2-chloroéthane (pureté 99%, [CAS 110-75-8]), l'iodure de sodium (pureté ≥ 99,5 %, [CAS 7681-82-5]), la triméthylamine aqueuse (45 %mass., [CAS 75-50-3]), le méthanol (GC, pureté ≥ 99,8 %) et l'acétone (GC, pureté ≥ 99,5 %) ont été achetés auprès de Sigma Aldrich, le carbonate de potassium (pureté 98 − 100 %, [CAS 584-08-7]) a été acheté auprès de Riedel-de Haën. L'acétone deutéré (pureté ≥ 99,8 %) et le 2,5-dichlorobenzyl trifluorure (98 %) pour les caractérisations RMN ont été achetés auprès d'Euroiso-top et Sigma Aldrich, respectivement. Tous les réactifs ont été utilisés sans purification supplémentaire, à l'exception du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, distillé sur CaH₂, et du FAVE8, distillé sous pression réduite.

B. Méthodes de synthèse

1. Co- et terpolymérisation du CTFE avec les EV

Toutes les co- et terpolymérisations ont été réalisées dans un autoclave Parr de 100 ml muni d'un disque de rupture (3000 psi), d'un manomètre, de valves d'insertion et d'une agitation mécanique. Avant la réaction, du carbonate de potassium (3 % mol par rapport à la quantité de matière totale en éthers vinyliques) est placé dans l'autoclave qui est fermé et placé sous pression d'azote à 20 bars pour détecter d'éventuelles fuites. Celui-ci est ensuite placé sous vide (10⁻² mbar) pour 2 heures de manière à enlever l'oxygène. La phase liquide (les éthers vinyliques, l'amorceur et le solvant) est ensuite introduite via un entonnoir, puis le CTFE est transféré dans l'autoclave par la méthode de la double pesée (différence de masse avant et après insertion du gaz). Le milieu réactionnel est agité et chauffé progressivement à 74 °C pendant 16 heures. Durant cette étape, une légère augmentation de pression (inférieure à 5 bars) puis une chute ont été observées en même temps qu'une importante élévation de température, jusqu'à 35 °C. Après la fin de la réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante et ouvert pour relarguer le CTFE n'ayant pas réagi. Après ouverture, le produit solide obtenu est dissous dans l'acétone, concentré à l'évaporateur rotatif et précipité dans le méthanol froid. Le précipité est ensuite séché sous vide (10 mbar) à 60 °C pendant 12 heures.

2. Fonctionnalisation des co- et terpolymères

a. Iodation

Le matériau est dissous dans l'acétone distillé à température ambiante (0,6 mol.L⁻¹) et introduit dans un autoclave Parr de 100 ml. Après ajout d'iodure de sodium (3 équivalents molaires par rapport au motif du co- et terpolymère), le réacteur est fermé et mis sous agitation à 60 °C pendant 7 jours. A la fin de la réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante. Le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif pour enlever l'acétone, puis de l'éther diéthylique est ajouté pour dissoudre le matériau. Une filtration sur entonnoir fritté permet l'élimination des sels résiduels (chlorure et iodure de sodium). La solution est ensuite concentrée à l'évaporateur rotatif et précipitée

dans le méthanol froid. Le solide obtenu est séché sous vide (10 mbar) à 60 °C pendant 12 heures. Toutes les étapes sont réalisées sous protection aluminium pour éviter la dégradation des liaisons C-I sous l'effet du rayonnement ultra-violet extérieur.

b. Quaternisation

Le co- ou terpolymère iodé est dissous dans l'acétone à température ambiante (0,6 mol.L⁻¹) et introduit dans un autoclave Parr de 100 ml. Après ajout de triméthylamine aqueuse (45 % mass) (3 équivalents molaires par rapport au motif co- et terpolymère), le réacteur est fermé et mis sous agitation à 60 °C pendant 12 heures. A la fin de la réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante et ouvert pour relarguer la triméthylamine n'ayant pas réagi. Le précipité obtenu est dissous dans le méthanol, concentré à l'évaporateur rotatif et précipité dans l'acétone froid. Le solide obtenu est séché sous vide (10 mbar) à 60 °C pendant 12 heures.

3. Mise forme de membranes

Les terpolymères sont dissous dans un solvant adaptés et le mélange est déposé sur une feuille de PTFE. Une lame de métal est utilisée pour limiter l'épaisseur à 0,5 mm puis le mélange est laissé à sécher à température ambiante pour 12 heures. La membrane formée est aisément décollée de la feuille de PTFE et conservée à l'abri de l'humidité et de la lumière.

Exemple : 1 g de terpolymères T5-N⁺ est dissous dans 3 ml de méthanol puis déposé sur PTFE. Après nivellement, le mélange est laissé à sécher sous hotte à température ambiante pendant la nuit.

C. Caractérisations

RMN. Les spectres RMN ¹H, ¹³C et ¹⁹F ont été enregistrées sur un appareil Bruker AC400, en utilisant l'acétone deutéré comme solvant et le 2,5-dichlorobenzyl trifluorure (DCB3F) comme étalon externe. Une masse précise du produit et du DCB3F sont pesées et dissoutes ensemble dans le solvant avant l'analyse. Les déplacements chimiques, δ, sont indiqués en ppm.

Poly(CTFE-alt-CEVE): 1 H RMN (Acétone d6) δ (ppm): 2,5-3,3 (CFCl-C**H**₂-CHO-, 2H), 3,6-3,8 (large, CH₂-C**H**₂-Cl, 2H), 4,0-4,2 (large, O-C**H**₂-CH₂, 2H), 4,6-4,9 (CH₂-C**H**-O, 1H).

¹³C RMN (Acétone d6) δ (ppm) : 38-39 (-CFCl-CH₂-CHO, 1C), 43 (CH₂-CH₂-Cl, 1C), 72-74 (-O-CH₂-CH₂1C), 74-77 (>CH-O-CH₂, 1C), -108 à -122 (-CF₂-CFCl-, 2C).

¹⁹F RMN (Acétone d6) δ (ppm) : [-108;-122] (C**F**₂-CFCl, 2F et CF₂-CFCl, 1F).

Poly(CTFE-alt-IEVE): ¹H RMN (Acétone d6) δ (ppm): 2,5-3,3 (CFCl-C**H**₂-CH-, 2H), 3,3-3,5 (large, CH₂-C**H**₂-I, (2-ε)H), 3,7-3,8 (CH₂-C**H**₂-Cl, εH), 4,0-4,2 (O-C**H**₂-CH₂, 2H), 4,6-4,9 (CH₂-C**H**-O, 1H). ¹³C RMN (Acétone d6) δ (ppm): 2 (CH₂-CH₂-I, 2C), 38-39 (-CFCl-CH₂-CHO, 1C), 72-74 (-O-CH₂-CH₂ 1C), 74-77 (>CH-O-CH₂, 1C), -108 à -122 (-CF₂-CFCl-, 2C).

¹⁹F RMN (Acétone d6) δ (ppm) : [-108;-122] (CF₂-CFCl, 2F et CF₂-CFCl, 1F).

Poly[(CTFE-alt-CEVE)_{1-x}-co-(CTFE-alt-FAVE8)_x]: 1 H RMN (Acétone d6) δ (ppm): 2,5-3,3 (CFCl-CH₂-CH- et CH₂-CF₂, (2+2x)H), 3,6-3,8 (large, CH₂-CH₂-Cl, (2-2x)H), 4,0-4,2 (large, O-CH₂

CH₂, 2H), 4,6-4,9 (CH₂-C**H**-O, 1H).

¹³C RMN (Acétone d6) δ (ppm) : 32 (-CH₂-CH₂-CF₂-, 1xC), 38-39 (-CFCl-CH₂-CHO, 1C), 43 (CH₂-CH₂-Cl, (1-x)C), 73 (-O-CH₂-CH₂ 1C), 74-77 (>CH-O-CH₂, 1C), -108 à -122 (-CF₂-CFCl-, 2C, -CF₂-CF₃, -CF₂-CF₂- et -CH₂-CF₂- 8xC).

¹⁹F RMN (Acétone d6) δ (ppm) : -82 (C**F**₃-CF₂-, 3xF), [-108;-122] (C**F**₂-CFCl, 2F et CF₂-CFCl, 1F), -113 (CF₂-C**F**₂-CH₂, 2xF), -121; -122; -124 (CF₂-C**F**₂-CF₂, 2xF), -126 (CF₃-C**F**₂-, 2xF).

Poly[(CTFE-alt-IEVE)_{1-x}-co-(CTFE-alt-FAVE8)_x]: ¹H RMN (Acétone d6) δ (ppm): 2,5-3,3 (CFCl-C**H**₂-CH- et CH₂-CF₂, (2+2x)H), 3,3-3,5 (large, CH₂-C**H**₂-I, (2-2x)H), 4,0-4,2 (large, O-C**H**₂-CH₂, 2H), 4,6-4,9 (CH₂-C**H**-O, 1H).

¹³C RMN (Acétone d6) δ (ppm) : 2 (CH₂-CH₂-I, (1-x)C), 32 (-CH₂-CH₂-CF₂-, 1xC), 38-39 (-CFCl-CH₂-CHO, 1C), 43 (CH₂-CH₂-CI, εC), 73-74 (-O-CH₂-CH₂ 1C), 74-77 (>CH-O-CH₂, 1C), -108 à -122 (-CF₂-CFCl-, 2C, -CF₂-CF₃, -CF₂-CF₂- et -CH₂-CF₂- 8xC).

¹⁹F RMN (Acétone d6) δ (ppm) : -82 (C**F**₃-CF₂-, 3xF), [-108;-122] (C**F**₂-CFCl, 2F et CF₂-C**F**Cl, 1F), -113 (CF₂-C**F**₂-CH₂, 2xF), -121; -122; -124 (CF₂-C**F**₂-CF₂, 2xF), -126 (CF₃-C**F**₂-, 2xF).

Poly[(CTFE-alt-N⁺EVE)_{1-x}-co-(CTFE-alt-FAVE8)_x] : ¹H RMN (Méthanol d4) δ (ppm) : 2,3-3,2 (CFCl-C**H**₂-CH- et CH₂-CF₂, (2+2x)H), 3,3 (-N⁺-(C**H**₃)₃, (9-9x)H), 3,7-3,8 (-CH₂-C**H**₂-N⁺, 2-2x)H), 3,9-4,4 (-O-C**H**₂-CH₂-, 4H), 4,5-5,0 (-CH₂-C**H**O-, 2H).

¹³C RMN (Méthanol d4) δ (ppm) : 32 (-CH₂-CH₂-CF₂-, (1-x)C), 38-39 (-CFCl-CH₂-CHO, 1C), 55 (CH₃-N⁺-, (3-3x)C), 65-68 (-O-CH₂-CH₂ 1C), 67 (-CH₂-N⁺-, (1-x)C), 75-77 (>CH-O-CH₂, 1C), -108 à -122 (-CF₂-CFCl-, 2C, -CF₂-CF₃, -CF₂-CF₂- et -CH₂-CF₂- 8xC).

¹⁹F RMN (Méthanol d4) δ (ppm) : -82 (C**F**₃-CF₂-, 3xF), [-108;-122] (C**F**₂-CFCl, 2F et CF₂-CFCl, 1F), -113 (CF₂-C**F**₂-CH₂, 2xF), -121; -122; -124 (CF₂-C**F**₂-CF₂, 2xF), -126 (CF₃-C**F**₂-, 2xF).

2,5-dichlorobenzyl trifluorure (DCB3F) : 1 H RMN (Acétone d6) δ (ppm) : 7,6-7,9 (-C**H** (Ar), 3H). 19 F RMN (Acétone d6) δ (ppm) : -63 (C**F**₃-Ar, 3F).

CES. Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique (CES) ont été réalisées avec un appareil Polymer Laboratories PL-GPC 50 muni de deux colonnes de 300 mm thermostatées à 35 °C (colonnes PL Mixed C 5 μ m, 2 x 10^2 – 2 x 10^6 g.mol⁻¹) et d'un détecteur à indice de réfraction. Le tétrahydrofurane (THF) a été utilisé comme éluent avec un débit de 1,0 ml.min⁻¹ et la calibration a été réalisée avec des standards polystyrène de Varian.

Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique à triple détection ont été menées sur un appareil Viscotek TDA300-EXD avec trois détecteurs connectés en série : un détecteur à diffusion de la lumière, un réfractomètre et un viscosimètre. Les deux colonnes linéaires ultrahydrogel GMHHR-H, la pré-colonne HHR-H Guard (toutes trois de Viscotek), et l'enceinte de détection ont été thermostatées à 35 °C pour assurer une bonne reproductibilité et la stabilité de la ligne de base. Le THF a été utilisé comme éluent avec un débit de 1,0 ml.min⁻¹ et le toluène a été choisi comme marqueur. Les données ont été acquises et traitées via un logiciel Viscotek OmniSEC v5.1. La calibration a été réalisée en

deux étapes : d'abord un étalon polystyrène monodisperse est injecté (Mp = 6040 g.mol⁻¹, dn/dc = 0,185 à 35 °C dans le THF) dont les spectres ont été synchronisés avec les détecteurs. Dans un second temps, différentes solutions de terpolymères de concentrations connues ont été injectées (10 µl) pour calculer leur valeur de dn/dc à 35 °C. La viscosité intrinsèque et les masses molaires absolues des échantillons ont été déterminées en utilisant ces valeurs.

Analyse élémentaire. Les pourcentages massiques d'hydrogène, de carbone, de fluor et de chlore des terpolymères ont été déterminées par analyse élémentaire au Service Central d'Analyses du CNRS (Solaize, France), sur un analyseur élémentaire CH. Les pourcentages d'hydrogène et de chlore ont été mesurés par détection CO_2/H_2O , le pourcentage de fluor via une électrode spécifique, et celui de chlore par chromatographie ionique après combustion dans une fiole de Schöniger. Les compositions théoriques ont été déterminées à l'aide de la formule suivante :

$$\%_{m}^{x}(A) = \frac{M_{A} \times (N_{A}^{CTFE} + N_{A}^{CEVE} + N_{A}^{FAVE8})}{M_{CTFE} + (M_{CEVE} \times (1 - x) + x \times M_{FAVE8})}$$

Avec x, $\%_m^x(A)$, $M_Y(Y = A, CTFE, CEVE, FAVE8)$ et $N_A^Z(Z = CTFE, CEVE, FAVE8)$, la fraction théorique de FAVE8 dans le terpolymère, le pourcentage massique de l'atome A dans le terpolymère, la masse molaire de l'élément Y et le nombre d'atomes A dans le motif Z, respectivement.

ATG. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil TGA51 de TA Instruments, de la température ambiante à 700 °C à une vitesse de chauffe de 20 °C/min sous air. La masse de l'échantillon était d'environ 15 mg.

DSC. Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage ont été réalisées sur un appareil Perkin-Elemer Pyris 1. Les scans ont été enregistrées de -50 à 150 $^{\circ}$ C à une vitesse de chauffage et de refroidissement à de 20 $^{\circ}$ C/min. Le cycle de chauffage/refroidissement est effectué deux fois consécutivement. La T_g est mesurée à l'inflexion du saut enthalpique.

Angle de contact. Les mesures d'angle de contact avec l'eau ont été réalisées sur un appareil OCA-Data Physics et traitées avec un logiciel SCA20. Les films polymères avaient été préparés avant les mesures par coulée-évaporation sur une feuille de PTFE à partir d'1 g du matériau préalablement dissous dans l'acétone. La mesure de la goutte posée a été utilisée à température ambiante, et l'angle de contact a été déterminé sur gouttes différentes (trois de chaque côté des films), d'un volume moyen de 5,6 µL.

V. Références

- 1. D. Valade, F. Boschet et B. Ameduri, *Macromolecules*, 2009, **42**, 7689-7700.
- 2. V. Percec et M. Lee, J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., 1992, A29, 723-740.
- 3. C. Vandooren, R. Jerome et P. Teyssie, *Polym. Bull. (Berlin)*, 1994, **32**, 387-393.
- 4. S. Kanaoka, N. Hayase et T. Higashimura, *Polym. Bull. (Berlin)*, 2000, 44, 485-492.
- 5. Y. Terada, S. Kanaoka et T. Higashimura, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2000, 38, 229-236.
- 6. V. Castelvetro, G. B. Pittaluga et F. Ciardelli, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202, 2093-2103.
- 7. A. Meskini, M. Raihane et B. Ameduri, *Macromolecules*, 2009, **42**, 3532-3539.
- 8. Y. Patil, A. M. R. Galletti, G. Silly et B. Ameduri, J. Fluorine Chem., 2011, 132, 1207-1212.
- 9. J.-M. Cracowski, V. Montembault, F. Odobel, B. Ameduri et L. Fontaine, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2009, **47**, 6116-6123.
- 10. J. P. Pouyfaucon, B. J. L. Boutevin et Y. Hervaud, *Déposé par* Inventeurs, 2000, WO 077101.
- 11. A. Soules, B. Ameduri, B. Boutevin et H. Galiano, *Déposé par* Commissariat a l'Energie Atomique, Fr.; Centre National de la Recherche Scientifique . 2011, FR2948121A1.
- 12. B. Boutevin, F. Cersosimo et B. Youssef, *Macromolecules*, 1992, **25**, 2842-2846.
- 13. M. Gaboyard, Y. Hervaud et B. Boutevin, *Polym Int*, 2002, **51**, 577-584.
- 14. D. Carnevale, P. Wormald, B. Ameduri, R. Tayouo et S. E. Ashbrook, *Macromolecules*, 2009, **42**, 5652-5659.
- 15. G. V. D. Tiers et F. A. Bovey, *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.*, 1963, **1**, 833-841.
- 16. R. Tayouo, G. David et B. Ameduri, *Eur Polym J*, 2010, **46**, 1111-1118.
- 17. R. Tayouo, G. David, B. Ameduri, J. Rozière et S. Roualdès, *Macromolecules*, 2010, **43**, 5269-5276.
- 18. R. Tayouo, G. David, B. Ameduri, S. Roualdès, H. Galiano et J. Bigarre, *Déposé par CEA* et CNRS, 2011, WO 048076.
- 19. A. Alaaeddine, F. Boschet, B. Ameduri et B. Boutevin, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, **50**, 3303-3312.
- 20. R. Tayouo, *Synthèses et caractérisations de nouvelles membranes fluorées porteuses de groupements acide phosphonique pour une application en pile à combustible de type PEMFC*, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II- Sciences et Techniques du Languedoc, 2009.
- 21. A. Alaaeddine, G. Couture et B. Ameduri, *Polym Chem*, 2013, 4, 4335-4347.
- 22. B. Campagne, G. David, B. Ameduri, D. J. Jones, J. Roziere et I. Roche, *Macromolecules*, 2013, **46**, 3046-3057.
- 23. T. G. Fox, Jr. et P. J. Flory, *J. Appl. Phys.*, 1950, **21**, 581-591.
- 24. T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. [2], 1956, 1, 123.
- 25. C. Fetsch et R. Luxenhofer, *Polymers*, 2013, **5**, 112-127.
- 26. M. L. Huggins, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 4123-4126.
- 27. E. Labalme, G. David, P. Buvat, J. Bigarre et T. Boucheteau, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2012, **50**, 1308-1316.
- 28. L. Chikh, V. Delhorbe et O. Fichet, *J Membr Sci*, 2011, **368**, 1-17.
- 29. G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet et B. Ameduri, *Prog. Polym. Sci.*, 2011, **36**, 1521-1557.
- 30. G. Merle, M. Wessling et K. Nijmeijer, *J. Membr. Sci.*, 2011, **377**, 1-35.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail consistait à synthétiser des matériaux polymères pouvant être utilisés pour la réalisation de membranes de piles à combustible alcalines à cœur solide (SAFC). Ce type de pile à combustible (PAC) présente l'avantage sur sa concurrente directe, la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), de ne pas nécessiter de catalyseurs à base de métaux nobles comme le platine pour fonctionner. Toutefois, son développement est retardé par la difficulté de trouver une membrane polymère répondant à un cahier des charges strict : celle-ci doit présenter une conductivité des ions hydroxydes aussi élevée que possible tout en étant insoluble dans l'eau, être stable thermiquement et chimiquement dans un milieu basique concentré et posséder une résistance mécanique suffisante pour réaliser un assemble membrane-électrode. Pour répondre à ces contraintes, ce projet s'est intéressé à la synthèse de copolymères fluorés à base de chlorotrifluoroéthylène (CTFE), connus pour leur stabilité et leur hydrophobie, et porteurs de groupements ammonium permettant la conductivité ionique.

Une étude bibliographique a permis de résumer le fonctionnement d'une SAFC et de mettre en lumière les différentes dégradations qui peuvent affecter sa membrane. Outre celles des matériaux naturellement hydrolysables ou sensibles aux déshydrohalogénations comme le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), les principales visent les groupements cationiques qui assurent la conductivité de la membrane. Ainsi, la présence d'un atome d'hydrogène en position β d'un ammonium quaternaire entraine sa séparation en une amine tertiaire et un alcène selon le mécanisme de dégradation d'Hofmann. Cette contrainte est un facteur majeur à considérer lors de l'introduction des groupements cationiques. L'étude bibliographique a également permis de classer les nombreuses membranes synthétisées en deux grandes familles : i/ les membranes hétérogènes qui incluent les polymères dopés ou renforcés par des charges inorganiques, et ii/ les membranes homogènes contenant un seul type d'homo- ou copolymères. Ces dernières comprennent ainsi des architectures variés comme des terpolymères, des copolymères à bloc ou greffés, et parmi elles, un certain nombre de matériaux fluorés, comme les copolymères alternés poly(CTFE-alt-éther vinylique).

La première action entreprise a consisté à synthétiser des éthers vinyliques fonctionnels ou fonctionnalisables pour pouvoir ensuite les copolymériser avec le CTFE. Ces monomères originaux ont été obtenus par une réaction de transéthérification catalysée par le palladium du vinyloxyéthane. Une optimisation des paramètres expérimentaux a permis d'atteindre des taux de conversion supérieurs à 80 %, pour des rendements variant de 31 à 63 %. Ainsi, huit éthers vinyliques porteurs d'halogènes (chlore ou brome), d'amines tertiaires, d'ammoniums quaternaires, de groupements époxyde et cyclocarbonate ont pu être obtenus et caractérisés par spectroscopie RMN ¹H, ¹³C et infrarouge. Ces

différentes analyses ont montré la conservation des signaux des différents groupements transéthérifiés et donc l'absence de réactions secondaires, et les éthers vinyliques synthétisés présentent ainsi une pureté comprise entre 75 et 99 %, jugée satisfaisante pour leur copolymérisation avec le CTFE.

Dans un deuxième temps, la copolymérisation en autoclave des éthers vinyliques avec le CTFE a été réalisée avec succès pour cinq de ces monomères, conduisant à des copolymères dont la composition a été déterminée par analyse élémentaire. Une structure parfaitement alternée a pu être confirmée par spectroscopie RMN ¹H et ¹⁹F pour quatre d'entre eux, le copolymère poly(CTFE-alt-2MeNEV) présentant des réactions de transfert et de terminaison probablement dues au groupement amine tertiaire. Les propriétés physico-chimiques des copolymères (masses molaires, indices de polymolécularité, température à 10 % de perte de masse, température de transition vitreuse) ont été déterminées et comparées à celles du copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) déjà étudié dans la littérature. Deux voies de synthèse ont alors été considérées pour obtenir des copolymères fluorés porteurs de groupements ammonium quaternaire. La première consistait à fonctionnaliser les dérivés iodés et azidés du poly(CTFE-alt-CEVE), respectivement par substitution nucléophile avec un alcool fonctionnel et par chimie "click" azido-alcyne. Malgré le succès de la substitution nucléophile sur une molécule modèle, la réaction n'a pu être transposée au copolymère sans réactions secondaires. De même la cycloaddition de Huisgen en présence de catalyseur au cuivre a conduit à un produit insoluble, probablement à cause des amines tertiaires greffées devenant ligand du métal et formant un gel physique. Au contraire, la cycloaddition thermique a permis d'atteindre un taux de greffage proche de 60 % pour un rapport des isomères [1,4]/[1,5] de 60/40. Enfin, l'étape finale de méthylation a permis la conversion totale des amines tertiaires en ammoniums quaternaires permettant d'obtenir un copolymère poly(CTFE-alt-EV) quaternisé non sensible à la dégradation d'Hofmann et présentant une température à 10 % de perte de masse sous air supérieure à 200 °C. La seconde voie de synthèse correspondait à l'introduction d'ammoniums quaternaires dans les copolymères poly(CTFE-alt-EV) originaux par différentes méthodes selon chacun des groupements fonctionnels portés. Ainsi, malgré sa structure complexe, le copolymère poly(CTFE-alt-2MeNEV) a pu être méthylé avec succès, formant un copolymère poly(CTFE-alt-EV) fonctionnel et non sensible à la dégradation d'Hofmann. De la même façon, le groupement carbonate cyclique du copolymère poly(CTFE-alt-CCEV) a été ouvert avec un haut pourcentage de conversion par l'amine primaire de la N,N,2,2-tétraméthylpropane-1,3-diamine en formant un pont uréthane. L'amine tertiaire portée par cette molécule a pu être méthylée pour obtenir l'ammonium quaternaire désiré. Les trois copolymères fonctionnels ainsi obtenus ont montré de hautes stabilités thermiques satisfaisantes pour une utilisation en pile à combustible, mais les copolymères poly(CTFE-alt-CkN+EVE) et poly(CTFE-alt-UrN+EV) se sotn avérés hydrosolubles du fait de leur haut taux de quaternisation. Différentes solutions ont été évoquées, en particulier la formation de réseaux insolubles par photo-réticulation des groupements azido résiduels, ou encore par l'ajout d'un pourcentage de diamine primaire lors de l'aminolyse du poly(CTFE-alt-CCEV) de manière à créer des ponts inter-chaines.

Une dernière stratégie a été mise en place pour palier les deux principales faiblesses des copolymères poly(CTFE-alt-EV) à haut taux de quaternisation : l'hydrosolubilité et les faibles propriétés mécaniques. Pour cela, la synthèse de terpolymères modèles a été réalisée à partir de CTFE et de deux éthers vinyliques : le vinyloxy-2-chloroéthane (CEVE) et le vinyloxy-1H,1H,2H,2H-perfluorodécane (FAVE8). La composition et la structure des matériaux obtenus ont été déterminées par spectroscopie RMN et par analyse élémentaire et les deux éthers vinyliques ont montré une alternance quasi parfaite avec le CTFE quel que soit le pourcentage de FAVE8 introduit. Les masses molaires des terpolymères se sont avérées globalement plus élevées que pour le copolymère poly(CTFE-alt-CEVE) de référence, leur température de transition vitreuse a montré une décroissance linéaire avec l'introduction du FAVE8, tandis que leur stabilité thermique a été conservée. Les terpolymères ont ensuite été fonctionnalisés en deux étapes successives : iodation par réaction de Finkelstein suivie qu'une quaternisation par la triméthylamine. Le succès de ces substitutions a été confirmé par spectroscopie RMN et les propriétés des différents matériaux ont été déterminées tout au long des étapes de fonctionnalisation. Trois membranes ont été mises en forme par coulée-évaporation et présentent une souplesse supérieure au poly(CTFE-alt-CEVE) quaternisé, toutefois encore insuffisante pour permettre la formation d'un assemblage membranes-électrodes. De plus, malgré un taux de fluor initial compris entre 32 et 46 % massique, les terpolymères fonctionnalisés restent solubles à long terme dans l'eau. Des alternatives comme la réalisation de blends avec des polymères de hautes masses molaires, ou de réseaux interpénétrés pourraient donc représenter une solution de choix pour valoriser ces nouveaux matériaux.

Perspectives

Perspectives

Comparativement aux PEMFC, les membranes de SAFC font l'objet d'un nombre plus limité d'études, et malgré les efforts fournis par les différents acteurs de la recherche, aucune d'entre elles n'a montré de propriétés aussi satisfaisantes que celles du Nafion®. Ce travail de thèse s'inscrit dans la volonté de développer des membranes répondant au cahier des charges strict des SAFCs et a permis d'obtenir des copolymères fluorés porteurs de groupements ammonium quaternaire originaux. L'objectif principal consistant à synthétiser des copolymères alternés entre le chlorotrifluoroéthylène et des éthers vinyliques fonctionnalisables non sensibles à la dégradation d'Hofmann, principale cause de la perte des groupements cationiques nécessaires à la conductivité ionique a pu être atteint. Toutefois, deux verrous inhérents aux copolymères poly(CTFE-alt-EV) restent à lever : i/ leurs masses molaires relativement basses qui leur confèrent des propriétés mécaniques insuffisantes pour une utilisation en pile, et ii/ leur hydrosolubilité à haut taux de fonctionnalisation.

Deux solutions se présentent pour pallier ces limitations. D'abord, la réalisation de "blendes", mélangeant les copolymères poly(CTFE-alt-EV) avec d'autres polymères de hautes masses molaires ont montré de bons résultats pour l'amélioration des propriétés mécaniques des membranes de PEMFC. Ainsi, l'ajout de poly(éther éther cétone) sulfoné de haute masse molaire à des copolymères poly(CTFE-alt-EV) porteurs de fonctions azole a permis à Campagne et coll. d'augmenter significativement le caractère filmogène de ces derniers. La principale difficulté de cette méthode consiste à trouver des matériaux compatibles pour éviter une ségrégation de phases totale. La seconde solution est l'utilisation de réactions de réticulation qui permettraient de former un réseau tridimensionnel insoluble. De nombreuses membranes de piles à combustibles alcalines et protoniques sont ainsi réticulées par des méthodes variées pour empêcher leur dissolution ou améliorer leur résistance thermique²⁻³. Plusieurs chemins réactionnels peuvent être envisagés pour les copolymères poly(CTFE-alt-EV).

Figure 127 : Mécanismes de réticulation de chaînes polymères par irradiation UV de groupements azido pendants proposé par Al Akhrass et coll.

Premièrement, des méthodes de réticulation chimique sont à considérer. Ainsi, les groupements azido du poly(CTFE-alt-N₃EVE) peuvent être mis à contribution pour former des ponts entre chaines. En effet, ceux-ci réagissent entre eux sous irradiation ultraviolet selon un mécanisme proposé par Al Akhrass et coll.⁴ (Figure 127).Un autre chemin réactionnel envisageable consiste à introduire une fraction de molécule porteuse de deux fonctions alcyne lors de l'étape de cycloaddition, conduisant à des réactions inter-chaines (Figure 128-1/). De façon similaire, l'utilisation d'une molécule portant plusieurs fonctions amine primaire lors de l'aminolyse des cyclocarbonates pendants du copolymère poly(CTFE-alt-CCEV) pourrait permettre une réticulation de ce matériau (Figure 128-2/). Le choix du groupement séparant les fonctions alcynes ou amines primaires (longueur de chaine, introduction de fonctions spécifiques...) offre la possibilité de faire varier les propriétés mécaniques de la membrane. Dans la même optique, la fonctionnalisation du poly(CTFE-alt-GcEV) par du sulfure de carbone, permettant la synthèse de xanthates pendants a été considérée. En effet, le cycle ainsi formé présente la particularité d'être aminolysé sélectivement en faveur de la formation d'un thiol qui pourrait être utilisé pour une réticulation par des ponts disulfure. Toutes ces techniques offrent de nombreuses perspectives pour la valorisation des copolymères poly(CTFE-alt-EV), mais requièrent des études poussées pour combiner réticulation efficace et mise en forme de la membrane.

Figure 128 : Méthodes de réticulation de copolymères poly(CTFE-alt-EV) par réaction avec des molécules difonctionnelles. R₁ et R₂ représentent des groupements alkyles, aromatiques,...

Deuxièmement, l'utilisation de la technologie plasma comme méthode de réticulation pourrait représenter une solution pertinente à l'hydrosolubilité des copolymères poly(CTFE-alt-EV). Le principe de la technologie plasma appliquée à la modification d'une membrane est le suivant : la membrane est déposée dans une enceinte placée sous vide secondaire au sein de laquelle un flux de gaz circule. Sous l'effet d'un champ électrique de l'ordre de quelques dizaines de Watt circulant entre deux électrodes, le gaz s'ionise pour former différentes espèces : cations, anions, radicaux... qui viennent réagir à la surface de la membrane et créer des effets de gravure, fonctionnalisation, réticulation et/ou dépôt de couche mince. De nombreux paramètres permettent de favoriser et de moduler un des effets de la réaction : choix et débit du gaz ionisé, puissance du champ électrique et temps d'exposition notamment. Ainsi, des expériences préliminaires de réticulation plasma ont été réalisées au cours de ce travail de thèse. Des membranes du terpolymère poly((CTFE-alt-N⁺EVE)-co-(CTFE-alt-FAVE8)) contenant 18 % de FAVE8 ont été traitées par un plasma de tétrafluorure de carbone, en faisant varier la puissance selon trois valeurs : 20, 60 ou 100 Watt, avec un temps d'exposition de chaque face de la membrane de 1, 5 ou 10 minutes. L'utilisation du CF4 visait à favoriser la réticulation tout en introduisant des groupements fluorés hydrophobes. Une fois traitées, les membranes ont été caractérisées par la méthode de l'angle de contact : après dépôt d'une goutte d'eau de 5 µl, l'angle de contact était mesuré à t + 1 min et ensuite pendant plusieurs minutes pour déterminer son évolution. Les résultats obtenus n'ont pas montré d'amélioration significative par rapport à la membrane non traitée : l'angle de contact initial s'est avéré égal ou inférieur à celui de la référence, déjà très élevé (environ 120 °) et les membranes restaient solubles dans les solvants protiques. Toutefois, ces expériences ne sont qu'une ébauche des possibilités offertes par la technologie plasma, l'utilisation de membranes de plus faibles épaisseurs, ou le choix d'un autre gaz comme l'octafluorocyclobutane (favorisant le dépôt d'une couche mince fluorée) offrant de nouvelles perspectives pour le traitement et la valorisation des membranes poly(CTFE-alt-EV) synthétisées au cours de ce travail de thèse.

Références

- 1. B. Campagne, Synthèses et caractérisations de nouveaux copolymères fluorés porteurs de groupements azole (imidazole, benzimidazole, triazole) pour une application en pile à combustible de type PEMFC fonctionnant en milieu quasi-anhydre, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2013.
- 2. G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet et B. Ameduri, *Prog Polym Sci*, 2011, **36**, 1521-1557.
- 3. G. Merle, M. Wessling et K. Nijmeijer, *J Membr Sci*, 2011, **377**, 1-35.
- 4. S. Al Akhrass, D. Damiron, G. Carrot et E. Drockenmuller, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2010, **48**, 3888-3895

Nouveaux copolymères fluorés pour membranes de pile à combustible alcaline à cœur solide

RÉSUMÉ

La synthèse de membranes polymères pour pile à combustible alcaline à cœur solide (SAFC) constitue l'objectif de ce travail. Ces membranes doivent présenter une conductivité des ions hydroxydes élevée, une haute stabilité thermique, une résistance chimique en particulier à la réaction d'élimination d'Hofmann, une insolubilité dans l'eau et une résistance mécanique suffisante pour permettre leur mise en forme et la réalisation d'assemblages membrane-électrode. Pour remplir ces critères, l'utilisation de copolymères alternés poly(chlorotrifluoroéthylènealt-éther vinylique), poly(CTFE-alt-EV), porteurs de groupements ammonium quaternaire a été considérée. Différents éthers vinyliques fonctionnels ou fonctionnalisables ont été obtenus par transéthérification catalysée par le palladium avec des taux de conversion supérieurs à 80 %. La copolymérisation radicalaire de ces monomères avec le CTFE a permis d'obtenir des copolymères dont l'alternance a été vérifiée par analyse élémentaire et spectroscopie RMN, et dont les propriétés physico-chimiques et thermiques ont été étudiées par des techniques variées. Différentes méthodes de fonctionnalisation ont été mises en place et ont permis d'obtenir plusieurs copolymères poly(CTFE-alt-EV) originaux porteurs de groupements ammonium quaternaire non sensibles à la dégradation d'Hofmann et présentant une stabilité thermique satisfaisante pour un usage en pile à combustible. Dans l'optique d'améliorer les propriétés mécaniques de ce type de matériau, des terpolymères ont été synthétisés avec un pourcentage variable de vinyloxy-1H,1H,2H,2H-perfluorodécane, un éther vinylique fluoré. Ce dernier a permis l'augmentation de la masse molaire des terpolymères, la diminution de leur température de transition vitreuse et l'amélioration de leurs propriétés filmogènes.

MOTS-CLÉS

Ammonium quaternaire, Chlorotrifluoroéthylène, Copolymères alternés, Éther vinylique, Pile à combustible, Pile à combustible alcaline à cœur solide (SAFC), Propriétés thermiques, Quaternisation, Terpolymères.

New fluorinated copolymers for solid alkaline fuel cell membranes

ABSTRACT

The synthesis of polymeric membranes for solid alkaline fuel cells is the main topic of this work. These membranes have to exhibit several properties such as: a high hydroxide ion conductivity, a high thermal stability, a good chemical resistance especially to Hofmann degradation, a water-insolubility and mechanical properties suitable for the preparation of a membrane-electrode assembly. To fulfill these requirements, the use of alternated copolymers based on chlorotrifluoroethylene and vinyl ethers (poly(CTFE-alt-VE)) bearing quaternary ammonium groups has been considered. First, various functional or functionalizable vinyl ethers have been synthesized by palladium-catalyzed transetherification with a conversion rate higher than 80%. These monomers have been successfully copolymerized with CTFE and the good alternation of these monomers has been evidenced by elemental analysis and NMR spectroscopy. Furthermore, their physical, chemical and thermal properties have been studied by several techniques. Various functionalization steps have been carried out, yielding original poly(CTFE-alt-VE) copolymers bearing quaternary ammonium groups non sensitive to Hofmann degradation and with high thermal stabilities suitable for fuel cells. To improve the mechanical properties of these materials, terpolymers containing an increasing amount of 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl vinyl ether have been synthesized. Such terpolymers exhibited higher molecular weights, lower glass transition temperatures, and improved film-forming properties compared to the equivalent copolymers.

KEY WORDS

Alternated copolymers, Chlorotrifluoroethylene, Fuel cell, Quaternary ammonium, Quaternization, Solid alkaline fuel cell, Terpolymers, Thermal properties, Vinyl ether.