



HAL
open science

Membrane composite polymère fluoré/polyélectrolyte pour pile à combustible: relations structure-propriétés

Cécile Gibon

► **To cite this version:**

Cécile Gibon. Membrane composite polymère fluoré/polyélectrolyte pour pile à combustible: relations structure-propriétés. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006. Français. NNT : . tel-00143683

HAL Id: tel-00143683

<https://pastel.hal.science/tel-00143683>

Submitted on 26 Apr 2007

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

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

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Spécialité

CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'université Pierre et Marie Curie

Présentée par

Cécile Gibon

Sujet :

**Membrane composite polymère fluoré / polyélectrolyte pour pile à
combustible : relations structure - propriétés.**

Thèse soutenue le 7 Décembre 2006 devant le jury composé de :

M. Georges Hadziioannou

Rapporteur

M. Denis Bertin

Rapporteur

M. Dominique Hourdet

Président du jury

M. Ludwik Leibler

Directeur de thèse

Mme Sophie Norvez-Hamel de Monchenault

Examineur

M. Michel Glotin

Examineur

Table des Matières

Introduction	1
Chapitre I	5
Etude bibliographique	5
I.1. Membranes polymères pour utilisation en pile à combustible	5
I.1.1. Le Nafion®	5
I.1.2. Autres membranes pour application en pile à combustible	8
I.2. Mélanges de polymères.....	12
I.2.1. Théorie sur les mélanges de polymères	13
I.2.1.1. Mélange de deux polymères	13
I.2.1.2. Mélange polymère neutre / polyélectrolyte en solvant	16
I.2.1.3. Additionnel : polyélectrolytes	17
I.2.2. Applications des mélanges dans le cas des membranes pour pile à combustible ..	18
I.3. Références.....	20
Chapitre II.....	23
Présentation du système.	23
II.1. Composition de la membrane	23
II.1.1. Kynar®-PVDF.....	23
II.1.1.1. Différents grades.....	23
II.1.1.2. Cristallinité	25
II.1.1.2.a. Obtention des différentes phases	25
II.1.1.2.b. Phase α	26
II.1.1.2.c. Phase β	28
II.1.1.2.d. Phase γ	29
II.1.1.3. Mélanges miscibles avec le PVDF	31
II.1.2. PAMPS	32
II.1.2.1. Contre-ion.....	32
II.1.2.2. Contrôle de l'hydratation du polymère.....	33

II.1.2.3. Caractérisations thermiques.....	34
II.2. Formulation de la membrane.....	35
II.2.1. Préparation de la membrane	35
II.2.2. Composition de la membrane et nomenclature	36
II.2.3. Protonation de la membrane	37
II.2.3.1. Protocoles expérimentaux.....	37
II.2.3.2. Composition des membranes et nomenclature	38
II.2.4. Caractérisations des membranes.....	38
II.3. Références	39
Chapitre III.....	41
Etude du mélange en solution.....	41
Diagrammes de phase.....	41
Article 1	43
Influence of organic counterion and bound water on polyelectrolyte solubility in a non aqueous dipolar aprotic solvent.....	43
Article 2	55
PAMPS / Kynar [®] -PVDF blends in solution: a miscibility study.....	55
Chapitre IV	65
Morphologies des mélanges et cristallinité du Kynar[®]	65
Article 3	71
Kynar [®] -PVDF / PAMPS membranes: Counterion and temperature effects on blend morphology.	71
Article 4	89
Kynar [®] -PVDF / PAMPS blends: Counterion effect on Kynar [®] crystallinity.	89
Chapitre V.....	119
Morphologies et propriétés des membranes protonées.....	119
V.1. Traitement de protonation	119
V.1.1. Efficacité du traitement de protonation	120
V.1.1.1. Spectroscopie Infra-Rouge (IR)	120
V.1.1.2. Spectroscopie RMN	122
V.1.2. Composition des membranes.....	123
V.1.2.1. Analyses élémentaires	123

V.1.2.2. Spectroscopie RMN	124
V.2. Morphologies et cristallinité	126
V.2.1. Microscopie électronique à transmission	127
V.2.1.1. Morphologies observées après protonation	127
V.2.1.2. Stabilité des morphologies après protonation	130
V.2.2. Analyse calorimétrique: TMDSC.....	132
V.2.3. WAXS	136
V.3. Caractérisation des propriétés	139
V.3.1. Mesures de gonflement	140
V.3.1.1. Protocole expérimental.....	140
V.3.1.2. Résultats	141
V.3.2. Mesures de perméabilité.....	143
V.3.2.1. Principe de la mesure	143
V.3.2.2. Optimisation de la cellule de perméabilité.....	144
V.3.2.3. Résultats	147
V.3.3. Mesures de conductivité.....	152
V.3.3.1. Principe de la mesure et cellule de conductivité	152
V.3.3.2. Résultats	154
V.4. Conclusions et perspectives	156
V.5. Références	158
Chapitre VI	159
Synthèses de copolymères AMPS-HEAm.....	159
Article 5	161
Study of the Free-Radical Copolymerization of a Novel Hydroxy-Acrylamide Monomer with 2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propane Sulphonic Acid.....	161
Conclusion	173
Perspectives.....	179
Annexe : Analyse calorimétrique (TMDSC)	181
Annexe : Microscopie confocale.....	182
Annexe : Diffraction des rayons X.....	184
Annexe : Chromatographie d'exclusion stérique.....	186
Annexe : Récapitulatif des membranes présentées au chapitre IV.....	187

Annexe : Procédé d'activation du Nafion[®] 188

Introduction

Introduction

De nombreux facteurs poussent les industriels à s'intéresser à des énergies alternatives. Un de ces facteurs est lié aux problèmes climatiques et à la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre. On recherche des moyens de production d'énergie moins polluants. Un autre problème vient des réserves limitées en énergies fossiles ainsi qu'au risque géopolitique. Une des solutions en matière d'énergie serait l'utilisation de la pile à combustible. Cette technologie permet de convertir directement l'énergie chimique en énergie électrique. Elle est présentée comme étant un moyen écologique de production d'énergie puisque le seul déchet que la pile produit est l'eau. C'est pourquoi depuis le début des années 1990, elle connaît un regain d'intérêt.

Il existe différents types de pile à combustible. La pile PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) utilise une membrane polymère comme électrolyte. Le fonctionnement de la pile est décrit dans le schéma présenté en Figure 1.

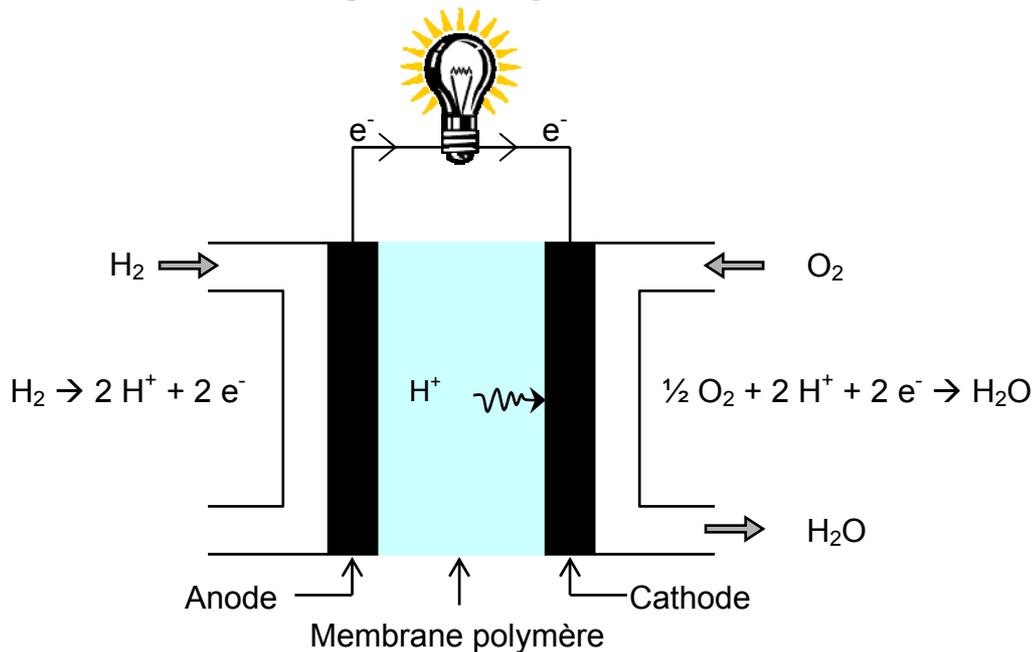


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEMFC.

Le combustible H₂ réagit à l'anode pour former des protons et des électrons. Les électrons circulent à travers le circuit électrique jusqu'à la cathode. Les protons quant à eux sont conduits de l'anode à la cathode à travers la membrane. Ils réagissent à la cathode avec le dioxygène pour former de l'eau. Deux types de combustible sont envisagés : l'hydrogène pour

lequel des problèmes de production et de stockage vont se poser, et le méthanol qui va nécessiter une étape supplémentaire de reformage. Les piles fonctionnant à partir de méthanol sont appelées DMFC (Direct Methanol Fuel Cell).

Afin d'assurer le bon fonctionnement de la pile, la membrane doit présenter diverses propriétés :

- Un transfert efficace des protons de l'anode vers la cathode doit être assuré : une **grande conductivité protonique** est donc requise.
- La membrane doit être **imperméable au dihydrogène et au dioxygène**. Le mélange des deux gaz est explosif. De plus, la diffusion de gaz non réagis ferait baisser le rendement. Dans le cas des DMFC, il est également nécessaire que la perméabilité au méthanol soit minimale.
- Elle doit être **stable chimiquement** car elle fonctionne en milieu oxydant.
- De bonnes **propriétés mécaniques** ainsi qu'une bonne **stabilité dimensionnelle** sont souhaitées.
- Idéalement la **stabilité des propriétés est souhaitée quel que soit l'état d'hydratation de la membrane**. En effet, la quantité d'eau présente dans la pile est difficile à contrôler dans la mesure où de l'eau est produite en continu. Or les membranes classiquement utilisées dans ces piles sont très hydrophiles et leurs propriétés sont dépendantes de leur état d'hydratation.
- Enfin toutes ces propriétés sont souhaitées pour une température de travail de la pile de 80°C environ.

Aujourd'hui, aucune membrane ne peut répondre parfaitement à toutes ces exigences. Ainsi de nombreuses études sont menées afin de fournir une membrane répondant au cahier des charges. Le but ultime de ces recherches est de pouvoir proposer un système MEA (Membrane-Electrode Assembly) viable d'un point de vue commercial. Ceci inclut la mise au point d'une membrane efficace possédant une durée de vie en MEA supérieure à 40 000 h à un prix ne dépassant pas 30\$US au m², ainsi que le développement de systèmes de stockage et de distribution du combustible adaptés.

Si aujourd'hui aucune membrane ne remplit parfaitement les exigences requises pour un bon fonctionnement en pile, une membrane développée dès 1962 par Dupont est cependant considérée comme une référence dans le domaine. Le Nafion[®] est un copolymère fluoré possédant des groupements sulfonates. Il possède d'excellentes qualités de conductivité ionique, de résistance chimique ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle. Il est par contre trop perméable au méthanol pour l'application en DMFC, et son prix (400 à 600\$US au m²)

est trop élevé pour une commercialisation de masse. Le problème de l'obtention d'une membrane efficace à un prix réduit reste donc entier. A cela viennent s'ajouter les difficultés liées à la production et au stockage du dihydrogène. Ainsi, malgré les nombreux travaux réalisés dans ce domaine, seuls des prototypes de voitures fonctionnant à pile à combustible sont présentés par les constructeurs automobiles. Aucun des ces prototypes n'est passé à l'étape de la commercialisation.

Pour tenter de répondre à ces exigences, la société Arkema a créé un nouveau type de membrane constituée d'un mélange de deux polymères. L'alliage obtenu doit idéalement posséder les propriétés correspondant à la combinaison astucieuse de celles de chaque polymère. L'un d'eux, le Kynar[®], est un polymère fluoré dont la stabilité chimique est connue et qui doit pouvoir conférer à la membrane de bonnes propriétés mécaniques. Le second polymère est un polyélectrolyte sulfoné : l'acide poly(2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique) (PAMPS). Le PAMPS est un polyacide fort qui doit permettre d'assurer la conductivité protonique au sein de la pile.

Le problème majeur qui s'oppose aux mélanges de polymères est lié à l'incompatibilité chimique entraînant dans la plupart des cas une macro-séparation de phase. L'alliage ainsi obtenu ne permet alors aucune amélioration des propriétés. Au contraire, les propriétés du matériau obtenu sont souvent dégradées par rapport aux propriétés des matériaux d'origine. L'enjeu du mélangeage est donc d'essayer d'éviter cette macro-séparation de phase et de contrôler la morphologie du mélange afin d'obtenir les propriétés souhaitées.

Dans le cas particulier du système considéré ici, un paramètre important s'ajoute au problème du mélangeage. En effet, l'un des constituants du mélange est un polyélectrolyte dont les contre-ions vont jouer un rôle important sur la compatibilité du système. En particulier, les premières membranes réalisées par Arkema en présence d'un contre-ion de type tétrabutylammonium (TBA^+) présentent des morphologies homogènes. Ces membranes sont très différentes de celles réalisées avec la forme acide du polyélectrolyte. Ce paramètre est donc pris en compte dans l'étude.

Nous nous sommes donc intéressés au moyen d'éviter la macro-séparation de phase du mélange. Peut-on rendre le mélange compatible grâce au contre-ion ? Et plus particulièrement, quelle est l'influence de la nature du contre-ion sur la morphologie du mélange obtenu ? Nous nous sommes ensuite intéressés à la relation entre la morphologie et les propriétés du mélange obtenu. En particulier, nous avons étudié les propriétés de gonflement, de perméabilité à l'eau et de conductivité ionique.

L'étude présentée ici est le fruit d'une collaboration entre le centre de recherche Arkema de King of Prussia (Etats-Unis) et le laboratoire Matière Molle et Chimie dirigé par Ludwik Leibler (UMR 7167). Une partie du travail est rédigée sous forme d'articles en anglais.

Le manuscrit est organisé en six chapitres.

Un état de l'art concernant les travaux réalisés sur les membranes pour pile à combustible est présenté. Un rappel de la thermodynamique des mélanges de polymère est également donné dans le premier chapitre.

Le système étudié est présenté plus précisément dans le chapitre II. L'un des constituants du mélange (le Kynar[®]) est un polymère semi-cristallin. Le Kynar[®] est un copolymère du PVDF. Une bibliographie de la cristallinité du PVDF est donc détaillée à cette occasion.

Le mélange des deux polymères est réalisé en solution. Nous nous sommes donc tout d'abord intéressés à la solubilité du mélange en solution. L'étude est présentée dans le chapitre III sous forme de deux projets d'articles.

Après évaporation du solvant, différentes morphologies du mélange sont obtenues. Ces morphologies ainsi que la cristallinité du Kynar[®] sont étudiés dans le chapitre IV. En particulier, deux paramètres déterminants pour la structuration du mélange sont mis en évidence et étudiés. Il s'agit de la température d'évaporation du solvant et de la nature du contre-ion du polyélectrolyte.

Pour les membranes évaporées en présence d'un contre-ion de type TBA⁺, un échange d'ion est réalisé afin d'obtenir une membrane sous forme acide et d'assurer ainsi la conductivité protonique de la membrane. Dans le chapitre V, l'influence de cet échange d'ion sur la structuration de la membrane est étudiée. Les propriétés de gonflement dans l'eau, de perméabilité à la vapeur d'eau et de conductivité ionique sont ensuite caractérisées. Les performances de différentes morphologies peuvent ainsi être mises en évidence.

Finalement, l'étude réalisée montre la nécessité d'une réticulation des membranes. Des synthèses de copolymères du PAMPS réticulables ont donc été réalisées. Ce travail est résumé sous forme d'un article dans le chapitre VI.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I

Etude bibliographique

L'étude présentée ici s'organise en deux parties. Nous allons tout d'abord présenter les travaux réalisés dans le cadre des membranes électrolytes pour l'utilisation en pile à combustible. La recherche bibliographique est ensuite étendue aux problématiques de mélanges de polymères.

Les membranes ou les mélanges présentés ci-dessous sont constitués au moins en partie d'ionomères ou de polyélectrolytes. Il convient donc avant tout de définir chacun de ces termes. Polyélectrolytes et ionomères sont des polymères thermoplastiques qui se distinguent par le pourcentage de groupements ioniques qu'ils possèdent. Les ionomères contrairement aux polyélectrolytes en possèdent un faible pourcentage (typiquement inférieur à 10%). Une définition basée sur le comportement du matériau a également été proposée ([1]). Les ionomères sont alors définis comme des polymères pour lesquels le comportement en masse est gouverné par les interactions ioniques dans des régions discrètes du matériau (typiquement les agrégats ioniques). Quant aux polyélectrolytes, ils sont décrits comme des polymères dont les propriétés dans les solvants de constante diélectrique élevée sont gouvernées par les interactions électrostatiques sur des distances supérieures à une dimension moléculaire typique.

I.1. Membranes polymères pour utilisation en pile à combustible

Ce paragraphe est séparé en deux parties. Nous allons tout d'abord décrire les caractéristiques du Nafion[®], considéré comme une référence dans le domaine. Dans cette partie, nous nous intéresserons plus particulièrement aux études morphologiques le concernant. Une grande variété de membranes est par ailleurs développée pour l'utilisation en pile à combustible. Nous présenterons ces membranes qui apparaissent comme de bonnes alternatives au Nafion[®].

I.1.1. Le Nafion[®]

Le Nafion[®] commercialisé par Dupont est un ionomère perfluorosulfoné (PFSI). C'est un copolymère possédant un squelette de type polytétrafluoroéthylène (PTFE) hydrophobe et

hydrophobe de la chaîne. Une deuxième région est constituée des clusters ioniques où la majorité des sites échangeurs d'ions est confinée. Enfin des nano-canaux permettent une interconnection de ces clusters et définissent les propriétés de transport de la membrane.

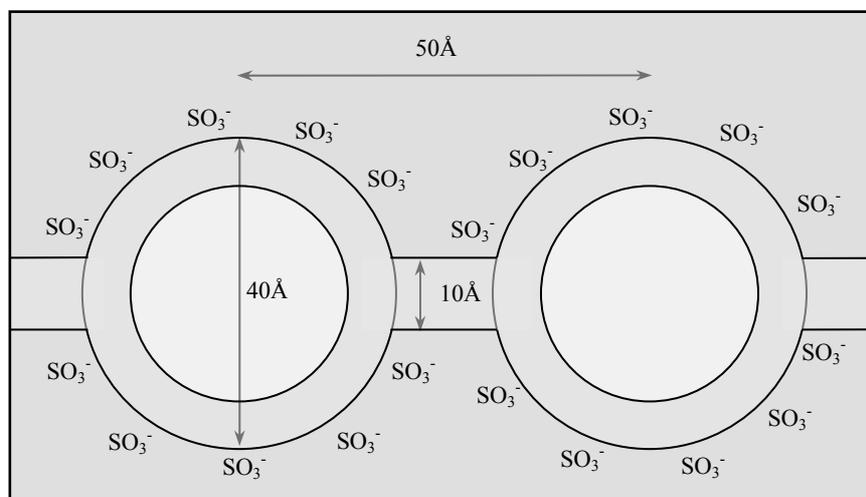


Figure I.2 : Modèle de Hsu et Gierke d'un réseau interconnecté de clusters ([8]).

Une description plus complète de la structure du Nafion[®] a été réalisée par Gebel *et al.* ([9]). Des mesures de diffraction des rayons X et de neutrons aux petits angles (SAXS et SANS) ont permis de suivre l'évolution de la morphologie au cours de la dissolution de la membrane. Cette étude permet de prendre en compte l'état d'hydratation de la membrane qui s'avère être un paramètre important pour les propriétés de transport. Selon leur analyse, les membranes sèches sont constituées de clusters ioniques isolés de 15 Å de diamètre et présentant une distance inter-clusters de 27 Å. Au fur et à mesure de la prise en eau de la membrane, trois étapes se succèdent. Tout d'abord l'eau est intégrée à des « piscines » isolées. L'interconnection de ces domaines se fait lorsque la taille des clusters ioniques gonflés par l'eau atteint environ 40 Å. Cette deuxième étape coïncide également avec une diminution du nombre de clusters. Enfin, une inversion de la structure intervient pour une fraction volumique en eau d'environ 0.5. La membrane est alors décrite comme un réseau connecté d'agrégats polymériques allongés baignant dans une matrice aqueuse.

La description faite pour les faibles taux d'hydratation (<30%) a été remaniée par Rubatat *et al.* ([10]). Ils proposent une simple dilution de la structure du Nafion[®] plutôt qu'une réorganisation. Les données de SANS ont en effet pu être décrites par des agrégats polymériques de type rubans avec des tailles caractéristiques de 20 Å (pour l'épaisseur), 80 Å (pour la largeur) et 1000 Å (pour la longueur).

D'un point de vue morphologique, les études présentées ici montrent bien que la compréhension de la structure du Nafion[®] est encore en cours d'évolution. Cependant, ces études sont importantes dans le cadre du développement de nouvelles membranes en cours de réalisation car elles posent les bases de la compréhension des relations structure-propriétés des membranes.

D'un point de vue des propriétés, le Nafion[®] présente de bonnes qualités de résistance chimique et de stabilité dimensionnelle. Il présente également une grande conductivité ionique. Cette dernière qualité est en partie attribuée à la très forte acidité du groupement sulfonate (due à la présence du groupement latéral perfluoroéther fortement électro-attracteur), à la présence des chaînes pendantes relativement flexibles et à la structure du matériau ([11]). Cependant, la perméabilité du Nafion[®] au méthanol pour l'application en DMFC est trop grande. De plus, le coût de fabrication de cette membrane est beaucoup trop élevé pour permettre d'envisager de telles applications à grande échelle. Ainsi d'autres membranes ont été développées.

I.1.2. Autres membranes pour application en pile à combustible

Pour l'application en pile à combustible, une grande variété de membranes est développée. Les chercheurs ont diversifié leurs efforts pour créer de nouveaux types de membranes en faisant varier la chimie des polymères mis en jeu, les méthodes de mise en forme ou de fonctionnalisation de ces polymères. De plus de nouvelles stratégies sont explorées : la membrane peut être constituée de copolymères à blocs, d'un mélange de polymères ou encore de matériaux hybrides. Ainsi la diversité des systèmes testés pour l'utilisation en pile à combustible est très grande. Ces systèmes très divers peuvent cependant être classés en grandes familles de membranes dont nous donnons ici celles qui sont le plus souvent rencontrées dans la littérature :

- Les membranes à squelette perfluoré.
- Les membranes à squelettes partiellement fluorés.
- Les membranes non fluorées.
- Les membranes composites.

Chacune de ces familles de membrane est succinctement décrite dans la suite.

Le Nafion[®] fait partie des membranes à squelette perfluoré. Mais il n'est pas le seul. Plusieurs membranes présentant la même chimie que le Nafion[®] ont été développées. La

membrane XUS 13204.10 développée par Dow Chemical diffère par une masse molaire plus faible et une distance entre groupements ioniques plus petite ([12], [13]). Grâce à ces caractéristiques, cette membrane possède une conductivité ionique et une capacité de rétention d'eau légèrement supérieure à celle du Nafion[®]. Aciplex[®] ([13]) a été développée par Asahi Kasei et Flemion[®] ([14]) par Asahi Glass au Japon. Ces deux membranes sont à l'origine utilisées dans le procédé « Chlore-Alkali » ([2]). Elles ont été adaptées à l'application en pile à combustible. Leurs caractéristiques diffèrent de celles du Nafion par les valeurs de x , y , z et n (cf Figure I.1). Ces variations de composition vont sensiblement modifier les propriétés mécaniques de la membrane. Cependant le prix de ces trois dernières membranes reste comparable à celui du Nafion[®].

Ballard Advanced Material Corporation a développé une membrane bon marché à base de monomères fluorés de type trifluorostyrène sulfonés ([12], [15]). Cette membrane est appelée BAM3G et fait partie de la seconde catégorie de membranes précédemment citées.

Des membranes non fluorées sont également étudiées. Dans cette catégorie, plusieurs chimies sont envisagées pour le squelette de la chaîne mise en jeu. Ces différentes structures chimiques sont détaillées dans le Tableau I.1. Les polybenzimidazoles (PBI), les polyéthersulfones (PES), les polyétheréthercétone (PEEK), les polyphénylèneoxydes (PPO) et les polyimides (PI) sont fonctionnalisés (sulfonés) pour l'utilisation en pile. Pour ces systèmes, les auteurs font varier la composition des polymères ainsi que leur taux de sulfonation ([16], [17], [18], [19]). Les membranes peuvent être réticulées ([20]) afin de limiter leur gonflement et d'assurer leur stabilité dimensionnelle. Les groupements ioniques peuvent également être localisés au bout de chaînes alkyles afin de faciliter une nano organisation des phases hydrophiles dans la matrice hydrophobe pour assurer de la même façon un gonflement limité ([21], [22]). Ces polymères semblent être des alternatives sérieuses à l'utilisation des ionomères perfluorés tels que le Nafion[®]. Ceci est dû principalement à leur coût de fabrication réduit et à leurs bonnes stabilités chimique et mécanique à haute température ([23]). Cependant leurs propriétés de conduction ionique restent globalement moins bonnes que celles des ionomères perfluorosulfonés.

Polybenzimidazole sulfonée (S-PBI)
Polyéthersulfone sulfonée (S-PES)
Polyétheréthercétone sulfonée (S-PEEK)
Polyphénylèneoxyde sulfoné (S-PPO)
Polyimide sulfoné (S-PI)

Tableau I.1: Structure chimique des polymères à squelette non fluoré mis en jeu dans les membranes pour pile à combustible.

Enfin la dernière grande famille de membranes développées met en jeu des matériaux composites. Une large variété de membranes peut être classée dans cette catégorie. Les réseaux interpénétrés tels que PTFE/Nafion[®] ou TEOH (tétraéthoxysilane) / Nafion[®] ([24], [25]) en font partie. En particulier, la membrane Gore-Select[®] développée par Gore & Associates est une membrane composite constituée d'un film support de PTFE expansé (ePTFE) imprégné d'un polymère perfluoré sulfoné. Le polymère servant à l'imprégnation est un ionomère qui possède de trop mauvaises propriétés mécaniques pour une utilisation en film mince. Il correspond typiquement à un ionomère dont le poids équivalent (EW) est inférieur à 1000g/mol. La membrane microporeuse ePTFE permet alors d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques et donc de pouvoir réduire l'épaisseur de la membrane. Ceci a alors deux conséquences : la conductivité ionique de la membrane augmente tandis que le coût au m² de la membrane diminue ([15], [24]).

Les polybenzimidazoles sulfonés (S-PBI) décrits précédemment sont également utilisés dans des composites. Les membranes sont alors imprégnées d'un acide inorganique (typiquement H₃PO₄ ou H₂SO₄) qui va permettre d'assurer la conduction ionique ([19], [26], [27]). Ces membranes ont des propriétés de conduction indépendantes du taux d'hydratation, ce qui est un avantage considérable. Elles sont donc testées comme matériau potentiel pour des applications en pile à haute température en milieu sec.

Finalement de nombreuses études mettant en jeu des copolymères à blocs ou des mélanges de polymères sont décrites. Les copolymères à blocs ont l'avantage de pouvoir s'auto-organiser ([28]). Si la morphologie du copolymère est adaptée, on peut alors espérer par exemple pouvoir combiner les propriétés de résistance mécanique d'un matériau avec celles de conduction ionique d'un autre polymère. Ainsi le copolymère triblocs styrène/éthylène-butadiène/styrène sulfoné (S-SEBS) a été développé. Sa structuration a été étudiée en fonction du taux de sulfonation ([29], [30]) et ses propriétés de conduction ionique ont été mesurées ([31]). Les propriétés de conduction ionique du copolymère sont comparables à celle du Nafion[®]. Dans la même optique d'autres copolymères sont développés. Un copolymère à blocs de type poly([vinylidène difluoride-co-hexafluoropropylène]-b-styrène) sulfoné a par exemple récemment été testé ([32]). Les enjeux et les travaux menés concernant les mélanges de polymères sont détaillés dans la suite (cf I.2.2).

I.2. Mélanges de polymères

La diversité des polymères disponibles sur le marché est relativement limitée. Or, la synthèse de nouveaux polymères est souvent coûteuse et difficile. Ainsi pour pouvoir créer des matériaux de plus en plus performants, le mélangeage de polymères classiques est souvent envisagé dans le but d'essayer de combiner leurs propriétés. Les composants du mélange sont alors choisis selon les propriétés recherchées pour le matériau final. Cependant, la réalisation de ces matériaux ne se limite pas à un simple mélangeage. En effet, la plupart des polymères sont immiscibles et donnent lieu à une macro-séparation de phase, ce qui est en général désastreux pour les performances du matériau. Pour que le mélange soit efficace, il faut donc éviter la macro-séparation de phase, soit en rendant le mélange miscible, soit en maîtrisant la morphologie obtenue par séparation de phase. Un des moyens couramment utilisés pour maîtriser cette séparation de phase est la compatibilisation grâce à l'addition de copolymères à blocs qui jouent alors le rôle de surfactants ([33]). Les copolymères peuvent également être formés in situ, par exemple par extrusion réactive.

L'incompatibilité des mélanges de polymères est expliquée par des arguments thermodynamiques simples. L'entropie de mélange de deux polymères est d'autant plus faible que leur masse est grande (ΔS petit). De plus, pour les systèmes où les interactions de Van der Waals dominent, l'attraction entre deux entités identiques (AA) est plus grande qu'entre deux entités dissemblables A et B. L'énergie d'interaction est alors défavorable au mélange ($\Delta H > 0$). Ainsi, les mélanges de polymères de grande masse vont donner lieu à une macro-séparation de phase. Ces systèmes présentent un comportement en température de type UCST (Upper Critical Solution Temperature) : la miscibilité du système augmente avec la température traduisant l'augmentation de la contribution entropique. La Figure I.3 donne le diagramme de phase théorique pour ces systèmes. En pratique, la UCST est rarement observée car elle intervient à très haute température, sauf pour les systèmes de bas poids moléculaire. Ce type de système est caractéristique de la majorité des mélanges de polymères.

Cependant, si des interactions spécifiques entre polymères existent, le terme enthalpique de mélange peut devenir favorable ($\Delta H < 0$) et des systèmes miscibles sont obtenus. Ces mélanges polymère / polymère sont miscibles dans certaines gammes de composition et de température même pour des hauts poids moléculaires. Pour ces systèmes, le comportement en température généralement observé est un comportement de type LCST (Lower Critical Solution Temperature). Dans ce cas, la miscibilité du mélange diminue lorsque la température augmente ([34]), traduisant la diminution d'efficacité des interactions

spécifiques. L'exemple le plus célèbre de ce type de système est le Noryl[®], mélange commercial de polystyrène (PS) et de polyphénylèneoxyde (PPO). Les interactions spécifiques mises en jeu pour ces systèmes ne sont pas nécessairement des interactions fortes. Ceci les rend donc souvent difficiles à quantifier, à étudier voire à observer.

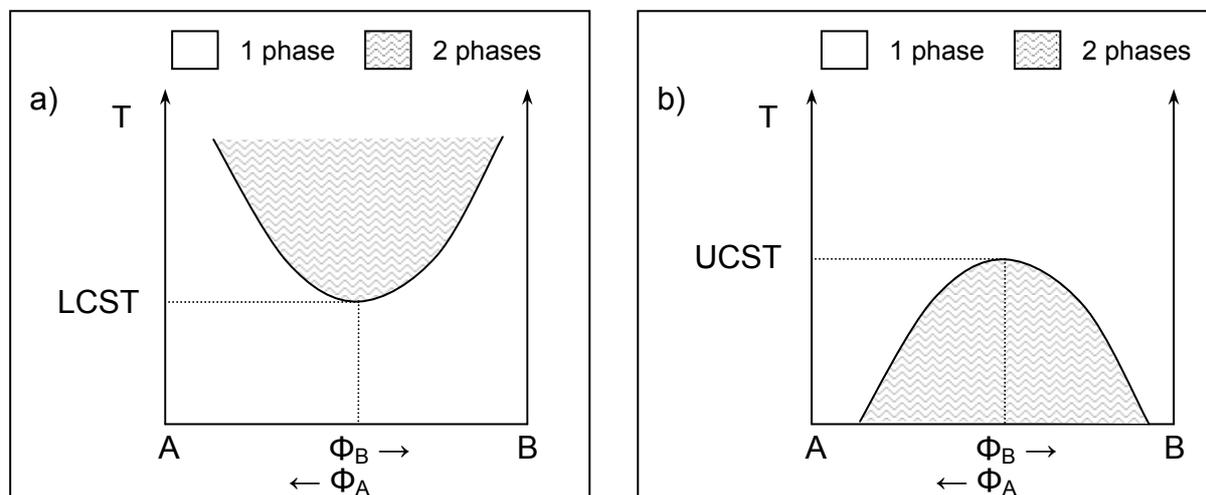


Figure I.3 : Représentation schématique de diagrammes de phase de type a) LCST et b) UCST pour un mélange de deux polymères A et B.

Afin d'expliquer les comportements observés pour les mélanges, différents modèles ont été développés. Nous présenterons succinctement le modèle développé par Flory et Huggins qui permet de rendre compte de cette incompatibilité. Les limites de ce modèle seront présentées et nous évoquerons les solutions envisagées pour les pallier. Enfin nous présenterons un modèle permettant de prendre en compte le cas particulier du mélange polymère neutre / polyélectrolyte et l'effet d'addition des charges sur la miscibilité en solution.

I.2.1. Théorie sur les mélanges de polymères

I.2.1.1. Mélange de deux polymères

En 1941, Flory et Huggins ([35], [36], [37]) ont parallèlement proposé la première description thermodynamique d'un mélange binaire contenant des polymères. Le calcul de l'énergie libre de mélange (ΔG_m) est fait pour un système incompressible suivant le modèle

de solutions régulières. ΔG_m pour un mélange solvant (A) / polymère (B) est alors écrite comme la somme d'une entropie combinatoire et d'une enthalpie d'interactions entre A et B.

$$\Delta G_m = -T \Delta S_{comb} + \Delta H_m \quad \text{I.1}$$

L'entropie combinatoire est calculée comme un nombre d'arrangements possible des molécules de A et B dans un réseau de n cases. Quant à l'enthalpie, elle correspond à la somme des interactions dispersives existant au sein du système. L'énergie libre du système est alors réécrite de la façon suivante :

$$\frac{\Delta G_m}{VRT} = \varphi_A \ln(\varphi_A) + \frac{\varphi_B}{x_B} \ln(\varphi_B) + \chi_{AB} \varphi_A \varphi_B \quad \text{I.2}$$

Dans l'équation I.2, φ_i représente la fraction volumique du composé i. V est le volume total du système. Dans le cas d'un mélange solvant (A) / polymère (B), $x_B = \frac{V_B}{V_A}$ représente le degré de polymérisation du composé B. V_i représente le volume molaire du composé i. Les deux premiers termes du membre de droite correspondent à l'entropie combinatoire. L'enthalpie d'interaction correspond au dernier terme dans lequel χ_{AB} représente le paramètre d'interaction entre A et B. χ_{AB} est défini en fonction de la coordinence z du réseau et de la différence d'énergie Δw_{AB} due à la formation de contacts A-B de la façon suivante :

$$\chi_{AB} = \frac{z \Delta w_{AB}}{k_B T} \quad \text{I.3}$$

Δw_{AB} étant elle-même calculée en fonction des énergies w_{ij} correspondant à l'énergie d'interaction de la paire ij :

$$\Delta w_{AB} = w_{AB} - \frac{w_{AA} + w_{BB}}{2} \quad \text{I.4}$$

Les forces répulsives de type Van der Waals sont conditionnées par la polarisabilité électrique des constituants. Dans le cas de mélanges non polaires, ces interactions sont majoritaires. Le paramètre d'interaction χ_{AB} peut alors s'écrire en fonction des polarisabilités α_A et α_B de chacun des constituants :

$$\chi_{AB} = A(\alpha_A \cdot \alpha_B)^2 > 0 \quad \text{I.5}$$

Cette expression montre que l'interaction entre unités dissemblables est forcément répulsive. Pour que le mélangeage soit favorable, il est nécessaire que ΔG_m soit négatif. Or le paramètre d'interaction χ_{AB} est ici défini de sorte que le terme enthalpique est toujours positif. Il convient donc que le terme d'entropie combinatoire soit grand pour que le mélange

soit miscible, ce qui n'est pratiquement jamais le cas pour les mélanges de polymères de grandes masses (x_B grand). Ce résultat est généralisable aux mélanges polymère – polymère. On comprend donc pourquoi la plupart des systèmes polymère / polymère présentant un intérêt applicatif (donc de masse élevée) sont immiscibles.

Le modèle de Flory-Huggins est décrit pour des solutions de polymère en solvant ou pour des mélanges polymère / polymère et il peut être généralisé pour des mélanges ternaires polymère / polymère en solvant selon l'équation suivante :

$$\frac{\Delta G_m}{VRT} = \sum_i \frac{\varphi_i}{x_i} \ln(\varphi_i) + \sum_{i<j} \chi_{ij} \varphi_i \varphi_j \quad \text{I.6}$$

Ce modèle très simplifié présente des limitations. Il est par exemple incapable de prédire les comportements de type LCST ($\frac{d(\chi_{AB})}{dT} > 0$) ou de prédire la miscibilité de deux polymères lorsque ceux-ci sont chimiquement dissemblables. De plus, les calculs sont faits pour des systèmes incompressibles et ne rendent donc pas compte de la contraction de volume observée lors de la dissolution d'un polymère en solvant. Cependant, ce modèle a été largement utilisé pour de nombreux systèmes dont la plupart ne correspondent pas à des solutions macromoléculaires régulières car il a l'avantage d'être simple d'utilisation et de mettre en jeu un paramètre d'interaction χ_{AB} mesurable. Dans le cas des systèmes qui ne correspondent pas aux critères pour lesquels le modèle de Flory-Huggins est applicable, le χ_{AB} mesuré est alors un **paramètre d'interaction phénoménologique** qui va dépendre de grandeurs telles que la pression, la température ou encore la composition. Par la suite, d'autres modèles ont été développés et permettent d'explicitier ces variations en pression ou température.

Les théories basées sur les équations d'état permettent d'exprimer les densités à l'équilibre des homopolymères et des mélanges en fonction de la pression et de la température, ce qui rend possible l'expression de la variation d'énergie libre pour les systèmes compressibles (mélanges polymère – solvant). Ces théories ont été développées successivement par Prigogine ([38], [39]), Flory ([40]), Patterson ([41]) et Sanchez ([42]). Elles permettent de pallier les principales limitations de la théorie de Flory-Huggins. Cependant, même si ces théories présentent d'importantes améliorations, leur utilisation pour la prédiction des diagrammes de phase a été très limitée du fait de leur complexité.

Ces dernières théories considèrent des mélanges en présence de solvant pour lesquels les problèmes de compressibilité à proximité du point critique vont jouer un rôle important. Le problème se pose différemment dans le cas des mélanges polymère – polymère pour lesquels les problèmes de compressibilité sont négligeables dans des conditions standard de pression. Dans ce cas, les interactions spécifiques et leur variation avec la température seront déterminantes. Par exemple, il semble que des mélanges polymères – ionomères puissent être obtenus par le biais d'interactions spécifiques ion – dipôle. La compatibilisation de Nylon-6 et de polystyrène sulfoné a en effet été réalisée en présence d'un contre-ion de type lithium. Le même système neutralisé sous la forme sodium est par contre incompatible ([43]). De même, les mélanges de Nafion[®] avec le PVDF sont miscibles en présence d'un contre-ion organique de type tétrabutylammonium mais présentent une macro-séparation de phase pour le mélange neutralisé par du sodium ([44]). Ces travaux expérimentaux permettent de plus de mettre en évidence un paramètre ayant une influence significative sur la miscibilité du mélange dans le cas de ionomères : il s'agit de la nature du contre-ion. Ce paramètre n'est cependant pas pris en compte dans les études théoriques.

I.2.1.2. Mélange polymère neutre / polyélectrolyte en solvant

De nombreuses études ont été menées afin d'améliorer la miscibilité des mélanges de polymères. Ainsi, des travaux théoriques et expérimentaux ont pu montrer que l'addition de charges sur la chaîne de l'un des composants du mélange permettait d'améliorer efficacement la compatibilité ([45], [46]). L'effet d'amélioration de la miscibilité peut être décrit pour un mélange en solvant polaire pour un polyélectrolyte faiblement chargé. La théorie prend en compte dans l'expression de l'énergie libre une nouvelle contribution ([47]) : l'entropie translationnelle des contre-ions. Ce terme s'explique par la nécessité d'assurer l'électroneutralité du système. Pour des raisons entropiques, les contre-ions sont mobiles dans le solvant et vont donc avoir tendance à occuper tout le volume disponible. Or la séparation des charges (contre-ion – macro-ion) génère la création de dipôles et les forces électrostatiques mises en jeu permettent l'entraînement de la chaîne de polymère à la suite du contre-ion. L'augmentation de la solubilité de la chaîne macromoléculaire peut alors être traduite par l'entropie translationnelle des contre-ions. Ce terme est pris en compte dans la

variation d'énergie libre selon l'équation I.7 en fonction de la fraction f de monomères ioniques pour le polymère B :

$$\frac{\Delta G_{transCl}}{VRT} = f \varphi_B \ln(\varphi_B) \quad \text{I.7}$$

L'énergie totale pour une solution de polymère B dans un solvant A peut alors être réécrite en fonction du degré de polymérisation (x_B) et du volume total V du système de la façon suivante :

$$\frac{\Delta G_{tm}}{VRT} = \varphi_A \ln(\varphi_A) + (1 + f x_B) \frac{\varphi_B}{x_B} \ln(\varphi_B) + \chi_{AB} \varphi_A \varphi_B \quad \text{I.8}$$

La présence des charges sur la chaîne B est donc équivalente d'un point de vue thermodynamique à une diminution importante du degré de polymérisation de B :

$$x_B^{eff} = \frac{x_B}{(1 + f x_B)} \quad \text{I.9}$$

Ainsi les études théoriques permettent de rendre compte de l'amélioration de la miscibilité par addition de charges et ces études sont généralisables aux mélanges de polymères en solution.

Par ailleurs, d'autres études montrent que de tels systèmes peuvent également s'organiser en micro-domaines du type de ceux que l'on rencontre dans le cas des copolymères à blocs ([48], [49], [50]). Cette organisation résulte de la compétition entre l'incompatibilité des deux polymères et l'entropie de translation de contre-ions couplée à la nécessité de vérification de la condition d'électroneutralité du système.

De nombreuses études expérimentales décrivant l'augmentation de solubilité liée à la présence des charges ont été réalisées en solution ([51], [52], [53]). L'influence de différents paramètres tels que la force ionique (addition de sels) ou la densité de charge est étudiée. Cependant ces études sont principalement faites en solution aqueuse. Les problèmes liés à la variation de la constante diélectrique dans un autre solvant, à l'affinité des contre-ions pour le solvant et à sa solvation ne sont pas pris en compte.

I.2.1.3. Additionnel : polyélectrolytes

Les théories présentées précédemment sont valables dans le cas de polyélectrolytes faiblement chargés et suppose que la totalité des contre-ions sont mobiles et participent à l'entropie translationnelle. Cependant, lorsque la densité de charge sur la chaîne macromoléculaire augmente, cette situation n'est plus vérifiée. Pour les polyélectrolytes

fortement chargés, les forces électrostatiques mises en jeu empêchent la dissociation de la totalité des ions.

Oosawa ([54]) et Manning ([55], [56]) ont décrit ce phénomène de condensation. Deux charges de même signe ne peuvent coexister dans un intervalle plus petit qu'une distance notée l_B . Cette distance, appelée longueur de Bjerrum, est définie par le potentiel électrostatique généré autour d'une charge ponctuelle. Elle peut être décrite en fonction de la constante diélectrique du milieu et de la température :

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k_B \cdot T} \quad \text{I.10}$$

Dans l'eau à une température de 20°C, cette distance vaut 7 Å.

Si l'on note b la distance entre deux charges sur la chaîne du polyélectrolyte, les contre-ions pourront être dissociés si $b > l_B$. Si au contraire on a $b < l_B$, les ions vont se condenser sur la chaîne et former des paires d'ions. Ainsi la charge effective du polyélectrolyte va être définie par le seuil de condensation (défini tel que $b/l_B = 1$). Au-delà du seuil de condensation, la charge effective du polyélectrolyte est constante et la quantité d'ions dissociés ne varie plus.

Dans le cas de solvants organiques, le phénomène de condensation est encore plus marqué que dans l'eau. Les constantes diélectriques mises en jeu sont en effet plus faibles et les longueurs de Bjerrum équivalentes augmentent. La dissociation des contre-ions peut donc être fortement limitée.

I.2.2. Applications des mélanges dans le cas des membranes pour pile à combustible

Pour la conception de nouveaux matériaux, le choix d'un mélange de polymères peut s'avérer une solution efficace et bon marché à condition que la macro-séparation de phase du mélange soit évitée. Deux voies peuvent être envisagées pour pallier la macro-séparation de phase : la nano-structuration du mélange ou la réalisation de mélanges miscibles. La stratégie à envisager est alors influencée par les propriétés recherchées pour le matériau final. Dans le cas des membranes pour piles à combustible, il s'agit de combiner des propriétés de résistances mécanique et chimique d'un premier polymère avec des propriétés de conduction ionique d'un polyélectrolyte. La continuité des deux phases est dans ce cas nécessaire pour l'obtention des propriétés souhaitées. Ainsi une morphologie bicontinue ou un mélange miscible peuvent satisfaire les exigences du cahier des charges.

De nombreux mélanges ont déjà été testés comme candidats potentiels pour l'utilisation en pile à combustible ([54], [58]). Les études menées cherchent principalement à améliorer la compatibilité des systèmes par le biais d'interactions spécifiques, la réticulation chimique est également envisagée afin d'empêcher la macro-séparation de phase ou de limiter le gonflement dans l'eau. Nous présentons ici quelques systèmes mettant en jeu au moins l'un des polymères utilisés dans la suite de l'étude : le fluorure de polyvinylidène (PVDF) et l'acide poly(2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique) (PAMPS).

De par ses bonnes propriétés de résistances mécanique et chimique, le PVDF est un matériau souvent envisagé pour les applications en pile. L'étude de la miscibilité du mélange PVDF/ Nafion[®] a été réalisée en présence de différents contre-ions du Nafion[®] ([44], [59]). Une grande miscibilité du mélange est obtenue uniquement en présence du contre-ion tétrabutylammonium (TBA⁺). Cependant, les propriétés pour application en pile sont testées uniquement sous la forme protonée du mélange (donc pour un mélange macro-séparé) et les propriétés obtenues ne sont pas très encourageantes ([60]). En mélange avec des poly(éther éther cétones) sulfonées, des systèmes miscibles sont obtenus ([61]) et les propriétés de conduction ionique du mélange obtenu sont comparables à celles du Nafion[®]. Enfin, des mélanges nanostructurés sont envisagés. Pour les mélanges de PVDF avec un copolymère à bloc de type SEBS, une meilleure dispersion et de meilleures propriétés sont obtenues grâce à l'utilisation d'un autre copolymère à bloc de type MAM (poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle -b- méthacrylate de méthyle) utilisé comme agent de compatibilisation ([62]). De même pour le système mettant en jeu un copolymère de type poly(styrène sulfoné-co-méthacrylate de méthyle), la macro-séparation de phase est évitée grâce à la miscibilité du PMMA et du PVDF ([63]).

Le PAMPS est également mis en jeu dans les formulations de nouvelles membranes pour pile à combustible. En effet, le groupement sulfonate du monomère lui procure une grande capacité d'échange d'ions et donc la possibilité d'obtention de grandes conductivités ioniques. Il est par exemple utilisé en mélange avec le poly(vinyl alcool) (PVA) ([64]). La membrane obtenue combine les propriétés barrières au méthanol du PVA avec les excellentes propriétés de conduction ionique du polyélectrolyte. Cependant, pour éviter un gonflement excessif lié à la grande hydrophilicité du PAMPS, la membrane doit être réticulée.

I.3. Références

- [1] A. Eisenberg, J-S Kim, Ionomers (Overview), 1996
- [2] C. Heitner-Wirguin, Journal of Membrane Science, 1996, 120, 1-33
- [3] S. C. Yeo, A Eisenberg, Journal of Applied Polymer Science, 1977, 21, 875-898
- [4] J. Ceynowa, Polymer, 1978, 19, 73-76
- [5] R. A. Komoroski, K. A. Mauritz, Journal of the American Chemical Society, 1978, 100, 7487-7489
- [6] F.G. Will, Journal of the Electrochemical Society, 1979, 126, 36-43
- [7] M. Lopez, B. Kipling, H. L. Yeager, Analytical Chemistry, 1977, 49, 629-632
- [8] W. Y. Hsu, T. D. Gierke, Journal of Membrane Science, 1983, 13, 307-328
- [9] G. Gebel, Polymer, 2000, 41, 5829-5838
- [10] L. Rubatat, A-L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, Macromolecules, 2002, 35, 4050-4055
- [11] M. A. Hickner, B. S. Pivovar, Fuel Cells, 2005, 5, 213-229
- [12] <http://www.fuelcells.org/info/library/fchandbook.pdf>
- [13] M. Wakizoe, O. A. Velev, S. Srinivasan, Electrochimica Acta, 1995, Vol 40, N°3, 335-344
- [14] N. Yoshida, T. Ishisaki, A. Watakabe, M. Yoshitake, Electrochimica Acta, 1998, Vol 43, N° 24, 3749-3754
- [15] S. Cleghorn, J. Kolde, W. Liu, "Catalyst Coated Composite Membranes" Vol 3, Part3, pp566-575 in Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications.
- [16] J. Benavente, J. M. Garcia, R. Riley, A. E. Lozano, J. de Abajo, Journal of Membrane Science, 2000, 175, 43-52
- [17] F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, Journal of Membrane Science, 2002, 197, 231-242
- [18] J-M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, N. Ogata, Solid State Ionics, 2002, 147, 189-194
- [19] J. A. Asensio, S. Borrós, P. Gómez-Romero, Electrochemistry Communications, 2003, 5, 967-972
- [20] J. Kerres, W. Chui, M. Junginger, Journal of Membrane Science, 1998, 139, 227-241
- [21] B. Lafitte, L. E. Karlsson, P. Jannasch, Macromolecular Rapid Communications, 2002, 23, 896-900

-
- [22] L. E. Karlsson, P. Jannasch, *Journal of Membrane Science*, 2004, 230, 61-70
- [23] R. W. Kopitzke, C. A. Linkous, G. L. Nelson, *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 67, 335-344
- [24] F. Liu, B. Yi, J. Yu, H. Zhang, *Journal of Membrane Science*, 2003, 212, 213-223
- [25] R. A. Zoppi, I. V. P. Yoshida, S. P. Nunes, *Polymer*, 1997, 39, 1309-1315
- [26] R. Bouchet, E. Siebert, *Solid State Ionics*, 1999, 118, 287-299
- [27] M. Kawahara, J. Morita, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, *Electrochimica Acta*, 2000, 45, 1395-1398
- [28] L. Leibler, *Macromolecules*, 1980, 13, 1602-1617
- [29] R. A. Weiss, A. Sen, L. A. Pottick, C. L. Willis, *Polymer*, 1991, 32, 1867-1874
- [30] R. A. Weiss, A. Sen, L. A. Pottick, C. L. Willis, *Polymer*, 1991, 32, 2785-2792
- [31] C. A. Edmonson, J. J. Fontanella, S. H. Chung, S. G. Greenbaum, G. E. Wnek, *Electrochimica Acta*, 2001, 46, 1623-1628
- [32] Z. Shi, S. Holdcroft, *Macromolecules*, 2005, 38, 4193-4201
- [33] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, *Progress in Polymer Science*, 1998, 23, 707-757
- [34] R. E. Bernstein, C. A. Cruz, D. R. Paul, J. W. Barlow, *Macromolecules*, 1977, 10, 681-686
- [35] P. J. Flory, *Journal of Chemical Physics*, 1941, 9, 660-661
- [36] M. L. Huggins, *Journal of Chemical Physics*, 1941, 9, 440
- [37] M. L. Huggins, *Journal of Chemical Physics*, 1942, 46, 151-158
- [38] I. Prigogine, "The Molecular Theory of Solutions", North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1959
- [39] I. Prigogine, A. Bellemans, C. Naarcolin, *Journal of Chemical Physics*, 1957, 26, 751-755
- [40] P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, *Journal of the American Chemical Society*, 1964, 86, 3515-3520
- [41] D. Patterson, A. Robard, *Macromolecules*, 1978, 11, 690-695
- [42] I. C. Sanchez, R. H. Lacombe, *Macromolecules*, 1978, 11, 1145-1156
- [43] A. Molnar, A. Eisenberg, *Polymer Communications*, 1991, 32, 370-373
- [44] F. A. Landis, R. B. Moore, *Macromolecules*, 2000, 33, 6031-6041
- [45] V. V. Vasilevskaya, S. G. Starodubtsev, A. R. Khokhlov, *Vysokomolec. Soed.*, 1987, 29B, 390
- [46] M. Hara, A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1984, 17, 1335-1340
-

-
- [47] A. R. Khokhlov, I. A. Nyrkova, *Macromolecules*, 1992, 25, 1493-1502
- [48] J. F. Joanny, L. Leibler, *J. Phys.*, 1990, 51, 545-557
- [49] M.G. Brereton, T.A. Vilgis, *Macromolecules*, 1990, 23, 2044-2049
- [50] I. A. Nyrkova, A. R. Kholhlov, M. Doi, *Macromolecules*, 1994, 27, 4220-4230
- [51] M. B. Perrau, I. Iliopoulos, R. Audebert, *Polymer*, 1989, 30, 2112-2117
- [52] L. Piculell, I. Iliopoulos, P. Linse, S. Nilsson, T. Turquois, C. Viebke, W. Zhang, in "Gums and Stabilisers for the Food Industry", G. O. Phillips, P. A. Williams, D. J. Wedlock Editors, Oxford University Press, Oxford, 1994, 309-322
- [53] G. Bokias, V. V. Vasilevskaya, I. Iliopoulos, D. Hourdet, A. R. Khokhlov, *Macromolecules*, 2000, 33, 9757-9763
- [54] F. Oosawa, "Polyelectrolytes", M. Dekker, New York, 1971
- [55] G. S. Manning, *Journal of Chemical Physics*, 1969, 51, 924-933
- [56] G. S. Manning, *Journal of Chemical Physics*, 1969, 51, 934-938
- [57] C. Manea, M. Mulder, *Journal of Membrane Science*, 2002, 206, 443-453
- [58] J. A. Kerres, *Fuel Cells*, 2005, 5, 230-247
- [59] J. Kyu, J-C. Yang, *Macromolecules*, 1990, 23, 176-182
- [60] K-Y. Cho, J-Y. Eom, H-Y. Jung, N-S. Choi, Y. M. Lee, J-K. Park, J-H. Choi, K-W. Park, Y-E, Sung, *Electrochimica Acta*, 2004, 50, 583-588
- [61] S Xue, G. Yin, *Polymer*, 2006, 47, 5044-5049
- [62] A. Mokrini, M. A. Huneault, *Journal of Power Sources*, 2006, 154, 51-58
- [63] N. Chen, L. Hong, *Polymer*, 2004, 45, 2403-2411
- [64] J. Quiao, T. Hamaya, T. Okada, *Polymer*, 2005, 46, 10809-10816

Chapitre II

Présentation du système.

Dans ce chapitre sont regroupées les caractéristiques techniques des produits chimiques et des polymères mis en jeu dans le mélange. Nous présentons également les différentes étapes de la fabrication de la membrane.

II.1. Composition de la membrane

La membrane ARKEMA est constituée d'un mélange de Kynar[®]-PVDF et d'un polyélectrolyte de synthèse. Dans l'étude présentée ici, nous étudions un système modèle afin de répondre à quelques interrogations fondamentales que la formulation des membranes soulève. Ce système modèle est constitué d'un mélange de Kynar[®] et de l'acide poly(2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique) (noté PAMPS). Nous présentons dans la suite les caractéristiques de ces deux polymères.

II.1.1. Kynar[®]-PVDF

II.1.1.1. Différents grades

Kynar[®] est le nom commercial qui désigne les homopolymères de fluorure de polyvinylidène (PVDF) ainsi que les copolymères du PVDF avec un monomère perfluoré de type hexafluoropropylène (HFP) ou tétrafluoroéthylène (TFE). Le Kynar[®] utilisé dans l'étude est un copolymère de type PVDF-HFP. La formule chimique d'un tel copolymère est donnée en Figure II.1. Différents grades de Kynar[®] existent. Ils diffèrent par leur masse molaire et/ou par leur teneur en HFP (de 0 à 20%).

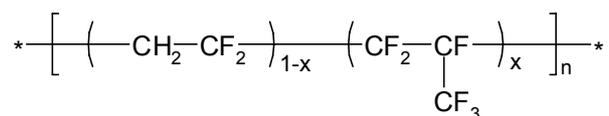


Figure II.1: Formule chimique d'un copolymère PVDF-HFP.

L'utilisation de copolymères permet d'obtenir des membranes plus souples et plus facilement manipulables qu'avec un homopolymère PVDF pour lequel les membranes obtenues sont

fragiles. Le grade que nous utiliserons dans l'étude est le Kynar[®] 2801. Les caractéristiques techniques de ce copolymère sont détaillées dans le Tableau II.1.

	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Tg (°C)	Tf (°C)	Composition
Kynar[®] 2801	475 000	150 000	-37	140-145	10% wt HFP

Tableau II.1: Caractéristiques techniques du Kynar[®] utilisé dans l'étude.

La température de transition vitreuse du Kynar[®] 2801 indiquée dans le Tableau II.1 a été mesurée en calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry). La méthode utilisée pour les mesures est présentée en annexe. Dans la littérature, deux transitions vitreuses sont en général décrites pour le PVDF. Tg(L) (pour Lower glass transition temperature) est mesurée à -40°C environ et correspond à une phase complètement amorphe du PVDF. La seconde transition vitreuse Tg(U) est associée à l'interface cristal amorphe et est mesurée entre 30 et 60°C ([1]). Dans le cas du Kynar[®] utilisé, Tg(L) a pu être mesurée mais la seconde transition vitreuse n'est pas observée.

Dans la suite, le terme Kynar[®] sera employé pour désigner les copolymères. L'homopolymère sera simplement désigné par PVDF.

Les Kynar[®] sont des polymères utilisés pour leurs excellentes propriétés de résistance chimique et mécanique. Ils sont également utilisés pour leur faible perméabilité à la plupart des gaz et liquides. Leur domaine d'application concerne les réservoirs, les valves et les installations pour l'industrie chimique, les matériaux d'enrobage de câbles, les matrices électrolytes dans les batteries au lithium. Ils servent également d'additifs pour la mise en forme de polymères. Enfin, leurs propriétés de piézo et de pyroélectricité permettent d'envisager des applications électriques.

Dans le cadre de l'utilisation pour les membranes électrolytes pour pile à combustible, les propriétés de résistances chimique et mécanique ainsi qu'une faible perméabilité aux gaz sont exploitées.

II.1.1.2. Cristallinité

II.1.1.2.a. Obtention des différentes phases

Le PVDF est un polymère semi-cristallin. Selon les conditions de mise en œuvre et les traitements thermoélectromécaniques appliqués, il peut présenter quatre phases cristallines différentes : α , β , γ et δ ([2]). Les phases α , β et γ sont les plus souvent rencontrées dans la littérature, la phase δ étant plus anecdotique. Les caractéristiques des mailles cristallines des phases α , β et γ seront utiles pour la suite de l'étude, elles sont donc détaillées dans la suite. Généralement, les PVDF présentent un taux de cristallinité de l'ordre de 50%. Pour des copolymères avec le HFP amorphe, ce taux de cristallinité ainsi que les températures de fusion du cristal diminuent.

Quelques caractéristiques des phases cristallines sont résumées dans le Tableau II.2.

	Phase amorphe	α	β	γ
d (g.cm⁻³)	1.68 ([18])	1,93 ([3])	1,97 ([3])	1,94* ([3])
ΔH_f (kJ.mol⁻¹)	-	5,96 ([4])	-	-
T_f (°C)	-	172 ([5])	185 ([5])	178 ([5])

Tableau II.2: Quelques caractéristiques physiques telles que la densité (d), l'enthalpie de fusion (ΔH_f) et la température de fusion (T_f) des différentes phases amorphe ou cristallines du PVDF. (* Le calcul théorique de d présenté dans la référence n'a pas été fait avec les caractéristiques de la maille cristalline présentée dans la suite car la publication est antérieure à la description correcte de la phase γ).

Les méthodes permettant d'obtenir les différentes phases cristallines du PVDF ont été très étudiées. La phase α est la plus commune de ces phases. Elle est obtenue par cristallisation à partir du fondu à n'importe quelle température ou par évaporation de solvants à des températures supérieures à 110°C. Pour des températures d'évaporation de solvant comprises entre 70°C et 110°C, un mélange de phases α et β est obtenu. Enfin, pour des températures inférieures à 70°C, la phase β est obtenue. Cette phase est beaucoup étudiée pour

ses propriétés uniques de piézo et pyroélectricité ([6], [7]). Ainsi d'autres méthodes ont été développées pour produire la phase β . Ces méthodes incluent un étirement de la phase α ([8], [9], [10]), une méthode de cristallisation sous pression à partir du fondu ([11], [12]), la croissance épitaxiale sur un substrat KBr ([13]) et un étirement sous haut champ électrique ([14]). La phase γ est obtenue par cristallisation à partir du fondu ou lors de recuits de la phase α à haute température ($T > 155^\circ\text{C}$) ([15], [16]). Enfin, un étirement sous champ électrique modéré permet l'obtention de la phase δ ([17]).

Des résultats divergents existent dans la littérature concernant l'attribution des phases obtenues à partir de conditions données. Ces variations sont attribuées à la pureté du solvant utilisé ou au substrat sur lequel la solution est déposée. De plus, l'identification est souvent réalisée à l'aide de données infrarouges. Or les bandes d'absorption caractéristiques des phases β et γ sont parfois très proches voire identiques ce qui les rend difficilement distinguables.

II.1.1.2.b. Phase α

La structure de la maille cristalline de la phase α a été identifiée par Bachmann et Lando ([19]). Il s'agit d'une maille orthorhombique dont les dimensions sont : $a = 4.96 \text{ \AA}$, $b = 9.64 \text{ \AA}$, $c = 4.62 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. L'arrangement des chaînes dans la maille est donné en Figure II.2 a. La cellule élémentaire contient deux chaînes dont les moments dipolaires sont perpendiculaires à l'axe c et anti parallèles. La phase α est donc non polaire. La conformation adoptée par la chaîne est représentée en Figure II.2 b. Elle correspond à un enchaînement de type TGTG' (enchaînements trans – gauche).

Nous donnons également dans le Tableau II.3 les pics observables en diffraction des rayons X caractéristiques de la phase α ainsi que les plans de diffraction correspondants.

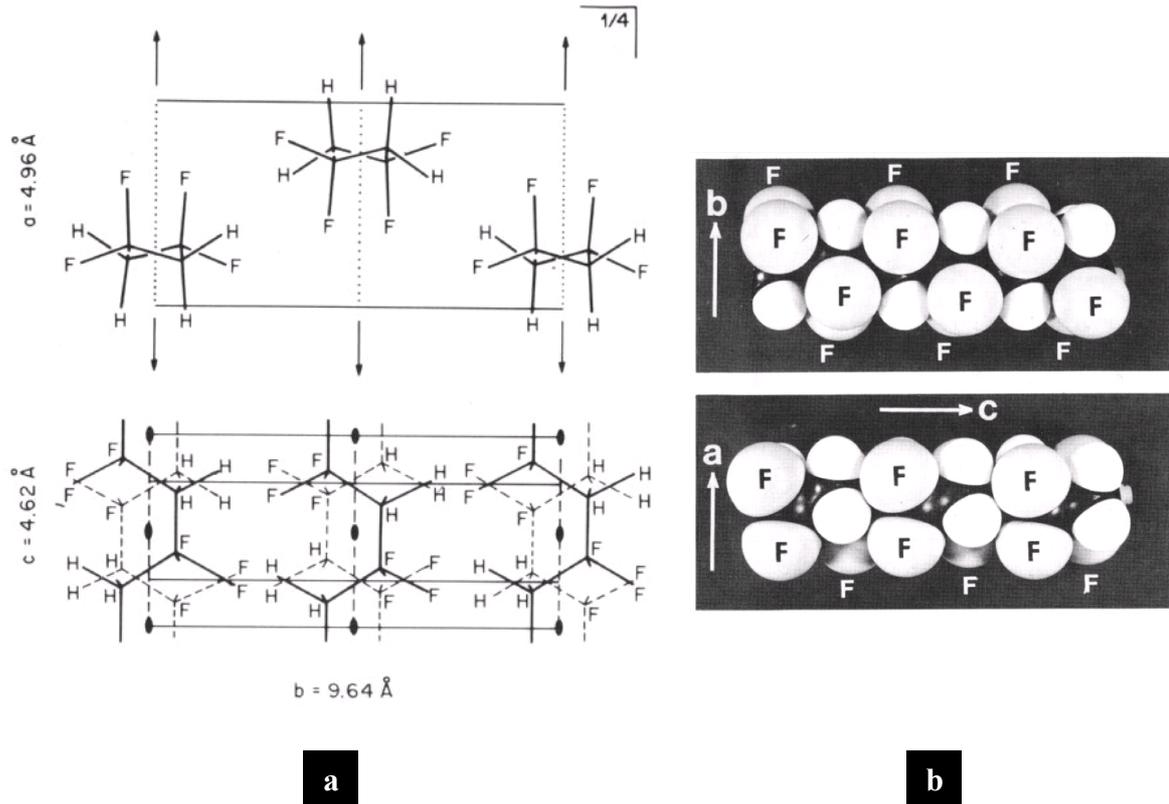


Figure II.2: a- Maille élémentaire de la phase α du PVDF selon Bachmann et Lando ([19]). b- Vues de modèles moléculaires de la chaîne de PVDF dans sa conformation de la phase α ([2]).

(hkl)	d (Å)
(100)	4,96
(020)	4,82
(110)	4,41
(120)	3,46
(101) ; (021)	3,38 ; 3,33
(111)	3,19
(121)	2,77
(130)	2,7
(200)	2,48
(210)	2,4
(002) ; (131)	2,32

Tableau II.3: Pics de diffraction observables pour la phase α ([19]).

II.1.1.2.c. Phase β

La maille élémentaire de la phase β décrite par Hasegawa *et al* ([20]) comprend deux chaînes en symétrie orthorhombique dont les dimensions sont : $a = 8.58 \text{ \AA}$, $b = 4.91 \text{ \AA}$, $c = 2.56 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La maille élémentaire est représentée en Figure II.3a. La conformation de la chaîne dans la cellule est complètement trans (enchaînement TTTT), elle est représentée en Figure II.3b. Le moment dipolaire d'une chaîne dans cette conformation est perpendiculaire à l'axe c et les moments des deux chaînes de la maille élémentaire s'ajoutent. La phase β est donc polaire. Enfin le Tableau II.4 donne les pics attendus en diffraction des rayons X pour la phase β ainsi que les plans de diffraction correspondants.

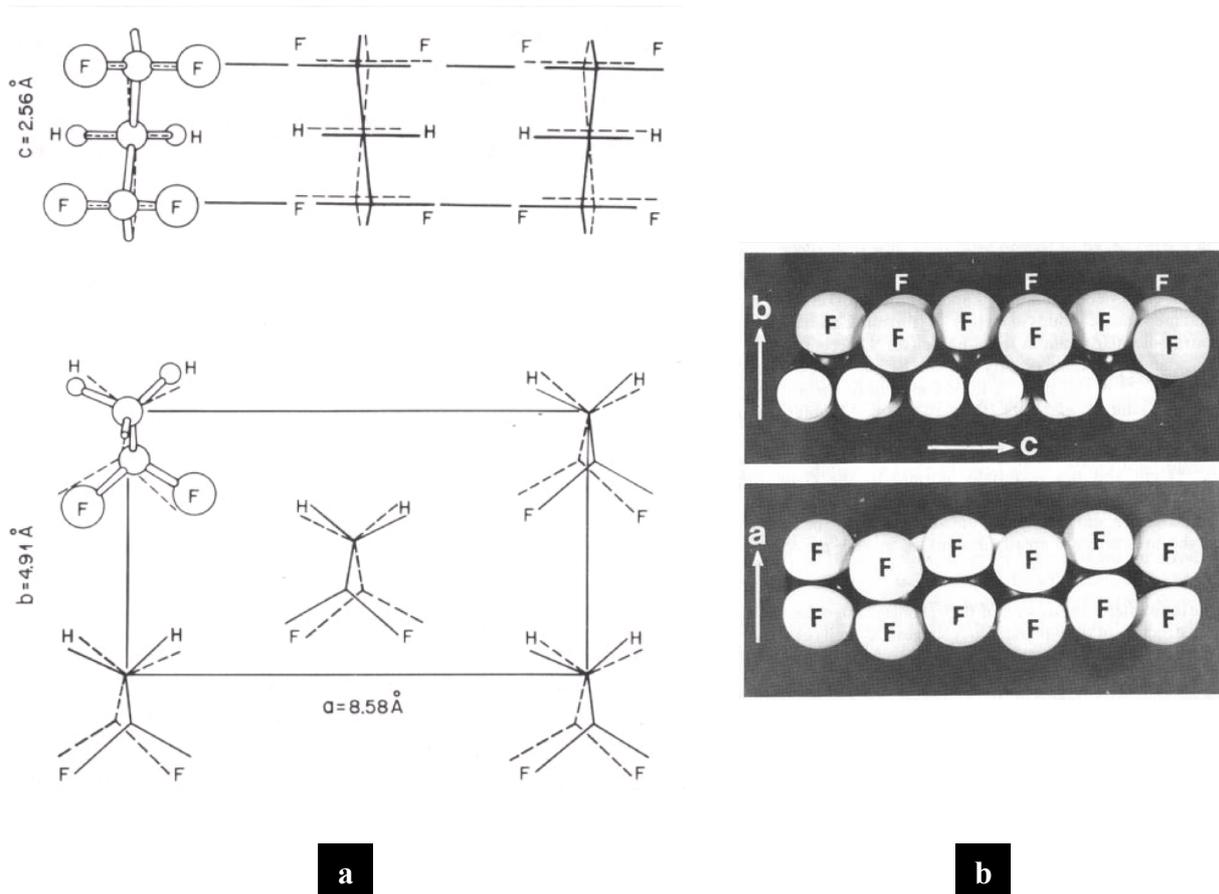


Figure II.3: a- Maille élémentaire de la phase β du PVDF selon Hasegawa *et al* ([20]). b- Vues de modèles moléculaires de la chaîne de PVDF dans sa conformation de la phase β ([2]).

(hkl)	d (Å)
(200) ; (110)	4,29 ; 4,26
(001)	2,56
(310) ; (020)	2,46
(201) ; (111)	2,2
(400) ; (220)	2,14
(401) ; (221)	1,64
(510) ; (420)	1,62
(130)	1,61

Tableau II.4: Pics de diffraction observables pour la phase β ([20]).

II.1.1.2.d. Phase γ

Différentes structures ont été proposées pour décrire la phase γ du PVDF. Parmi les travaux réalisés, nous adoptons la description proposée par Weinhold *et al* ([21]). La maille proposée est orthorhombique et ses dimensions sont : $a = 4,97 \text{ \AA}$, $b = 9,66 \text{ \AA}$, $c = 9,18 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Cette maille contient des chaînes dont la conformation (T_3GT_3G') est intermédiaire entre la forme α et la forme β . Elle est représentée en Figure II.4a et la conformation des chaînes est donnée en Figure II.4b. Les plans de diffraction ainsi que les distances de Bragg correspondantes pour cette phase sont donnés dans le Tableau II.5.

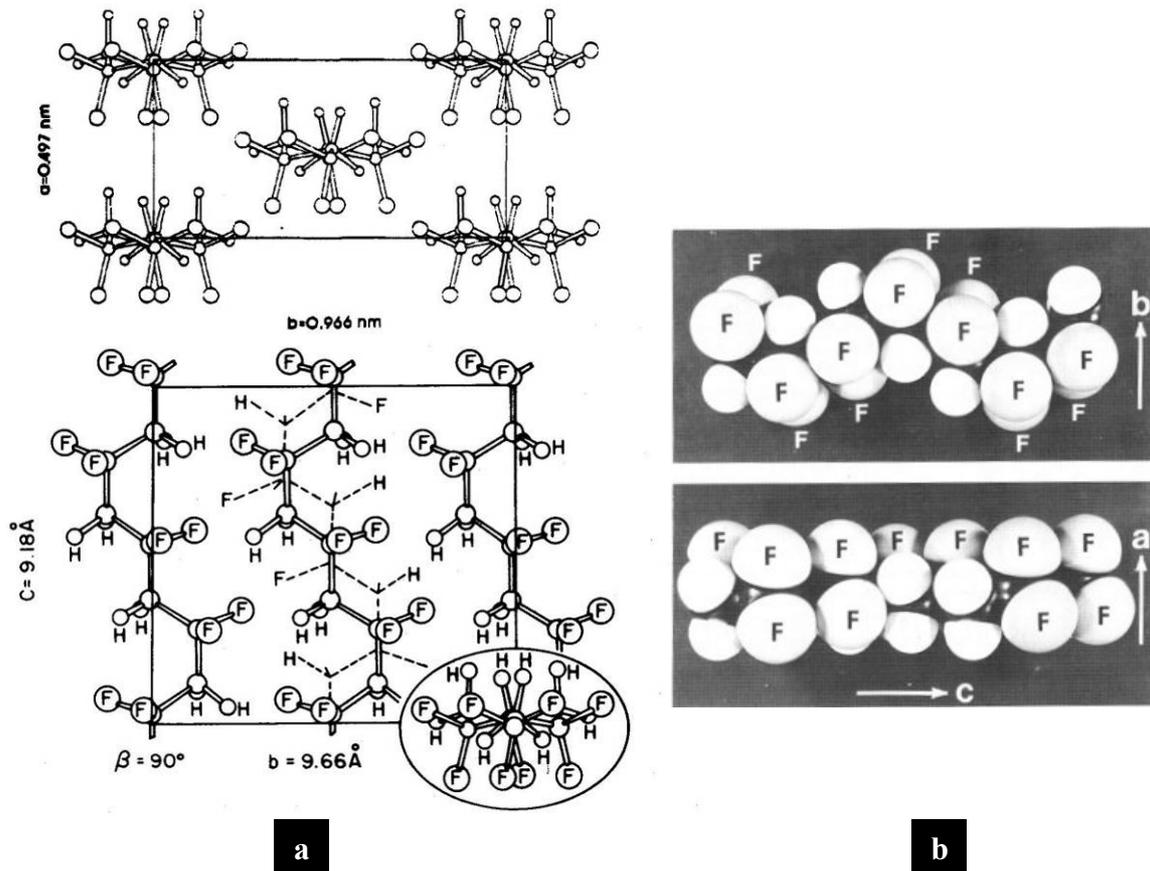


Figure II.4: a- Maille élémentaire de la phase γ du PVDF selon Weinhold *et al* ([21]). b- Vues de modèles moléculaires de la chaîne de PVDF dans sa conformation de la phase γ ([2]).

(hkl)	d (Å)
(110)	4,42
(021)	4,27
(022)	3,33
(200)	2,48
(132) ; (201) ; (041)	2,33 ; 2,4 ; 2,34
(042) ; (221)	2,14 ; 2,15
(310) ; (060) ; (311) ; (061)	1,63 ; 1,61 ; 1,61 ; 1,59

Tableau II.5: Pics de diffraction observables pour la phase γ ([21]).

II.1.1.3. Mélanges miscibles avec le PVDF

De nombreux travaux ont montré que le PVDF était thermodynamiquement compatible avec d'autres polymères ([22]). L'exemple le plus connu de ces polymères miscibles au PVDF est le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). Cependant le PVDF est également miscible avec d'autres polymères tels que le poly(méthacrylate d'éthyle) (PEMA), le poly(acrylate de méthyle) (PAM), le poly(vinylméthyl cétone) (PVMK) ou le poly(vinylacétate) (PVA)... Tous les polymères connus pour être miscibles au PVDF possèdent un groupement carbonyle. Une énergie libre de mélange négative est en effet obtenue grâce aux interactions spécifiques existant entre l'oxygène du groupement carbonyle et les atomes d'hydrogène du PVDF. Ces mélanges présentent généralement une LCST. Par ailleurs, les interactions favorables stabilisent le mélange mais elles ne sont généralement pas assez fortes pour empêcher la cristallisation du PVDF. Les chaînes du second polymère sont expulsées des phases cristallines. Les mélanges de polymères avec le PVDF sont donc miscibles en phase amorphe et possèdent des morphologies complexes. En particulier, la présence du second polymère en phase amorphe peut influencer la cristallisation du PVDF.

Dans le cas particulier du mélange PVDF / PMMA, une transition vitreuse spécifique du mélange miscible est observée et le PVDF peut cristalliser jusqu'à 20% en poids de polymère fluoré ([23]). L'augmentation de la quantité de PMMA dans le mélange provoque une diminution de la température de fusion du PVDF ([24]). De plus, la présence de PMMA dans la phase amorphe du PVDF influence la cristallisation de celui-ci. En effet, la cristallisation du PVDF est alors ralentie et la formation de la phase β est favorisée ([25]).

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, le PVDF semble également être miscible avec le Nafion[®] lorsque celui-ci est neutralisé par un contre-ion tétrabutylammonium (TBA⁺) ([26]). Contrairement aux autres polymères miscibles au PVDF, le Nafion[®] ne possède pas de groupements carbonyles et il semble que cette miscibilité soit fortement liée à la présence du contre-ion. Comme dans le cas du PMMA, la miscibilité du mélange influence la cristallisation du PVDF : les formes cristallines β et / ou γ sont obtenues pour ce mélange.

Enfin, des études récentes ont montré qu'il était possible d'obtenir la phase β en dissolvant des sels dans le PVDF. Des sels tels que le nitrate de calcium (Ca(NO₃)₂) ([27]) ou le perchlorate de lithium (LiClO₄) ([28]) sont dissous avec le PVDF dans le DMSO ou le DMF en présence d'eau. Ces auteurs semblent attribuer à l'eau un rôle plus important sur la cristallinité du PVDF celui du sel.

pour des taux de neutralisation inférieurs à 100%, deux types de contre-ions sont présent: H^+ et TAA^+ . Les taux supérieurs à 100% signifient qu'un excès de base a été ajouté. Le polyélectrolyte se trouve donc en présence d'un excès d'ions TAA^+ et OH^- .

$$\%_{neut} = \frac{\text{Quantité de contre ions } TAA^+}{\text{Quantité totale de groupes } SO_3^-} \times 100 \quad \text{II.1}$$

Pour la neutralisation, une quantité connue de PAMPS est dissoute dans l'eau. La quantité de base nécessaire est ensuite ajoutée. La solution aqueuse peut alors être lyophilisée pour obtenir le polyélectrolyte sec.

II.1.2.2. Contrôle de l'hydratation du polymère

Le PAMPS est un polyélectrolyte fortement hygroscopique qui absorbe des quantités importantes d'eau de l'atmosphère. C'est pourquoi le contrôle rigoureux de l'état d'hydratation du polyélectrolyte a été réalisé par 1H -RMN et par mesures de Karl-Fisher. Les spectres RMN sont réalisés sur des solutions de PAMPS dans le DMF deutéré. La séquence d'impulsion a été adaptée afin d'assurer une intégration quantitative pour le polymère et les petites molécules d'eau (angle d'impulsion $\theta = 30^\circ$, temps de répétition = 4s). Les spectres RMN ont été réalisés uniquement pour la forme acide du polyélectrolyte car la présence de contre-ions TAA^+ écrase le signal et rend l'analyse des spectres imprécise. Les mesures de Karl-Fisher sont faites par coulométrie (appareillage utilisé: titrateur KF 684 Karl-Fisher, Metrohm) sur des solutions de PAMPS à 10% en poids dans un DMF anhydre. L'analyse peut être faite quelque soit le contre-ion. Elle est répétée au moins quatre fois sur chaque échantillon pour vérifier la reproductibilité de la mesure (la variation observée est inférieure à 5% de la quantité d'eau mesurée). Les deux techniques utilisées donnent des résultats concordants.

Les polyélectrolytes sont séchés et conservés à température ambiante dans des dessiccateurs sous vide et en présence de P_2O_5 . Cette méthode de séchage et de conservation est appliquée pour tous les polyélectrolytes quelle que soit la nature du contre-ion. Dans ces conditions, les mesures ont montré que le PAMPS gardait environ 0.5 molécule d'eau par monomère et que ce taux d'hydratation ne changeait pas au cours du temps. Ce sont ces polyélectrolytes qui sont utilisés pour réaliser la neutralisation du PAMPS ou la formulation de la membrane. Ces deux étapes étant réalisées par pesée, la connaissance de l'hydratation du PAMPS permet d'assurer un contrôle précis du taux de neutralisation et des compositions des membranes.

II.1.2.3. Caractérisations thermiques

Les PAMPS ont été caractérisés par analyse thermique (DSC). L'appareillage de DSC est décrit en annexe. Les températures de transition vitreuse ont été mesurées après séchage du PAMPS par traitement thermique à 150 °C pendant 20 min dans l'appareil de DSC. En effet, même pour les polyélectrolytes séchés (contenant 0,5 H₂O/SO₃H), une évaporation d'eau est observée en DSC (vers 150 °C) lors du premier chauffage. Ce séchage dans la DSC permet de s'affranchir de l'hydratation du polymère. Trois séries de refroidissement / chauffage (de -50 °C à 150 °C) sont alors appliquées afin de vérifier la reproductibilité de la mesure. Pour des taux de neutralisation inférieurs à 5% avec le TBA⁺, les températures de transition vitreuse (T_g) ne sont pas reproductibles d'une rampe de chauffage à une autre. Le PAMPS sous forme acide semble déjà se dégrader même à 150 °C. La forme basique est beaucoup plus stable et 5% de neutralisation suffisent à stabiliser le PAMPS. Les transitions vitreuses ont donc pu être mesurées pour les polyélectrolytes neutralisés de 5 à 120% de TBA⁺. Des thermogrammes correspondant à différents taux de neutralisation avec le TBA⁺ sont présentés en Figure II.7. Au-dessus de 25% de neutralisation, les températures de transition vitreuse varient peu et un minimum (92 °C) est observé pour environ 60% de neutralisation.

D'après la littérature, la transition vitreuse du PAMPS sous forme acide était attendue vers 175 °C ([29]). Cependant nous n'avons pas pu déterminer cette T_g car le polymère se dégrade. Afin de pouvoir interpréter les thermogrammes des mélanges, une mesure a tout de même été réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la caractérisation des membranes (cf annexe). Cette mesure donne une valeur de T_g de 100 °C.

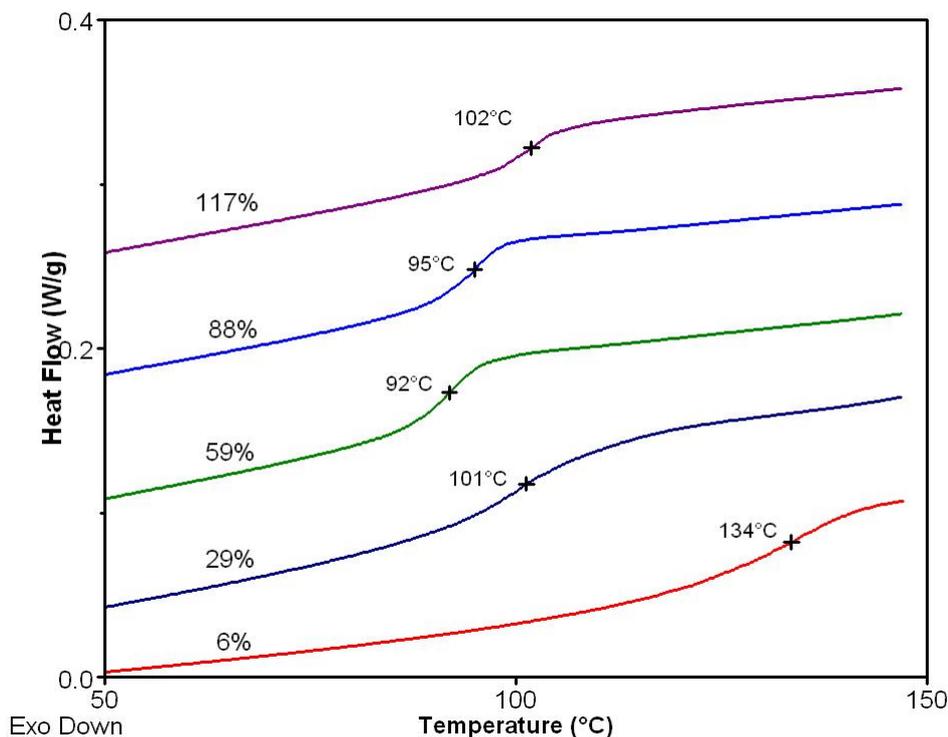


Figure II.7: Thermogrammes des PAMPS neutralisés avec différents taux de TBA⁺ : les valeurs de T_g sont indiquées sur les courbes ainsi que les taux de neutralisation avec TBA⁺ correspondants.

II.2. Formulation de la membrane

II.2.1. Préparation de la membrane

Le mélange est réalisé en solution dans le diméthylformamide (DMF). Le Kynar[®] est tout d'abord dissous dans le DMF. Le polyélectrolyte est ensuite ajouté à la solution directement sous la forme désirée (i.e. neutralisé ou non selon la formulation souhaitée pour la membrane). Enfin, la concentration de la solution est ajustée à 15% en poids de polymères.

La solution obtenue est déposée sur une plaque de verre de 1 mm d'épaisseur puis étalée à l'aide d'un couteau dont l'entrefer est fixé à 500 μm. La plaque de verre est alors posée sur une plaque chauffante préalablement équilibrée à la température choisie (70 ou 170 °C) pour l'évaporation du solvant. Le temps de chauffage dépend de la température d'évaporation : à 70 ou 170 °C, les films sont secs après 45 ou 5 minutes respectivement. Ces temps de séchage ont été mesurés par suivi de l'évaporation dans une balance à extrait sec. Les températures

indiquées correspondent à la température de consigne de la plaque chauffante. Le transfert thermique à travers la plaque de verre n'étant pas complètement efficace, les températures réelles sur la plaque de verre ont été mesurées à 68 et 160°C pour des températures de consigne de 70 et 170°C, respectivement. Le film obtenu est facilement décollé de la plaque de verre par immersion dans l'eau déionisée. L'épaisseur des membranes obtenues est d'environ 30 à 40µm.

II.2.2. Composition de la membrane et nomenclature

Des études préliminaires menées par Arkema ont permis l'optimisation de la composition du mélange. Pour des compositions riches en polyélectrolyte, les membranes sont cassantes. Cependant, il faut conserver une quantité de polyélectrolyte dans le mélange suffisamment grande pour assurer la meilleure conductivité ionique possible. Ainsi une composition molaire de 85/15 (Kynar[®]/PAMPS) a été choisie. Cette composition est gardée constante pour toutes les formulations. En fonction du taux de neutralisation du polyélectrolyte, la composition massique du mélange va donc varier. Les compositions massiques correspondant à différents taux de neutralisation sont données dans le Tableau II.6.

Taux de neutralisation avec TBA ⁺ (%)	Composition massique (%)	
	Kynar [®]	PAMPS
0	65	35
25	59	41
50	54	46
75	50	50
100	46	54
120	43	57

Tableau II.6: Compositions massiques des membranes correspondant à différents taux de neutralisation du polyélectrolyte pour une composition molaire du mélange de 85/15 (Kynar[®]/PAMPS).

Les membranes obtenues seront désignées dans la suite du manuscrit par une notation de type 100TBA-170: le premier chiffre (100) indique le taux de neutralisation du polyélectrolyte, le sigle « TBA » donne le contre-ion utilisé lors de la neutralisation et le

dernier chiffre indique la température à laquelle le solvant a été évaporé. Pour un mélange contenant un PAMPS non neutralisé (100% de contre-ions H^+), il sera noté H-70 ou H-170 en fonction de la température d'évaporation du solvant. Les noms des membranes et leurs caractéristiques sont résumées en annexe.

II.2.3. Protonation de la membrane

Pour l'utilisation en pile à combustible, la forme acide du polyélectrolyte est nécessaire pour assurer la conduction des protons à travers la membrane. Ainsi pour les membranes contenant un polyélectrolyte neutralisé sous forme TBA^+ , un échange d'ion est nécessaire.

II.2.3.1. Protocoles expérimentaux

Pour cette étape, la membrane est plongée dans des bains d'acides successifs. Ce traitement de protonation a été réalisé à deux températures différentes (100°C ou température ambiante). Ainsi deux protocoles expérimentaux ont été utilisés.

Protocole expérimental à 100°C :

La membrane passe successivement dans les bains suivants:

- bain bouillant d'acide chlorhydrique (HCl) 1 M pendant 2 H.
- rinçage dans l'eau déionisée à température ambiante pendant 30 min.
- bain bouillant d'acide sulfurique (H_2SO_4) 1 M pendant 2 H.
- au moins trois rinçages dans l'eau déionisée à température ambiante pendant 30 min chacun. Le rinçage est suffisant lorsque le pH de l'eau de rinçage est supérieur à 6.

Protocole expérimental à température ambiante :

La membrane passe successivement dans les bains suivants:

- bain d'acide chlorhydrique (HCl) 1 M pendant 4 H.
- rinçage dans l'eau déionisée à température ambiante pendant 30 min.
- bain d'acide sulfurique (H_2SO_4) 1 M pendant 12 H.
- rinçage dans l'eau déionisée à température ambiante pendant 30 min.
- bain d'acide sulfurique (H_2SO_4) 1M pendant 4 H.
- au moins trois rinçages dans l'eau déionisée à température ambiante pendant 30 min chacun. Le rinçage est suffisant lorsque le pH de l'eau de rinçage est supérieur à 6.

A l'issue de ces traitements, la membrane est prête pour l'utilisation en pile. Et les propriétés de conduction ionique ou de perméabilité à l'eau peuvent être caractérisées.

II.2.3.2. Composition des membranes et nomenclature

Les membranes réalisées ont toutes la même composition molaire. Cela permet d'obtenir après le traitement de protonation des membranes de poids équivalent (EW) identique. Ainsi les propriétés de transport au sein de la membrane seront directement comparables. Le poids équivalent des membranes contenant 15% en mole de PAMPS a été calculé à 590g de membrane /mol de sulfonate.

Les membranes protonées seront désignées par une notation comprenant le nom de la membrane d'origine suivie de la notation P100 ou PTA signifiant que la membrane a été protonée à 100°C ou à température ambiante. Par exemple, la membrane 50TBA-70-PTA correspond à une membrane évaporée à 70°C avec un polyélectrolyte neutralisé avec 50% de contre-ions TBA⁺ puis protonée à température ambiante.

II.2.4. Caractérisations des membranes

Les morphologies des membranes avant le traitement de protonation sont caractérisées en microscopie. La cristallinité du Kynar[®] est étudiée par diffraction des rayons X et par DSC. Les protocoles expérimentaux pour ces caractérisations sont décrits en annexe. Les résultats obtenus pour ces membranes sont données dans le chapitre IV.

Après le traitement de protonation, les morphologies des membranes ainsi que la cristallinité du Kynar[®] sont de nouveau caractérisées. Leurs propriétés de transport sont également étudiées. Le gonflement de la membrane, la perméabilité à la vapeur d'eau et la conductivité ionique ont été caractérisés. Les protocoles et les méthodes relatives à ces caractérisations sont détaillés dans le chapitre V.

II.3. Références

- [1] C. Leonard, J. L. Halary, L. Monnerie, F. Micheron, *Polymer Bulletin*, 1984, 11, 195-202
- [2] A. J. Lovinger, « Chapter 5 : Poly(Vinylidene Fluoride) » in *Developments in Crystalline Polymers – 1*, D. C. Bassett Editor, Applied Science Publishers
- [3] R. Hasegawa, M. Kobayashi, H. Tadokoro, *Polymer Journal*, 1972, 5, 591-599
- [4] G. J. Welch, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1976, 14, 1683-1692
- [5] R. Jr Gregorio, M. Cestari, N. Chaves, P. S. Nociti, J. A. De Mendonça, A. De Almeida Lucas, "Poly(vinylidene fluoride) Phases and Morphology (Effect of Crystallization Conditions)", in *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, 1996, 11, pp 7128-7138.
- [6] J. G. Jr Bergman, J. H. McFee, G. R. Crane, *Applied Physics Letter*, 1971, 18, 203-205
- [7] K. Nakamura, Y. Wada, *Journal of Polymer Science, Part A2*, 1971, 9, 161-173
- [8] J. B. Lando, H. G. Olf, A. J. Peterlin, *Journal of Polymer Science, Part A1*, 1966, 4, 941-951
- [9] W. W. Doll, J. B. Lando, *Journal of Macromolecular Science, Physics*, 1968, 2, 205-218
- [10] K. Matsushige, K. Nagata, S. Imada, T. Takemura, *Polymer*, 1980, 21, 1391-1397
- [11] W. W. Doll, J. B. Lando, *Journal of Macromolecular Science, Physics*, 1970, B4, 889-896
- [12] J. Scheinbeim, C. Nakafuku, B. A. Newman, K. D. Pae, *Journal of Applied Physics*, 1979, 50, 4399-4405
- [13] A. J. Lovinger, *Polymer*, 1981, 22, 412-413
- [14] G. T. Davis, J. E. McKinney, M. G. Broadhurst, S. C. Roth, *Journal of Applied Physics*, 1978, 49, 4998-5002
- [15] R. Jr Gregorio, R. C. Capitaio, *Journal of Materials Science*, 2000, 35, 299-306
- [16] S. Osaki, Y. Ishida, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1975, 13, 1071-1083
- [17] D. Naegele, D. Y. Yoon, M. G. Broadhurst, *Macromolecules*, 1978, 11, 1297-1298

- [18] Polymer Handbook, 4th Edition, J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke Editors, Wiley Interscience
- [19] M. A. Bachmann, J. B. Lando, *Macromolecules*, 1981, 14, 40-46
- [20] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro, *Polymer Journal*, 1972, 3, 600-610
- [21] S. Weinhold, M. H. Litt, J. B. Lando, *Macromolecules*, 1980, 13, 1178-1183
- [22] J. S. Humphrey, X. Drujon, "Vinylidene Fluoride-Based Thermoplastics", in *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, 1996, 11, pp8591-8593
- [23] W. Ullmann, J. H. Wendorff, *Composites Science and Technology*, 1985, 23, 97-112
- [24] T. Nishi, T. T. Wang, *Macromolecules*, 1975, 8, 909-915
- [25] D. Song, D. Yang, Z. Feng, *Journal of Materials Science*, 1990, 25, 57-64
- [26] F. A. Landis, R. B. Moore, *Macromolecules*, 2000, 33, 6031-6041
- [27] M. Benz, W. B. Euler, O. J. Gregory, *Macromolecules*, 2002, 35, 2682-2688
- [28] D-J. Lin, C-L. Chang, F-M. Huang, L-P Cheng, *Polymer*, 2003, 44, 413-422
- [29] J. Travas-Sejdic, A. Eastal, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 75, 619-628

Chapitre III

Etude du mélange en solution.

Diagrammes de phase.

Le mélange Kynar[®] / PAMPS est réalisé en solution dans le DMF. Nous nous sommes donc intéressés à la solubilité du mélange en solution. En effet, la connaissance du diagramme de phase du mélange ternaire Kynar[®] / PAMPS / DMF peut s'avérer utile au contrôle de la morphologie. Cette étude a été menée en deux parties.

La première partie traite de la solubilité du polyélectrolyte dans le DMF. Les théories relatives aux polyélectrolytes dans les solvants polaires prévoient un rôle crucial de la dissociation ionique sur la solubilité de ces systèmes. Cependant, la majorité des études expérimentales mettant en évidence le rôle de la dissociation ionique est réalisée en solution aqueuse. Dans le cas des solvants organiques, la constante diélectrique et donc la dissociation ionique attendue sont plus faibles que dans l'eau.

Au cours de l'étude présentée ici, nous nous sommes intéressés à l'influence de la nature du contre-ion sur la solubilité du polyélectrolyte. Trois contre-ions ont été utilisés : H^+ , TMA^+ (tétraméthylammonium) et TBA^+ (tétrabutylammonium). Des mesures de point trouble ont été réalisées sur une gamme de concentration allant de 5 à 30% en poids de PAMPS dans le DMF et sur une gamme de température allant de l'ambiante à la température d'ébullition du solvant (153°C). Les expériences réalisées montrent que le polyélectrolyte sous forme acide ou sous forme TBA^+ est parfaitement soluble dans le DMF, tandis que la forme TMA^+ n'est pas soluble. Dans le système étudié ici, la théorie de la dissociation ionique régie par la longueur de Bjerrum ne suffit pas à expliquer le comportement de solubilité observé. L'étude montre donc que la dissociation ionique n'est pas uniquement déterminée par la constante diélectrique du milieu. Les comportements observés sont donc expliqués en fonction d'autres

paramètres permettant d'introduire la notion d'affinité du contre-ion pour le solvant. Ces paramètres sont principalement traduits en termes de capacité de solvation du DMF pour ces différents contre-ions.

De plus, le PAMPS utilisé est fortement hygroscopique. Des quantités d'eau importantes peuvent donc être liées au polyélectrolyte, modifiant ainsi son comportement de solubilité. Ce paramètre est important et peut également jouer sur la solvation des contre-ions et donc sur leur dissociation. Dans le cas de l'étude présentée ici, le contrôle de l'hydratation du polyélectrolyte s'est avéré crucial pour assurer la stabilité chimique des solutions et l'obtention de résultats reproductibles.

Cette première étude concernant la solubilité du mélange binaire PAMPS / DMF fait l'objet d'un projet d'article (Article 1).

Dans une deuxième partie, nous nous intéressons plus particulièrement au mélange ternaire Kynar[®] / PAMPS / DMF. Dans le cas de ce système, il faut prendre en compte une interaction supplémentaire à celles mises en jeu dans le mélange binaire présenté précédemment. Il s'agit des interactions polymère – polymère. Ces interactions sont en général défavorables au mélange.

Comme au cours de l'étude précédente, nous nous sommes intéressés à l'influence de la nature des contre-ions du polyélectrolyte sur la solubilité du mélange ternaire. Le PAMPS sous forme TMA⁺ n'étant pas soluble dans le DMF, l'étude a été réalisée avec deux types de contre-ions : H⁺ et TBA⁺. Des mesures de point trouble ont été réalisées. Pour tous les systèmes, des séparations de phase sont observées par augmentation de la concentration de la solution et par augmentation de la température. Le comportement de type LCST est donc obtenu pour les systèmes sous forme H⁺ et TBA⁺. Il est expliqué en termes de dissociation ionique et de solvation des contre-ions. Les mesures de point trouble permettent également de mettre en évidence une augmentation de la miscibilité du système lorsque le TBA⁺ est utilisé comme contre-ion du polyélectrolyte. Dans ce cas, l'utilisation du contre-ion TBA⁺ permet d'atténuer les interactions polymère – polymère défavorables et assure ainsi une plus grande compatibilité du système.

Cette seconde étude concernant le diagramme ternaire Kynar[®] / PAMPS / DMF est détaillée dans un second projet d'article (Article 2).

Article 1

INFLUENCE OF ORGANIC COUNTERION AND BOUND WATER ON POLYELECTROLYTE SOLUBILITY IN A NON AQUEOUS DIPOLAR APROTIC SOLVENT

C. M. Gibon, S. Norvez, J. T. Goldbach, P. M. Piccione, L. Leibler

INTRODUCTION

Polyelectrolytes are polymers bearing ionisable groups which in polar solvents can dissociate into charged polymer chains and small counterions. The solubility of such polymers in polar solvents has been proved to be highly linked to the presence of these small counterions ([1]). The counterions move freely in the solution and, owing to their high translational entropy, try to occupy the whole volume of the system. Polyelectrolyte chains will then have to redistribute in space to maintain electroneutrality. Hence the presence of the free counterions will largely increase the polyelectrolyte solubility. This phenomenon has already been studied but mostly for weak polyacids in aqueous solutions. Much less has been done, however, for polyelectrolyte systems in polar aprotic solvents.

Differences in the solubility behaviour are expected: water is a unique solvent simultaneously showing a high dielectric constant, hence promoting charge separation and dissociation, and a high solvation ability of both cations (lone pairs of oxygen interact with empty orbitals of cations) and anions (by hydrogen bonding). These particular properties favour easy dissolution of charged species. By contrast, dipolar aprotic solvents are poor anion solvation solvents, due to the lack of a labile hydrogen. Moreover their dielectric constant is in most cases smaller than for water, thus reducing charge formation and separation.

Polyelectrolyte blending with neutral polymers can find a high potential for application as electrolyte membranes for fuel cell devices. Now the blended neutral polymers are barely soluble in water. As for the polyelectrolytes, they exhibit poor melt-processability. Hence blending in polar organic solvents is seen as an interesting method to devise such materials. The knowledge of the solubility behaviours of both polymers in such solvents is then needed to allow the control of the final blend morphology.

Here we present a study of poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PAMPS) solubility in dimethylformamide (DMF). The PAMPS chemical structure is given in Figure 1. The polyelectrolyte solubility as a function of the counterion nature is investigated by neutralization of PAMPS to various degrees with tetramethylammonium (TMA^+) or tetrabutylammonium (TBA^+) hydroxides. In a second publication, this study is used and enlarged to a ternary system involving PAMPS blended with a neutral polymer in DMF ([2]). Ionomers are ionic polymers that are being used in organic solvents. They differ from the polyelectrolytes by their amount of ionic sites: they usually bear no more than 10% of ionic monomers. Studies performed on ionomer solutions in organic solvents underlined the importance of the presence of adventitious water within these solutions. Indeed, ionomers and polyelectrolytes are highly hygroscopic polymers. Even dried and stored under dry conditions, they will retain a small quantity of water. This water has been proven to have a strong influence on the solution properties of ionomers ([3]): a reduction in viscosity with increasing water content is observed and is attributed to the solvation of ionic domains resulting in a break-up of the aggregates. Higher amounts of water will be found in polyelectrolyte solutions because of a higher ionic content. The exact same perturbation is not expected with polyelectrolytes which do not form aggregates, but caution has to be taken to insure that the polyelectrolyte behaviour is not water-dependent. In the last part of this work, the effect of the bound water on the polyelectrolyte solubility is examined.

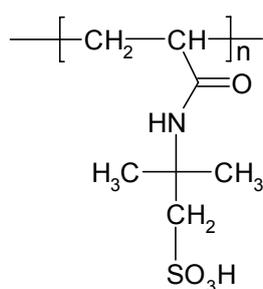


Figure 1: Chemical structure of PAMPS.

EXPERIMENTAL

Materials

Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PAMPS), tetrabutylammonium (TBA^+) and tetramethylammonium (TMA^+) hydroxides were all purchased as aqueous solutions from Acros Organics. The molecular weight of the commercial polymer was measured at 2.10^6 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ with a polydispersity of 4 (GPC in 0.5M aq LiNO_3 , [4]). Anhydrous

dimethylformamide (DMF) from Acros Organics was used for the preparation of the solutions.

¹H-NMR spectroscopy and Karl-Fisher measurements.

¹H-NMR spectra of H⁺ form-PAMPS solutions in deuterated DMF at a concentration of 10% by weight were recorded with a Bruker Avance 400 spectrometer (400MHz), using the following sequence: pulse angle = 30°, repetition time = 4 s.

A coulometric KF 684 Karl-Fisher titrator from Metrohm was used for water titration on 10% by weight polyelectrolyte solutions in DMF. Karl-Fisher measurements allowed water titration on solutions containing polyelectrolytes neutralized with all types of counterions. At least four measurements were done for each sample. The reproducibility of the water content measurement was 5%.

PAMPS neutralization.

After freeze-drying of the PAMPS commercial aqueous solution, the polyelectrolyte was further dried and stored for at least 3 days over P₂O₅, under vacuum at room temperature. The polymer hydration was periodically controlled by Karl-Fisher measurements. The dried polyelectrolyte was used for cloud point measurements on H⁺-form PAMPS solutions in DMF.

For investigating the counterion influence on PAMPS solubility, the polyelectrolyte was neutralized in aqueous solution. A known quantity of PAMPS was dissolved in deionized water and the proper quantity of the tetraalkylammonium (TAA⁺) hydroxide aqueous solution was then added. The resulting solution was freeze-dried and further desiccated under the same conditions as the acid PAMPS. The TAA⁺-PAMPS water content was determined as well using Karl-Fisher measurements. Various neutralization ratios were used. The neutralization ratio is given as a percentage and corresponds to the molar ratio between the TAA⁺ counterions and the sulfonate groups.

Cloud point measurements.

Cloud point measurements were performed on the PAMPS / DMF binary system. The solutions for the phase diagram were prepared by dissolving the polyelectrolyte in anhydrous DMF at different weight concentrations. The solutions, placed in a sealed tube, were stirred and heated in a temperature controlled oil bath. The temperature of the solution phase separation (cloud point) can thus be determined.

RESULTS AND DISCUSSION

Counterion influence.

Phase diagrams of PAMPS solutions in DMF in presence of different counterions were investigated. The PAMPS used contains 0.5 water molecule per monomer, the maximum drying that can be achieved at room temperature and under the drying conditions described in the experimental section.

Cloud point measurements were performed for all systems for concentrations up to 30% by weight in DMF. Higher concentrations could not be achieved because solution viscosities were too high to ensure homogeneous solutions. The solutions were heated up to the boiling point of the solvent (153°C) to observe possible phase separation.

The cloud point data are summarized below:

Both H⁺-form and TBA⁺-form PAMPS (from 5 to 100% of neutralization ratio) were completely soluble in DMF. No phase separation occurred upon heating for any of these systems.

The TMA⁺-form PAMPS system displayed a different behaviour. At low neutralization ratios, the TMA⁺-PAMPS was completely soluble. For a neutralization ratio of 50%, a LCST behaviour appeared for a concentration of 15% by weight at a temperature of 143°C. PAMPS became completely insoluble at 75% neutralization with TMA⁺ counterions. Hence, by increasing the neutralization ratio with TMA⁺ counterions, the solubility of the polyelectrolyte decreased dramatically and exhibited a LCST behaviour for intermediate neutralization ratios. N,N-Dimethylformamide is an aprotic dipolar solvent ($\epsilon_{r, DMF} = 37$ at 20°C). According to the Manning theory, ionic dissociation is driven by the Bjerrum length given in equation (1).

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k_B \cdot T} \quad (1)$$

where e is the elementary charge, ϵ_0 is the void permittivity and ϵ_r is the solvent dielectric constant, k_B is the Boltzmann constant and T is the temperature.

The Bjerrum length corresponds to the distance below which two charges having the same sign can not be found. According to equation (1), l_B in DMF will be roughly twice as high as in water ($l_B(\text{DMF}) = 15 \text{ \AA}$ at $T = 20^\circ\text{C}$), which means that ionic dissociation will be two times less important. Even so, ionic dissociation is expected to highly influence the PAMPS solubility because of two main reasons. First, important effects can be reached on polyelectrolyte solubilities with little ionic dissociation. Second, the size of the pendant group of the AMPS monomer is big (about 10 Å) and may enable easier charge separation, leading to higher ionic dissociation than, for instance, for poly(acrylic acid) (PAA).

Another parameter which may have an influence on the ionic dissociation is the strength of the acidic character of PAMPS. PAMPS is a strong polyacid in water. Several factors influence acidity behaviour in water or other solvents: ionization, favoured by a solvent having a large dielectric constant, and stabilization of the conjugate acid and the conjugate base by solvation, *i.e.* association with other solvent molecules. Differences in pKa ([5]) observed in DMSO and water are informative about acidity behaviour in polar aprotic solvents: HCl, HBr which are very strong acids in water (pKa=-9; -8, respectively) are weaker in DMSO (pKa=0.9; 1.8). Even though the dielectric difference may have an effect (water $\epsilon=80$, DMSO $\epsilon=47$), the superior anion solvation provided by water is considered to be the major factor. DMSO as an aprotic solvent cannot act as H-bond donor and thus does not solvate anions. The acid-base equilibrium is shifted back towards the non-dissociated side and the difference in acidity in water and DMSO is high (pKa in DMSO is 10 powers of ten more positive than in water). Interestingly, for methylsulfonic acid ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), the pKas in water and DMSO are -2.6 and 1.6, respectively. The shift in acidity is reduced to 4 powers of ten, because the conjugate base (sulfonate) is stabilized by charge delocalization over three oxygen atoms, and therefore the anion solvation is less important.

DMF and DMSO are very comparable solvents. We may thus consider that PAMPS, like $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, is almost a strong acid in DMF. The protolysis equilibrium is shifted to the right by stabilization of the H^+ by solvent molecules: the strongly negative end of the dipole in the polar mesomeric form of DMF (labelled B on the Figure 2) has a high affinity for the hard acid protons of PAMPS giving a new cation (C), stabilized with other solvent molecules. The good solvation of H^+ enhances the solubility of the acid form polyelectrolyte. Besides, the poor solvation of the sulfonate is compensated by the internal stabilization over the three oxygen atoms. Ionic dissociation may thus have a strong influence on the polyelectrolyte solubility even for the acidic form of PAMPS.

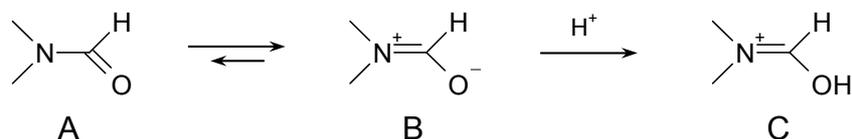


Figure 2: Equilibrium between the two mesomeric forms of DMF.

The higher solubility of the TBA^+ -form PAMPS in DMF compared to the TMA^+ -form may be due to higher ionic dissociation and better solvation. The Van der Waals volume of the TBA^+ cation is significantly larger than that of the TMA^+ one (302 and 88 \AA^3 , respectively

([6])). The volume of the sulfonate group may be estimated to 57 \AA^3 ([7]). The TBA^+ -sulfonate ion pair is thus expected to be weak, leading to maximal dissociation (the Coulomb attraction force decreases when the charge to charge distance increases). The cation may be solvated by the hard negatively charged oxygen of the mesomeric form (B) of the solvent. The strong TMA^+ -sulfonate pair would not be dissociated, hampering dissolution. Even if barely dissociated, the cation may hardly be solvated by the DMF, due to the fact that the positive charge is strongly screened by the four hindering methyl groups. In contrast, the long chain TBA^+ cation is less compact, making the positive charge available for solvation.

The Bjerrum length decreases upon rising temperatures, which should correspond to better ionic dissociation and thus higher solubility. However, the dielectric constant of DMF decreases when the temperature increases ([8]), in such a manner that the Bjerrum length varies only slightly with the temperature. Therefore variation of the ionic dissociation can not explain the observed LCST behaviour of the TMA^+ -PAMPS. For low neutralization ratios with TMA^+ , the PAMPS solubility is a consequence of the good solvation of the remaining H^+ counterions. The LCST behaviour observed for 50% neutralization with TMA^+ can also be ascribed to the H^+ -PAMPS behaviour: for the acid-form PAMPS, a lower solubility is expected at high temperatures. The B mesomeric form of DMF is dominating at room temperature. When the temperature increases, the A form becomes predominant: the internal rotation of C-N bond in N, N-dimethylformamide is observed in ^1H NMR at 120°C ([9]). The solvation by the non polar A form of DMF is less efficient than with the mesomeric dipolar B form, decreasing the H^+ -PAMPS solubility at high temperatures. Above 75% neutralization ratios with TMA^+ , the H^+ content is too small and PAMPS is no more soluble in DMF due to the poor ionic dissociation of the TMA^+ counterions.

PAMPS-Water interaction in DMF. Bound water influence on PAMPS solubility.

Kept without any particular care, PAMPS absorbs an undesired amount of water from the atmosphere which may affect its properties. The polymer hydration may be fairly high: authors have found that 6 to 8 water molecules can be bound to the sulfonate group ([10]). We measured the water content of PAMPS using ^1H -NMR in deuterated DMF and Karl-Fisher techniques. ^1H -NMR spectra of PAMPS in d^7 -DMF are given in Figure 3. Different hydration states are presented (b, c and d). The broad peak at 7.9 ppm was assigned to the amide function. The chemical shift and the integration of this peak do not change with the polyelectrolyte hydration, suggesting that water does not interact with the amide group.

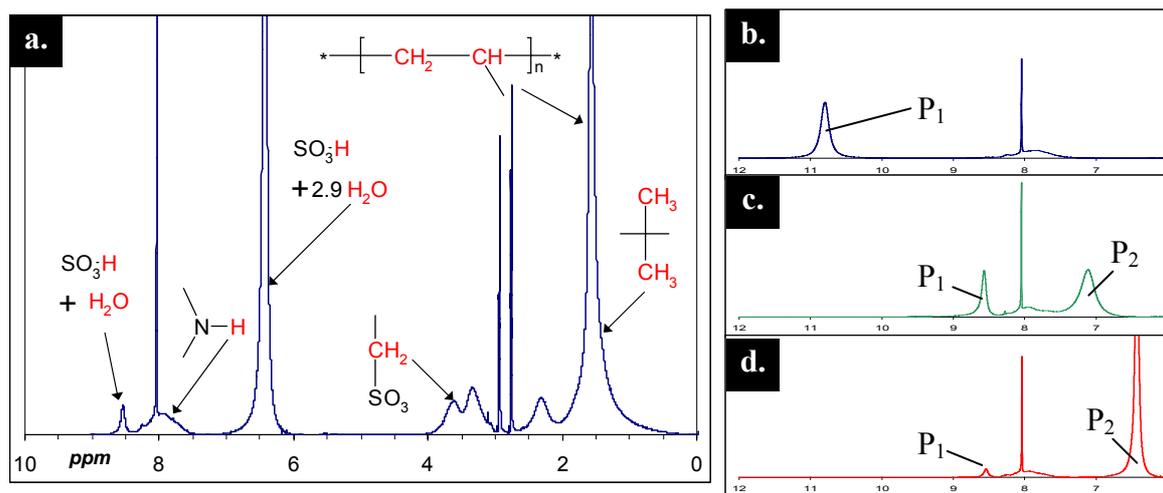


Figure 3: ^1H -NMR spectra of H^+ -form PAMPS in deuterated DMF. **a.** Full spectrum with assigned peaks. **(b, c, d)** Close-up of the full spectrum for chemical shifts between 6 and 12 ppm and for different hydration states of PAMPS: **b.** 0.5 water molecule per AMPS monomer, **c.** 1.8 water molecules per AMPS monomer, **d.** 2.9 water molecules per AMPS monomer.

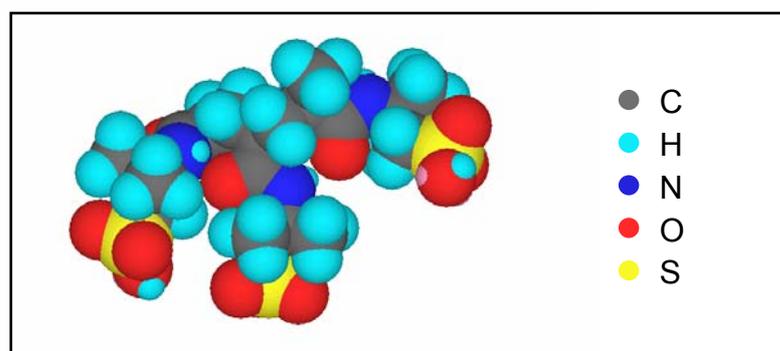


Figure 4: Schematic representation of a trimer of AMPS.

This observation may be explained by the steric hindrance due to the isopropyl group (as seen on the trimer representation on Figure 4). The peaks labelled P_1 and P_2 were assigned to two different kinds of sulfonate groups interacting with varying amounts of water. The P_1 peak was attributed to the proton exchange between the sulfonic acid proton and the protons from one water molecule maximum. The chemical shift of P_1 increased continuously from 8.5 to 11 ppm for decreasing water contents varying between 1 and 0.5 $\text{H}_2\text{O} / \text{SO}_3\text{H}$. When the exchange involved more than one water molecule, a second peak (labelled P_2) appeared up to a maximum chemical shift of 8 ppm. The chemical shift decreased with increasing water content. This may be rationalized by the existence of a second layer of hydration (Figure 5b),

corresponding to water molecules linked by hydrogen bond to the water molecule strongly linked to the sulfonate (Figure 5a).

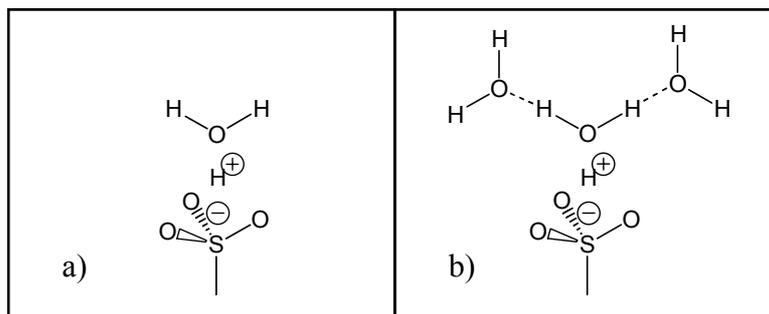


Figure 5: Hydration of the sulfonate groups with different amounts of water results in the formation of two species that can be simultaneously observed on $^1\text{H-NMR}$ spectra: a) Sulfonate group corresponding to the P_1 peak on the $^1\text{H-NMR}$ spectra. b) Sulfonate group corresponding to the P_2 peak on the $^1\text{H-NMR}$ spectra.

A conformational change may be necessary to accommodate more than one water molecule, a slow exchange explaining that two sulfonate peaks can be observed simultaneously.

To investigate the influence of water on the polyelectrolyte solubility, cloud point measurements were performed on solutions containing H^+ -form PAMPS hydrated with about 2 water molecules per monomer. We found that the polyelectrolyte solutions exhibited a LCST behaviour in DMF. The cloud point temperature, measured at 126°C during the first heating, decreased on successive heating ramps and is highly dependent on the thermal history of the solution, so that no reproducibility could be obtained.

In order to understand the role of water in this behaviour, the heating ramp was followed using $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. Samples were taken from a 10% by weight solution of H^+ -PAMPS in deuterated DMF at different steps of the heating process. A sample was first taken at room temperature before heating. The solution was then heated up to 100°C and cooled down before sampling. It was finally heated at 140°C , i.e. above the cloud point, cooled down and the last sample was taken from a homogeneous solution at room temperature. Close-ups of the $^1\text{H-NMR}$ spectra are given in Figure 6. The P_1 and P_2 peaks previously described are also observed here. Overall integration showed that the water content of the solution decreased during the heating ramp. Except for this apparent dehydration of the solution, the $^1\text{H-NMR}$ spectra were identical.

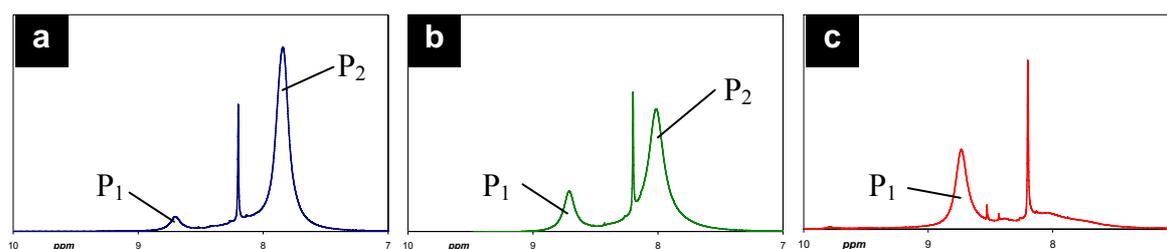


Figure 6: ^1H -NMR spectra of the PAMPS phase diagram study in d^7 -DMF. **a-** at room T (2 water molecules per monomer). **b-** at 100°C (1.7 water molecules per monomer). **c-** at 140°C (0.9 water molecule per monomer).

Since we already demonstrated that the dry polyelectrolyte in H^+ -form was completely soluble in DMF, this observation provides no explanation for the lowering of the LCST. No further information may be drawn from the ^1H -NMR spectra. However a yellowing of the solution and an amine odour appeared systematically upon heating. These observations may be attributed to DMF degradation in the presence of water (Figure 7). DMF is relatively stable in presence of water even at high temperatures, but the acid PAMPS probably accelerates the hydrolysis reaction. Hence the observed dehydration may be associated to DMF degradation to form dimethylamine. This basic chemical may partially neutralize the polyelectrolyte.

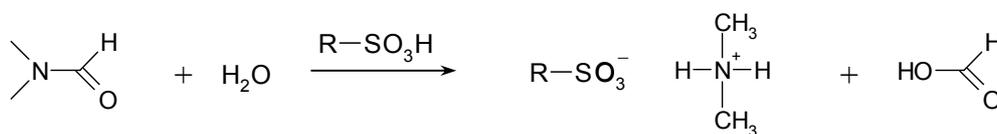


Figure 7: DMF degradation in the presence of water.

According to the ^1H -NMR spectra, the polyelectrolyte lost one water molecule per monomer upon heating to 140°C . One dimethylamine molecule per monomer might have been produced and potentially neutralized the sulfonate groups. Dimethylammonium is a small counterion which might not be dissociated and the obtained polyelectrolyte displayed chemical characteristics similar to the TMA^+ -form PAMPS. The decrease in solubility was not attributed to different hydration states. We believe that it is related to solvent degradation leading to partial neutralization of the polyelectrolyte.

Regarding these last results, a drying and storage method was systematically applied for the polyelectrolyte. This method was described in the experimental section. The hydration state of the PAMPS was regularly controlled: it reached 0.5 water molecule per monomer after 4 days and did not decrease below that level of hydration.

CONCLUSION

In this work, we have studied the influence of organic counterions on the solubility of a polyelectrolyte in DMF. We demonstrated the importance of water hydration control of the polyelectrolyte in order to obtain reliable results. This study also enabled the identification of PAMPS-water interactions in DMF solutions. It showed up that the amide function is not involved in proton exchange with water due to steric hindrance and that conformational changes are needed to accommodate different amounts of water within the sulfonate group environment.

We also showed that the dry H^+ -form PAMPS was always soluble in DMF thanks to a good proton solvation which favoured ionic dissociation. The neutralized form solubility seemed to be provided mostly by ionic dissociation which appeared to be poor for the TMA^+ counterions but efficient in the case of the TBA^+ . The differences in ionic dissociation within these solutions were ascribed to different counterion / solvent affinities. The dielectric constant and the Bjerrum length did not provide satisfactory explanations of the observed solubility behaviour and the importance of counterion solvation is underlined.

Acknowledgements

The authors would like to thank P. Gareil (LECA, ENSCP) for facilitating Karl-Fisher measurements and Y. François for his help. We also would like to thank I. Iliopoulos for fruitful discussions.

REFERENCES

- [1] A. Yu. Grosberg, A. R. Khokhlov, *Statistical Physics of Macromolecules*, AIP Press, New York, 1994
- [2] C. M. Gibon, PhD Thesis, « Membrane composite polymère fluoré / polyélectrolyte pour pile à combustible : relations structure – propriétés. », 2006
- [3] S. Bhargava, S. L. Cooper, *Macromolecules*, 1998, 31, 508-514
- [4] C. Gibon, PhD Thesis, « Membrane composite polymère fluoré / polyélectrolyte pour pile à combustible : relations structure / propriétés. », 2006
- [5] Evans pKa table, D. H. Ripin, D. A. Evans, Harvard University
- [6] C. Soulié, P. Bassoul, F. Tournilhac, *ChemPhysChem*, 2002, 3, 1024-1030
- [7] J. Faeder, B. M. Ladanyi, *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104, 1033-1046
- [8] *Polymer Handbook*, 4th Edition, Wiley Interscience, Brandrup, Immergut, Grulke Editors
- [9] M. Rabinovitz, A. Pines, *Journal of the American Chemical Society*, 1969, 91, 1585-1589
- [10] L. E. Karlsson, B. Wesslen, P. Jannasch, *Electrochimica Acta*, 2002, 47, 3269-3275

Article 2

PAMPS / KYNAR[®]-PVDF BLENDS IN SOLUTION: A MISCIBILITY STUDY.

C. M. Gibon, S. Norvez, J.T. Goldbach, P. M. Piccione, L. Leibler

INTRODUCTION

Polymer blending is a way commonly used to create materials with unique properties not obtainable for any single material. If the morphology of the blend is tailored, the material obtained may present enhanced properties compared to the original polymers. Furthermore this method is cost-effective. For these reasons, polymer blending is seen as a promising approach in the field of new membrane development for fuel cell applications. Many blend systems have already been tested ([11]-[19]). These systems typically aim to combine the ionic conductivity property of an ionomer or a polyelectrolyte with the mechanical properties of a neutral polymer. To obtain an effective combination of the component polymer properties, however, large-scale phase separation has to be prevented. The knowledge of the phase diagram of the blend and of the parameters determining the phase separation is then of high importance.

Preparation of polymer blends is most commonly accomplished by mechanical mixing or dissolution in a co-solvent followed by film casting. Systems involving ionomers or polyelectrolytes often exhibit poor melt-processability. Therefore mechanical blending is not always possible and the solvent route is used as a good alternative. The solvent and the casting temperature may then have a strong influence on the phase diagram of the blend.

Both theoretical ([20]) and experimental studies ([21], [22]) have been carried out on the phase diagram of such systems. The influence of various parameters such as the charge density, the molecular weight or the presence of additional salt has been investigated. Comparatively few of these studies ([19]) are performed in organic solvent. Polyelectrolyte systems are mostly studied in aqueous solutions. The main conclusion that is recurrent in these studies is that ionic dissociation is responsible for a significant increase of the miscibility domain of the ternary system.

Here we present the phase diagram study of the ternary system consisting of poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PAMPS) and Kynar[®]-PVDF in DMF. The

solubility behaviour of the polyelectrolyte in DMF has previously been examined ([23]). The PAMPS solubility was explained in terms of ionic solvation and dissociation in the case of the H^+ -form polyelectrolyte. For PAMPS neutralized with organic counterions, ionic dissociation was efficient for large counterions such as tetrabutylammonium (TBA^+) which assured polyelectrolyte solubility. Small organic counterions such as tetramethylammonium (TMA^+) displayed, however, reduced ionic dissociation resulting in a poor polyelectrolyte solubility. The study presented in this article will as well examine the influence of the nature of the counterions on the ternary phase diagram. Because of the poor TMA^+ -form PAMPS solubility in DMF, the ternary system involving TMA^+ counterions will not be studied. We will compare the solubility behaviour of two types of systems involving two different counterions (H^+ and TBA^+). The morphology of the blends after solvent evaporation was also observed as a function of the casting temperature.

EXPERIMENTAL

Materials.

Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PAMPS) was purchased in aqueous solution from Acros Organics. The molecular weight of the commercial polymer was measured to be 2.10^6 g.mol⁻¹ with a polydispersity of 4 (GPC in 0.5M aq LiNO₃, [23]). Tetrabutylammonium (TBA^+) hydroxide and anhydrous dimethylformamide (DMF) used for the preparation of the solutions were purchased from this same source. The Kynar[®] - poly(vinylidene difluoride) provided by ARKEMA is a copolymer containing 10% by weight of hexafluoropropylene (Kynar[®] 2801, Mw = 475 000g.mol⁻¹, Ip = 3, mp = 140-145°C).

PAMPS neutralization.

The PAMPS was prepared as described in a previous publication ([23]). The water content of the polyelectrolyte was demonstrated to be critical for the control of the polyelectrolyte solubility. Hence extensive care was taken for the polyelectrolyte drying and storage according to the procedure outlined in [23].

Different neutralization ratios were prepared. The neutralization ratio is given as a percentage and corresponds to the molar ratio between the number of TBA^+ counterions and the total number of sulfonate groups.

Cloud point measurements.

Cloud point measurements were performed on the ternary system composed of the solution of the two polymers (Kynar[®] and PAMPS) in DMF. The solutions for the phase diagram determination were prepared by dissolving the polymers in anhydrous DMF at the proper

weight concentrations and composition. The solutions, placed in sealed tubes, were stirred and heated in a temperature controlled oil bath.

Transmission Electron Microscopy (TEM).

Dry films of the Kynar[®] / PAMPS blends were obtained by solvent casting at 70 or 170°C. The blend morphologies were observed using a CEM902 Zeiss transmission electron microscope with an accelerating voltage of 80kV. Prior to observation, the films were cut at -80°C using an ultracryomicrotome (Leica Ultracut UCT).

RESULTS

Two systems were investigated depending on the type of counterion (H^+ or TBA^+). For both systems, the molar composition of the blend was kept constant and equal to 85% of Kynar[®] and 15% of PAMPS. This molar composition corresponds to a weight composition of 65/35 (Kynar[®]/PAMPS) for the H^+ -form polyelectrolyte. The polymer concentration in DMF was varied from 5 to 35% by weight. At higher concentrations, the viscosities were too high to prepare homogeneous blends.

The results obtained for the blend with the H^+ -form PAMPS are presented in Figure 1.

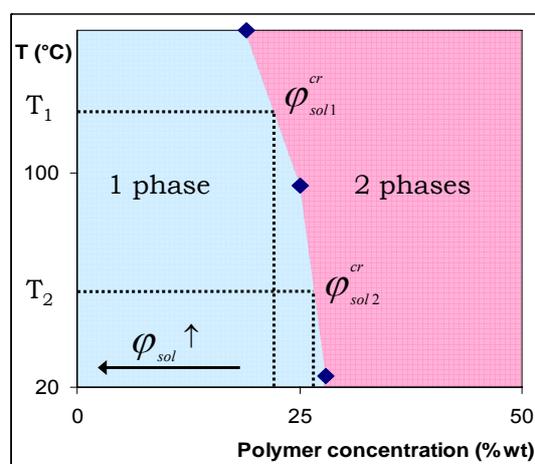


Figure 1: Phase diagram of the ternary system (Kynar[®] / H^+ -form PAMPS in DMF).

Phase separation occurred upon increasing the polymer concentration in DMF beyond a critical value. At a given polymer concentration, a phase separation appeared upon heating. These observations will be discussed in the last part of this article.

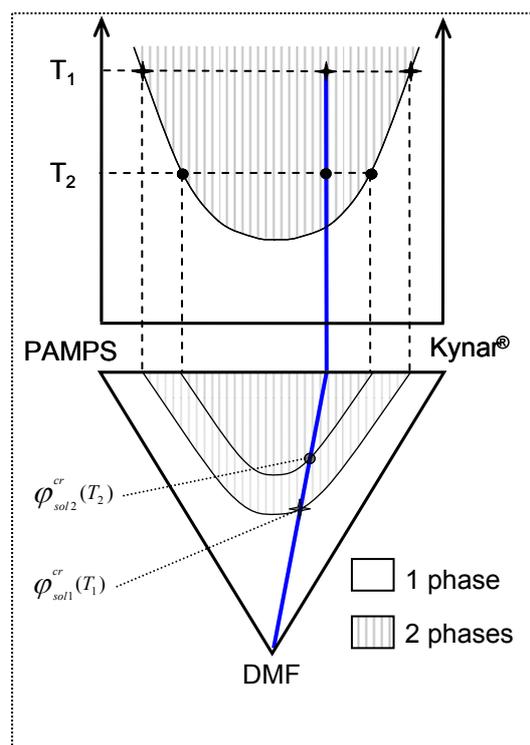


Figure 2: Schematic representation of the phase diagram of the Kynar[®] / PAMPS system in DMF displaying LCST behaviour.

Cloud point measurements were also performed on solutions containing the TBA⁺-neutralized PAMPS. Different neutralization ratios were tested. The blends exhibited the same behaviour as the one containing the H⁺-form polyelectrolyte: phase separation occurred upon heating and with increasing polymer concentrations. This phase separation, however, was delayed by the use of TBA⁺ counterions. For instance, at a concentration of 25% by weight, the cloud point was measured 30°C higher when the polyelectrolyte was neutralized with only 5% of TBA⁺ counterions and no phase separation occurred for a neutralization ratio of 10%. Hence it seems that the presence of TBA⁺ counterions lowers the extent of the unfavourable interactions between the Kynar[®] and the polyelectrolyte.

Furthermore, the system in both cases (H⁺-form and 5%TBA⁺ form) exhibits a LCST behaviour. Figure 2 illustrates this observation. A schematic representation of a ternary phase diagram is drawn. Two binodal curves corresponding to two different temperatures are drawn on the ternary phase diagram. From the experiments detailed on Figure , we deduce that the critical volume fraction of the solvent ($\varphi_{sol}^{cr}(T)$) at the point of phase separation is higher

when $T_1 > T_2$. The resulting binary phase diagram in the PAMPS / Kynar[®] plane as a function of temperature is deduced and indicates a LCST behaviour of the binary system.

The phase diagrams of blends involving higher neutralization ratios with TBA⁺ could not be constructed because the observation of phase separations would have required us to reach higher polymer concentrations. The viscosities of the corresponding solutions were too high to enable the preparation of homogeneous solutions. Nevertheless films of blends containing a polyelectrolyte neutralized with 50% of TBA⁺ counterions were prepared by solvent casting at two different temperatures (70°C and 170°C). Transmission Electron Microscopy (Figure 3) shows that the blend cast at 70°C is completely homogeneous whereas the one cast at 170°C displays some phase separation. Hence the blend containing a PAMPS neutralized with 50%TBA⁺ counterions exhibits also a LCST behaviour.

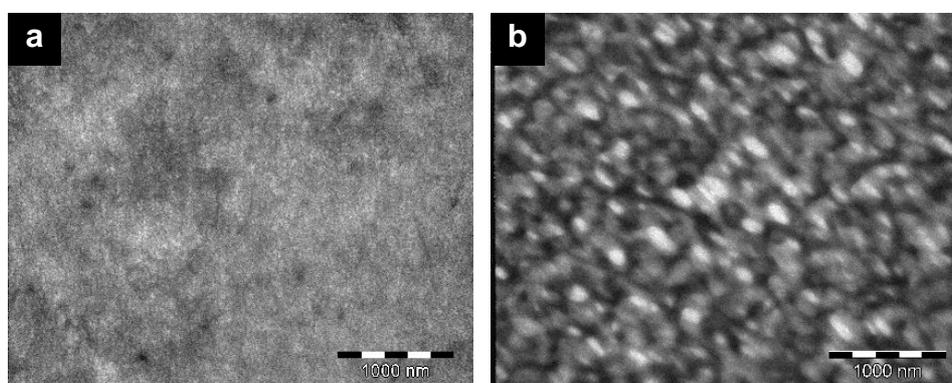


Figure 3: TEM micrographs of dry blends of Kynar[®] and PAMPS neutralized with 50% of TBA counterions. a. Casting temperature = 70°C. b. Casting temperature = 170°C.

DISCUSSION

Regarding the results presented in this article, two main conclusions can be drawn. First, the blend solubility in DMF is improved when the TBA⁺ neutralization ratio increases. Even with a polyelectrolyte neutralized with only 5% of TBA⁺ counterions, the solubility improvement is efficient. Second, for the investigated neutralization ratios (from 0 to 50% of TBA⁺), the system exhibits a LCST behaviour. These results were understood in terms of both ionic dissociation and polymer-polymer interaction.

Two contributions will have a strong influence on the blend solubility in DMF. The polymer – polymer interactions have a positive contribution to the free energy of the blend in solution. This contribution is unfavourable for polymer blending: the polymers strongly repel each other, leading to phase separation. In the presence of a good solvent, these interactions are effectively diluted. The intensity of this unfavourable contribution is then lowered. The

second determining contribution is related to the presence of dissociated counterions within the solution ([20]). The counterions move freely in the solution owing to their high translational entropy. The polyelectrolyte chains then have to occupy the whole solution volume to maintain the condition of electroneutrality. The presence of the free counterions enhances highly the polyelectrolyte solubility.

When the polymer concentration increases in the solution, in particular during solvent casting, both contributions above become less favourable for the system miscibility. The interaction dilution is less efficient and the counterion dissociation decreases. These two effects explain why phase separation is observed within the solution when increasing the polymer concentration.

PAMPS retains a strong acidic character in DMF thanks to a good proton solvation ([23]). The ionic dissociation for the H^+ -form and the TBA^+ -form PAMPS is expected to be the same and the influence of the TBA^+ counterions on the ternary system miscibility can not be due to higher ionic dissociation. The role of the TBA^+ counterions is understood in terms of polymer–polymer interactions. For a partially TBA^+ neutralized PAMPS at a given polymer concentration in DMF, the counterions are partly condensed in ion pairs and partly dissociated as free ions in the solution. The ions involved in the ion pairs are of two sorts: H^+ and TBA^+ . When the neutralization ratio is increased, the TBA^+ fraction within the condensed counterions grows to the detriment of H^+ ions leading to the screening of the hydrophilic character of the polyelectrolyte. The enhancement of the PAMPS hydrophobicity will then strongly reduce the intensity of the interactions with the hydrophobic Kynar[®].

The ionic dissociation on polyelectrolyte chains is governed by the Bjerrum length given in equation (1).

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k_B \cdot T} \quad (1)$$

where e is the charge of the electron, ϵ_0 is the void permittivity and ϵ_r is the solvent dielectric constant, k_B is the Boltzmann constant and T is the temperature.

In the case of DMF, this length does not vary significantly with the temperature because the dielectric constant of DMF decreases when the temperature increases ([24]). At 20°C and 80°C, temperatures for which the dielectric constant of DMF can be calculated, l_B was found equal respectively to 15 and 16 Å. The Bjerrum length will therefore not act as a determining factor, although other parameters may have an influence on ionic dissociation.

The LCST occurrence for the systems containing the H⁺-form PAMPS is understood as a decrease in the solvation efficiency of the PAMPS in DMF. Study of PAMPS solubility in DMF ([23]) showed that H⁺ solvation and dissociation were responsible for the high PAMPS solubility in DMF. The solvation efficiency, however, decreases with increasing temperatures leading to a lower PAMPS solubility in DMF. The PAMPS solvation occurs between the hard acid proton and the hard basic mesomeric form of DMF (form B on Figure 4). The B mesomeric form of DMF is preponderant at low temperatures (T < 120°C, [25]). When it becomes minor, at higher temperatures, H⁺ solvation is unfavoured. Then the PAMPS – DMF affinity lowers, the polymer-polymer interaction dilution becomes less efficient and phase separation occurs.

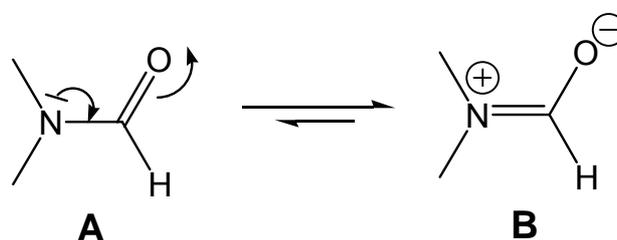


Figure 4: Equilibrium between the two mesomeric forms of DMF.

In the TBA⁺ containing systems, the LCST behaviour can be explained using the same argument. The proton solvation in DMF is less efficient at high temperatures leading to a lower dilution of the polymer - polymer interactions. Furthermore, the lower efficiency of the proton solvation will favour the proton condensation on the polyelectrolyte chain. To maintain the same amount of ionic dissociation, a higher proportion of TBA⁺ counterions will thus be dissociated. Subsequently a lower proportion of TBA⁺ counterions will be condensed and the hydrophobic character of the polyelectrolyte chain will decrease. These two effects (lower efficiency of the interaction dilution and higher intensity of the unfavourable interaction) give rise to a higher interaction contribution which is unfavourable for mixing. The phase separation is then favoured at high temperatures.

CONCLUSION

In this study, we investigated the influence of organic counterions on the solubility behaviour of a polyelectrolyte / Kynar[®] blend in a DMF solution. Two systems were studied, differing by the polyelectrolyte counterion: the first one contained the H⁺-form PAMPS and the second one a PAMPS neutralized with TBA⁺ counterions. It was shown that the presence of as little

as 5% of TBA⁺ counterions could improve the Kynar[®] / PAMPS miscibility. Both systems exhibited a LCST behaviour. Observations of blend morphologies were also performed on films containing a polyelectrolyte neutralized with 50% of TBA⁺ counterions and cast at different temperatures. These observations were in agreement with the LCST behaviour observed in solution. The temperature influence on the phase diagram of H⁺-form system was interpreted as a decrease in the polyelectrolyte solvation by the DMF giving rise to higher polymer-polymer interactions. The miscibility improvement provided by the use of the TBA⁺ counterion as well as the LCST behaviour of the TBA⁺ systems could also be explained in terms of ionic dissociation and polymer-polymer interaction.

For the final use as a fuel cell membrane, the large-scale phase separation of the blend has to be prevented. Regarding the results presented in this study, it appears that tetrabutylammonium counterions are a key component to procedure homogeneous blends. The casting temperature is also a determining parameter and the use of casting temperatures below the LCST is recommended to favour the miscibility of the blend.

Acknowledgements

The authors would like to thank P. Gareil (LECA, ENSCP) for facilitating Karl-Fisher measurements and Y. François for his help. We also would like to thank I. Iliopoulos for fruitful discussions.

REFERENCES

- [11] J. A. Kerres, *Fuel Cells*, 2005, 5, 230-247
- [12] C. Manea, M. Mulder, *Journal of Membrane Science*, 2002, 206, 443-453
- [13] J. Kyu, J-C. Yang, *Macromolecules*, 1990, 23, 176-182
- [14] K-Y. Cho, J-Y. Eom, H-Y. Jung, N-S. Choi, Y. M. Lee, J-K. Park, J-H. Choi, K-W. Park, Y-E, Sung, *Electrochimica Acta*, 2004, 50, 583-588
- [15] S. Xue, G. Yin, *Polymer*, 2006, 47, 5044-5049
- [16] A. Mokrini, M. A. Huneault, *Journal of Power Sources*, 2006, 154, 51-58
- [17] N. Chen, L. Hong, *Polymer*, 2004, 45, 2403-2411
- [18] J. Quiao, T. Hamaya, T. Okada, *Polymer*, 2005, 46, 10809-10816
- [19] S. Swier, M. T. Shaw, R. A. Weiss, *Journal of Membrane Science*, 2006, 270, 22-31
- [20] A. R. Khokhlov, I. A. Nyrkova, *Macromolecules*, 1992, 25, 1493-1502
- [21] M. B. Perrau, I. Iliopoulos, R. Audebert, *Polymer*, 1989, 30, 2112-2117
- [22] L. Piculell, I. Iliopoulos, P. Linse, S. Nilsson, T. Turquois, C. Viebke, W. Zhang, "Gums and Stabilisers for the Food Industry 7", 1994, G. O. Philips, P. A. Williams, D. J. Wedlock Editors, Oxford University Press, Oxford, pp309-322
- [23] C. M. Gibon, PhD Thesis, « Membrane composite polymère fluoré / polyélectrolyte pour pile à combustible : relations structure – propriétés. », 2006
- [24] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 76th Edition, David R. Lide Editor
- [25] M. Rabinovitz, A. Pines, *Journal of the American Chemical Society*, 1969, 91, 1585-1589

Chapitre IV

Morphologies des mélanges et cristallinité du Kynar[®].

L'étude précédente des diagrammes de phase en solution a montré que la séparation de phase était retardée lorsqu'un contre-ion de type TBA⁺ était utilisé pour le PAMPS. Un comportement de type LCST a également été mis en évidence.

Le sujet du chapitre présenté ici est l'étude de la structuration des mélanges obtenus après évaporation du solvant. Les morphologies des mélanges sont caractérisées à l'aide de différentes méthodes de microscopie. L'analyse calorimétrique permet de mettre en évidence des caractéristiques des phases amorphes et cristallines. Finalement la diffraction des rayons X aux grands angles et aux petits angles apportent des informations sur la cristallinité du Kynar[®] mais aussi sur la miscibilité des mélanges.

Comme dans l'étude précédente, l'influence de la nature du contre-ion du polyélectrolyte est étudiée. Nous montrons également que la température d'évaporation du solvant constitue un autre paramètre déterminant pour la morphologie des mélanges.

L'étude est présentée sous forme de deux articles. Le premier est centré sur les caractérisations morphologiques des membranes (Article 3). Le second s'intéresse plus particulièrement à la cristallinité du Kynar[®] (Article 4).

Nous présentons ci-dessous un résumé des résultats obtenus et détaillés dans les deux articles qui suivent. Le rôle des deux paramètres étudiés (la nature du contre-ion et la température d'évaporation du solvant) est explicité séparément.

Les mélanges étudiés ont tous la même composition molaire : 85% de Kynar[®], 15% de PAMPS. Mais différents taux de neutralisation ont été utilisés. Le taux de neutralisation est défini comme le rapport entre la quantité d'ions TBA⁺ et la quantité de groupements

sulfonates. La composition massique des mélanges va varier avec le taux de neutralisation. Elle est donnée en annexe. Enfin, deux températures d'évaporation de solvant ont été utilisées (70 et 170°C). A 170°C, l'évaporation a lieu au-dessus de la température de fusion du Kynar®. La cristallisation a donc lieu lors du refroidissement rapide à température ambiante après l'évaporation complète du solvant. Lors des évaporations réalisées à 70°C, la cristallisation du Kynar® peut avoir lieu en solution.

La notation utilisée pour désigner les différentes membranes est donnée ci-dessous :

- **Ky-Tc** désigne un film de Kynar® pur évaporé à la température Tc.
- **H-Tc** désigne un mélange contenant un PAMPS sous forme acide évaporé à Tc.
- **xTBA-Tc** désigne un mélange contenant un PAMPS neutralisé avec x% de contre-ions TBA⁺ et évaporé à Tc.

Influence du contre-ion sur la morphologie du mélange et sur la cristallinité du Kynar®.

Les observations des morphologies réalisées en microscopie électronique à transmission (MET) sont données en Figure IV.1 pour les mélanges évaporés à 170°C.

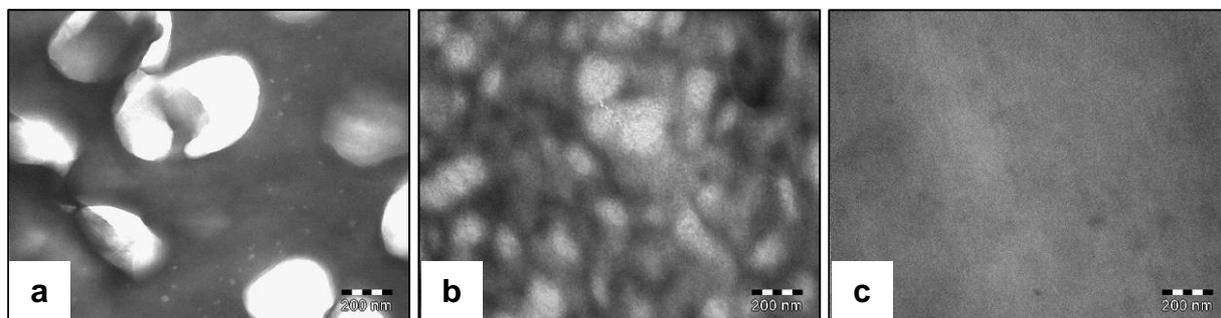


Figure IV.1 : Clichés de MET obtenus pour les mélanges a- H-170, b- 50TBA-170 et c- 100TBA-170.

Une macro-séparation de phase est observée pour les mélange H-170 et 50TBA-170. Cependant la taille de la séparation de phase est plus grande pour le mélange sous forme H⁺ (de 500 nm à 1 µm pour H-170 et de l'ordre de 200 nm pour 50TBA-170). Le mélange 100TBA-170 paraît complètement homogène.

L'analyse calorimétrique de ces membranes met en évidence l'existence d'une transition vitreuse pour le mélange 100TBA-170. Cette transition vitreuse est intermédiaire

entre celles des deux constituants du mélange et est donc caractéristique du mélange miscible. La même T_g est mesurée pour le film 50TBA-170. Ce résultat met en évidence une miscibilité partielle pour cet échantillon. Ainsi plus le taux de neutralisation du PAMPS avec le TBA^+ augmente, plus la compatibilité du système est améliorée. Pour le mélange H-70, la transition vitreuse du Kynar® peut être mesurée. Le Kynar® est donc pur dans sa phase et l'analyse confirme donc l'incompatibilité du système Kynar® / PAMPS sous forme H^+ .

L'analyse calorimétrique met également en évidence, pour les systèmes sous forme TBA^+ , une diminution de la température de fusion du Kynar® lorsque le taux de neutralisation augmente. Ce résultat est caractéristique des systèmes thermodynamiquement miscibles et constitue donc une deuxième preuve de la miscibilité du mélange Kynar® / PAMPS TBA^+ .

Les mesures de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) montrent que les mélanges présentant une miscibilité même partielle cristallisent dans la phase β tandis que le Kynar® pur et les mélanges incompatibles (Ky-170 et H-170) cristallisent sous forme α .

Des mesures de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) ont également été effectuées. Elles permettent de mesurer la longue période du Kynar® correspondant à la période constituée d'une lamelle cristalline et d'une lamelle amorphe. Pour le Kynar® pur, cette longue période est mesurée à 80 Å. De plus, elle paraît sensiblement identique dans tous les mélanges évaporés à 170°C et est également mesurée à 80 Å environ.

Les spectres SAXS des mélanges présentent tous deux contributions. La première apparaît aux plus grandes valeurs de q ($q > 0,7 \text{ \AA}^{-1}$) et est attribuable à la diffraction sur les interfaces entre lamelles amorphes et lamelles cristallines. La mesure de l'invariant correspondant à ce signal permet le calcul de la densité de la phase contenue dans les lamelles amorphes. La présence de PAMPS dans la phase amorphe du Kynar® est alors mise en évidence pour les mélanges TBA^+ . Par ailleurs, la séparation de phase observée en MET pour les mélanges H-170 et 50TBA-170 est également visible sur les spectres SAXS et correspond à la deuxième contribution observée aux petits angles ($q < 0,02 \text{ \AA}^{-1}$). Cette diffusion est également observée avec une faible intensité pour le mélange 100TBA-170 et montre donc que ce mélange n'est pas parfaitement homogène. Des hétérogénéités de l'ordre de 90 nm non visibles en MET sont donc détectées en SAXS.

Influence de la température d'évaporation sur la morphologie du mélange et la cristallinité du Kynar®.

Les morphologies des membranes évaporées à 70°C sont données en Figure IV.2.

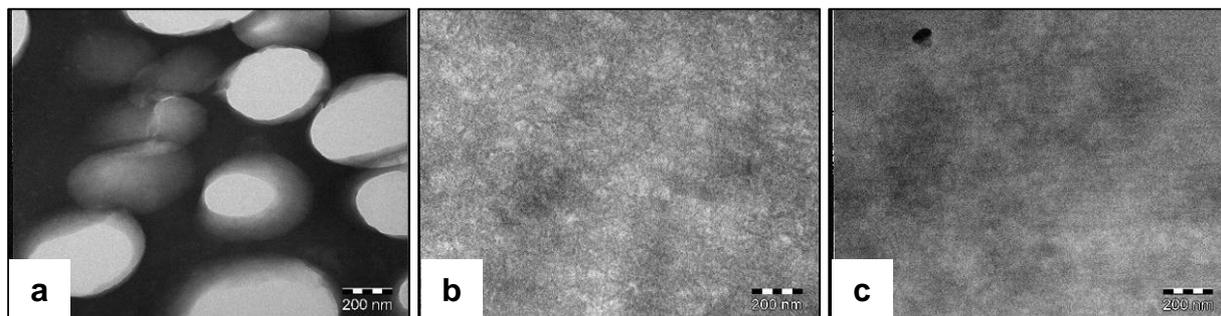


Figure IV.2 : Clichés de MET obtenus pour les mélanges a- H-70, b- 50TBA-70 et c- 100TBA-70.

La membrane H-70 est complètement macro-séparée. La morphologie obtenue est la même que celle observée pour la membrane équivalente évaporée à 170°C. De même, la morphologie obtenue pour la membrane 100TBA-70 est identique à celle observée pour 100TBA-170. Par contre la membrane 50TBA-70 est homogène alors que la membrane équivalente évaporée à 170°C présente une séparation de phase à une échelle de 200 nm.

Les mesures réalisées en analyse calorimétrique n'établissent pas de différences entre les membranes évaporées à différentes températures. La même transition vitreuse est mesurée pour les mélanges miscibles (50TBA-70 et 100TBA-70). La valeur de cette T_g est identique à celle mesurée pour les membranes TBA⁺ évaporées à 170°C. De plus on mesure également une diminution de la température de fusion du Kynar® pour les mélanges miscibles.

Les mesures de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) montrent également que les mélanges TBA⁺ évaporés à 70°C sont cristallisés en phase β . Le Kynar® pur évaporé à 70°C cristallise en phase α . Cependant, la membrane H-70 est cristallisée en phase β alors que la membrane équivalente évaporée à 170°C est cristallisée comme le Kynar® pur, en phase α . Ce résultat montre que la cristallisation du Kynar® dans le film H-70 a lieu en présence du polyélectrolyte. La séparation de phase et la cristallisation ont donc lieu simultanément.

Les mesures réalisées en diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) montrent que la longue période du Kynar® ne dépend pas des conditions d'évaporation du film. La même longue période est mesurée pour les deux films Ky-70 et Ky-170. Par contre le signal

obtenu pour les membranes TBA⁺ est complètement différent pour les membranes évaporées à 70°C. Une seule contribution à la diffraction est mesurée. Cette contribution est attribuée à la diffraction sur les interfaces entre lamelles amorphes et cristallines. La longue période mesurée pour ces mélanges (50TBA-70 et 100TBA-70) est de 200 Å. Les lamelles amorphes du Kynar[®] sont donc fortement gonflées par la présence du polyélectrolyte. Ce résultat est confirmé par la mesure de l'invariant de ces spectres pour lesquels une densité électronique faible de l'amorphe met en évidence la miscibilité du PAMPS dans la phase amorphe du Kynar[®]. De plus, pour ces films, aucune hétérogénéité donnant lieu à l'apparition d'un signal de diffraction n'est mesurée : ces films sont complètement homogènes. Dans ce cas, la cristallisation du Kynar[®] intervient avant l'évaporation complète du solvant au sein d'un mélange parfaitement miscible.

Conclusion.

L'étude réalisée sur les mélanges évaporés à 170°C ou à 70°C a permis de mesurer les caractéristiques d'un système miscible thermodynamiquement (mesure d'une T_g, d'une diminution de la température de fusion du Kynar[®] et de la présence de PAMPS dans les lamelles amorphes de la phase cristalline du Kynar[®]). Cependant, pour le mélange 50TBA-170, cette miscibilité est partielle : une séparation de phase est en effet observée en MET et en SAXS. De plus, la présence d'hétérogénéités est mise en évidence pour le mélange 100TBA-170. Au contraire, les mélanges évaporés à 70°C apparaissent complètement miscibles. L'étude réalisée ici montre donc que l'utilisation du contre-ion TBA⁺ permet d'obtenir des mélanges miscibles. Le comportement de type LCST mesuré lors des études de diagrammes de phase de solution est ici confirmé par ces résultats. Enfin l'influence de la miscibilité du mélange sur la cristallinité du Kynar[®] est mise en évidence par les mesures de WAXS : la cristallisation en présence du polyélectrolyte dans la phase amorphe entraîne la formation de la phase β.

Lorsque la cristallisation du Kynar[®] a lieu après l'évaporation complète du solvant (mélanges évaporés à 170°C), elle se fait au sein d'un mélange dont la morphologie est déjà déterminée. Les caractéristiques de la cristallinité sont donc dépendantes de la morphologie du mélange. La présence de polyélectrolyte dans les lamelles amorphes est détectée mais les longues périodes mesurées n'apparaissent pas gonflées. Pour les mélanges évaporés à 70°C, la cristallisation du Kynar[®] est en compétition avec la séparation de phase. Dans le cas du mélange sous forme acide, les deux événements interviennent simultanément, ce qui entraîne

à la fois la formation de la phase cristalline β et la macro-séparation de phase du mélange. Dans le cas des mélanges TBA⁺, la cristallisation intervient dans un mélange complètement homogène et les lamelles amorphes sont fortement gonflées par la présence du PAMPS.

L'étude présentée ici permet donc de décrire le rôle de la cristallisation et de la séparation de phase lors de la formation de la membrane. Le rôle du contre-ion sur la miscibilité du mélange et le comportement de type LCST sont également mis en évidence.

Article 3

KYNAR®-PVDF / PAMPS MEMBRANES: COUNTERION AND TEMPERATURE EFFECTS ON BLEND MORPHOLOGY.

C. M. Gibon, S. Norvez, S. Tencé-Girault, J.T. Goldbach, L. Leibler

INTRODUCTION

Blending polymer is a widely used approach for obtaining materials with targeted properties. Each component of the blend can be chosen to fulfil different requirements. In the field of membrane development for fuel cell application, this approach is promising and already widely studied. Fuel cell membranes requirements are, most importantly, a high proton conductivity, high chemical and mechanical resistance and low water uptake. To devise such a material, increasing efforts are being devoted to the development of blended systems ([1]). The blendings mainly involve a proton-conductive polymer (typically an ionomer or a polyelectrolyte) with another polymer chosen to provide ideally high mechanical properties, low water uptake and good chemical stability. However all the membrane requirements can not often be fulfilled because synergetic property combination can only be obtained if the morphology of the blend is adequate. In particular combination of good mechanical properties and high proton conductivity will be optimized for continuous phases of both components, either miscible blends or co-continuous phase separated domains. However, only a few studies detail the morphological characteristics of the blends employed as fuel cell membranes.

When the blends display large scale phase separation, they often exhibit poor mechanical properties, extreme swelling in water and dissolution of the conductive polymer. Nanostructuration with block copolymers may be used to prevent these drawbacks. Hence a sulfonated poly(b-Styrene-b-Ethylene/Butylene-b-Styrene) has been developed ([2], [3]). Finally, miscible blends were also obtained ([4], [5]). In particular, blends of Nafion® and PVDF were proven to be miscible when tetrabutylammonium (TBA⁺) was used as a counterion of the ionomer.

Here we present the morphological study of a blend of a fluorinated copolymer (Kynar®-PVDF) with a polyelectrolyte (PAMPS: poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic

acid)). The blend is done in DMF solutions and films are obtained by solvent casting. The phase diagram study of the ternary system has already been detailed in a previous paper ([6]). The influence of the nature of the polyelectrolyte counterion as well as the thermal behaviour of the solutions were studied. Tetrabutylammonium counterions were proved to enhance the blend miscibility and a LCST behaviour was observed in solution. Here, we will focus on the characterization of the blend morphologies obtained after solvent casting. The influence of the counterion as well as the one of the casting temperature on the blend miscibility are investigated.

EXPERIMENTAL

Materials.

The Kynar[®] used is a copolymer of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) containing 10% by weight of hexafluoropropylene (HFP) (Kynar[®] 2801, $M_w = 475\,000$ g/mol, $I_p = 3$, $mp = 140$ - 145 °C). It was provided by ARKEMA. Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PAMPS) aqueous solution and tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) solution in water were obtained from Acros Organics. The fluorescent dye Ru(bipyridine)₃Cl₂ for confocal microscopy was synthesized ([5]).

Preparation of neutralized PAMPS.

The aqueous PAMPS solutions were first freeze-dried and the resulting powder was further dried under vacuum and in the presence of P₂O₅ for 3 days. The obtained PAMPS kept a controlled amount of bound water equal to 0.5 water molecule per sulfonate group. PAMPS was then held in reserve in a dessicator and its hydration did not change with time. The PAMPS neutralization with TBAOH was done by dilution of a known quantity of PAMPS in water followed by the addition of the desired amount of TBAOH solution. Hence different neutralization ratios were prepared (the neutralization ratio is given as a percentage and corresponds to the ratio between the amount of TBA⁺ counterions and the total amount of sulfonate groups). The obtained aqueous solution was finally freeze-dried and the powder was dried and kept using the same method as for the H⁺-form PAMPS.

Preparation of Kynar[®] / PAMPS blends.

The mixture of the two polymers was done in solution. Kynar[®] and PAMPS were dissolved in dimethylformamide (DMF) in the proper weight fractions at a total solid concentration of 15 % by weight. The molar composition of the studied blend was kept constant and equal to 85 / 15 (Kynar[®] / PAMPS). The corresponding weight composition varied with the neutralization ratio. For neutralization ratios of 0, 50, 75, 100 and 120% with TBA⁺, the

weight compositions in Kynar[®] are respectively 65, 54, 50, 46 and 43%. Films (~ 40 μm thick) were obtained by casting the solutions onto glass plates at two different temperatures. When complete DMF evaporation was achieved (after 45 min or 5 min at 70 °C or 170 °C respectively), the films were quenched to room temperature. They were then removed from the substrate by immersion in 18 MΩ water and dried under ambient atmosphere.

The nomenclature used for the membrane designation is: **Ky-Tc**, **H-Tc** and **xTBA-Tc**. “Tc” indicates the casting temperature, “Ky” refers to the pure Kynar[®] films (containing no polyelectrolyte), “H” designates the blends containing the acid-form PAMPS and the “xTBA” blends contain a polyelectrolyte neutralized with x % of TBA⁺ counterions.

Characterization of blend morphology.

Confocal microscopy.

For confocal microscopy, the films obtained were immersed in an aqueous solution containing the fluorescent dye for varying times (between 5 and 60 min depending on the time needed for diffusion). They were then rinsed two times in ultrapure water to remove excess ions. The films were finally dried and placed between a slide and a cover slip for the observation.

Other samples were prepared specifically for confocal microscopy by incorporating a small quantity (< 0.02 % by weight) of the fluorescent cation directly in the DMF solution before solvent casting. The solution was then coated on a cover glass and the solvent was evaporated at different temperatures during the time necessary for a complete evaporation: 50 °C (80 min), 100 °C (10 min) and 170 °C (5 min). These samples were observed directly through the cover glass on which they had been cast.

Confocal microscopy was performed using a Zeiss LSM510 inverted microscope equipped with an Argon laser (power 30 mW). The confocal microscope enables the observation of the fluorescence of a probe that is previously introduced within the system. Here, the fluorescent probe used is the [Ru(bipyridine)₃Cl₂] complexe. It was chosen because the dye is a cation able to stain specifically the polyelectrolyte by replacing part of its counterions. A small amount of this dye is sufficient to display fluorescence, hence it can be introduced as a counterion without disturbing the system. The sample irradiation was done using a dichroic mirror specific for the excitation wavelength at 458 nm. The collected wavelengths for image formation were selected above 530 nm using a high-band filter. The microscope configuration which is described here corresponds to the spectral characteristics of the Ru(bipyridine)₃²⁺ probe ([8]). An oil objective with a magnification of 63 and a numerical aperture of 1.4 was

used. The corresponding resolutions in the XY plane and in the Z axis were respectively 130 nm and 330 nm. As described below, two types of samples were observed using the confocal microscope. The first ones were stained by ion exchange in aqueous water. The others were stained previous to solvent casting by introducing the fluorescent dye in the casting solution.

Transmission Electron Microscopy.

The blend morphologies were also observed using a Zeiss CEM902 transmission electron microscope with an accelerating voltage of 80 kV. The films were thin-sectioned at -80°C using a ultracryomicrotome (Leica Ultracut UCT). The obtained transverse sections of the films had a thickness of about 70 nm and were directly transferred from the knife to the C-coated grid.

Swelling measurements.

The films were cut into rectangles of 4 cm (x) by 3 cm (y) and immersed in $18\text{ M}\Omega$ water during 2 hours at room temperature. The dimensions of the films were measured before (x_0 , y_0) and after immersion in water (x_s , y_s) and the dimensional swelling was deduced as follow:

$$S_x = \frac{x_s - x_0}{x_0} \times 100$$

$$S_y = \frac{y_s - y_0}{y_0} \times 100$$

The given swelling S is the arithmetic mean of these two measurements.

Thermal analysis.

The miscibility of the blend was also investigated by temperature-modulated differential scanning calorimetry (TMDSC). The measurements were performed in a TA instruments Q1000 equipment at a heating rate of $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and a temperature modulation of $\pm 0.32^{\circ}\text{C}$ every 60 s. To reduce water evaporation during the first heating ramp, the aluminum pans containing the blend samples were previously dried under vacuum in the presence of P_2O_5 during three days.

RESULTS AND DISCUSSION

The PAMPS used for the membrane formulation were carefully dried and stored over P_2O_5 and their hydration state was regularly controlled. Under the storage conditions used, the polyelectrolyte kept 0.5 water molecule per monomer. In the following, the "dry polyelectrolyte" designation will refer to a PAMPS containing 0.5 water molecule per monomer. The control of the polyelectrolyte hydration was necessary to have a precise knowledge of the PAMPS quantity that was weighed for either PAMPS neutralization or membrane formulation. Indeed, kept without any particular care, we measured that PAMPS could easily absorb up to 3 H_2O/SO_3H . For this hydration state, the quantity of polyelectrolyte would be overestimated by 26 % if the water content were neglected. Furthermore, it seems that the presence of water within the DMF solution favours the Kynar[®] degradation. This degradation is known to occur, in the presence of a base to produce conjugated and coloured compounds ([9], [10]). It appeared that the blends cast in the presence of water were slightly degraded and coloured whereas the blends containing the dry polyelectrolyte were colourless. An example of these films is given in Figure 1.

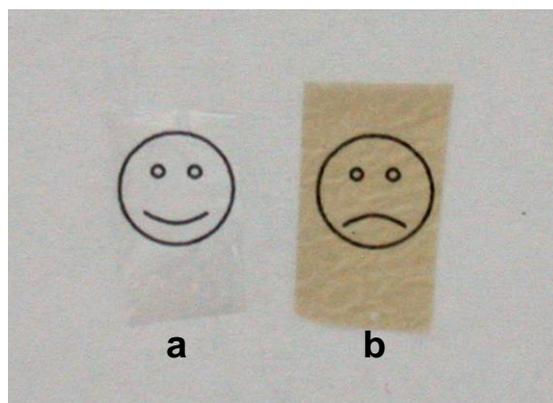


Figure 1: Picture of two 120TBA-170 films differing by the PAMPS hydration state before solvent casting. a- 0.5 H_2O/SO_3H . b- 2 H_2O/SO_3H .

Two films are shown. They both correspond to the 120TBA-170 film and they only differ by the hydration level of the PAMPS used for the formulation. When the dry polyelectrolyte is used, the film is colourless. With a PAMPS hydrated with about 2 H_2O/SO_3H , the obtained film is brown indicating the Kynar[®] degradation. Hence for the rest of the study, particular care was taken to assure that the polyelectrolytes used were dry and all the results presented were obtained using the dry polyelectrolyte.

Influence of counterion on blend miscibility.

Films containing a PAMPS neutralized with different amounts of TBA^+ counterions were cast at 170°C . Their macroscopic aspect is already clearly different. The 100TBA-170 film appears completely transparent, the 50TBA-170 blend looks translucent and the H-170 film is white and opaque. These observations are illustrated on Figure 2 where a picture of those three films is given. Hence, the morphology of the Kynar[®] / PAMPS blends was expected to differ highly with the TBA^+ neutralization ratio. The blend morphologies were investigated using different microscopy techniques.

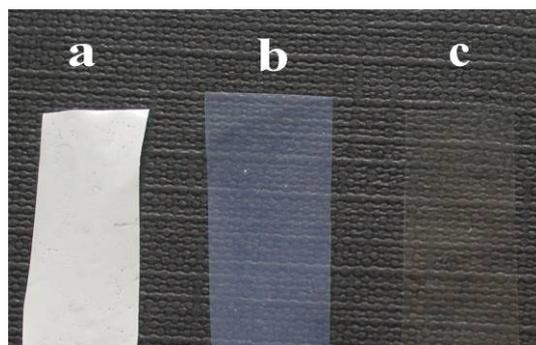


Figure 2: Picture of the a- H-170, b- 50TBA-170 and c-100TBA-170 films.

Confocal microscopy has found numerous applications in biology ([11]). This microscopy implies the use of fluorescent dyes. A wide variety of probes is available ([11], [12]). As for their use, they can be either simply dissolved within the studied system or attached specifically to the proteins or to the DNA chains ([13]). Hence specific polymer labelling is possible but needs supplementary steps. Here we present a simple way of specifically staining a polyelectrolyte by using a fluorescent counterion. The $\text{Ru}(\text{bipyridine})_3^{2+}$ complex has already been used for luminescence probe studies of Nafion membranes ([14]). But no study regarding the use of this cation for specific polyelectrolyte staining in confocal microscopy was to our knowledge published. The characteristics of the blends observed in confocal microscopy are detailed in the experimental section. Two parameters were varied: the counterion neutralization ratio and the temperature of the solvent casting. The films cast either at 70 or at 170°C were stained by ion exchange in aqueous solution and some of the images obtained are given in Figure 3. The white on the images corresponds to fluorescent areas containing the $\text{Ru}(\text{bipyridine})_3^{2+}$.

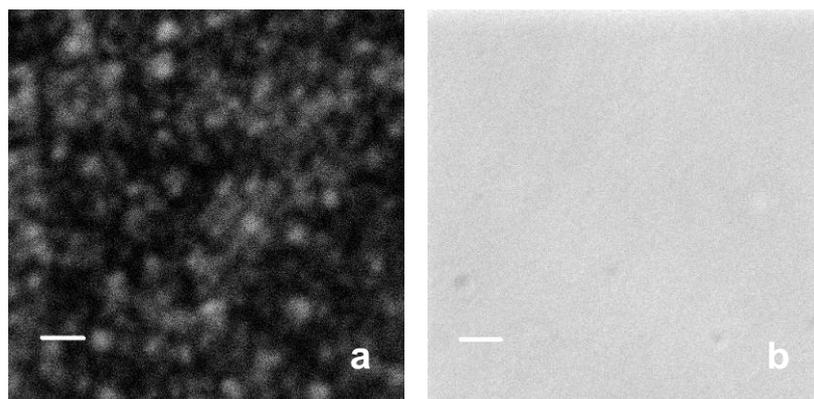


Figure 3: Confocal microscopy images of blends: a- H-170, b- 50TBA-170 (scale bar = 2 μm).

We observe that the blend containing the H^+ -form polyelectrolyte (H-170) displays large-scale phase separation with fluorescent PAMPS-rich domains. The observation of a macrophase separation was forecast since the films obtained from the blends containing the H^+ -form PAMPS were opaque. The obtainment of these images confirms though that the dye used seems to be efficient for specifically staining the polyelectrolyte. For the blends containing at least 50 % of TBA^+ counterions (50TBA-170 and 100TBA-170), no fluorescence contrast is observed: the blends appear uniformly fluorescent. At the scale of the observation, they look completely homogeneous. However, regarding the macroscopic aspect of the corresponding film (Figure 2), we were expecting some fluorescence contrast at least for the 50TBA-170 blend. Hence another staining technique was tested to improve the image quality.

Blends were prepared specifically for confocal microscopy observations. These samples were stained by introducing the fluorescent dye directly within the casting solution. It was introduced in trace amounts to assure that it would not disturb the blend behaviour. The images obtained for the observation of such samples are given in Figure 4.

Again we observe that the blend containing the H^+ -form PAMPS exhibits large scale phase separation: the observed morphology consists in fluorescent PAMPS globules dispersed in a Kynar[®] matrix. For the TBA^+ containing systems, two types of morphologies are observed. Phase-separated domains of PAMPS dispersed in Kynar[®] are observed for the 50TBA-170 blend. However the typical size of the phase separation is smaller in the presence of TBA^+ counterions than for the blend containing the H^+ -form PAMPS. This size is theoretically determined by the surface tension between phase-separated domains. Kinetics aspects such as the process conditions and the thermal history have yet a strong influence on the phase

separation. However, the H-170 and 50TBA-170 systems underwent the same process and have similar thermal characteristics. The finer dispersion in the case of the 50TBA-170 blend may thus be due to a higher compatibility. This result will be confirmed in the following. The observation performed on the blend containing 75 % of TBA⁺ counterions (75TBA-170 in Figure 4 c) shows a completely homogeneous morphology. Thus the Kynar[®] / TBA⁺-neutralized PAMPS system exhibits higher miscibility than the H⁺-form polyelectrolyte system and this miscibility increases with the neutralization ratio.

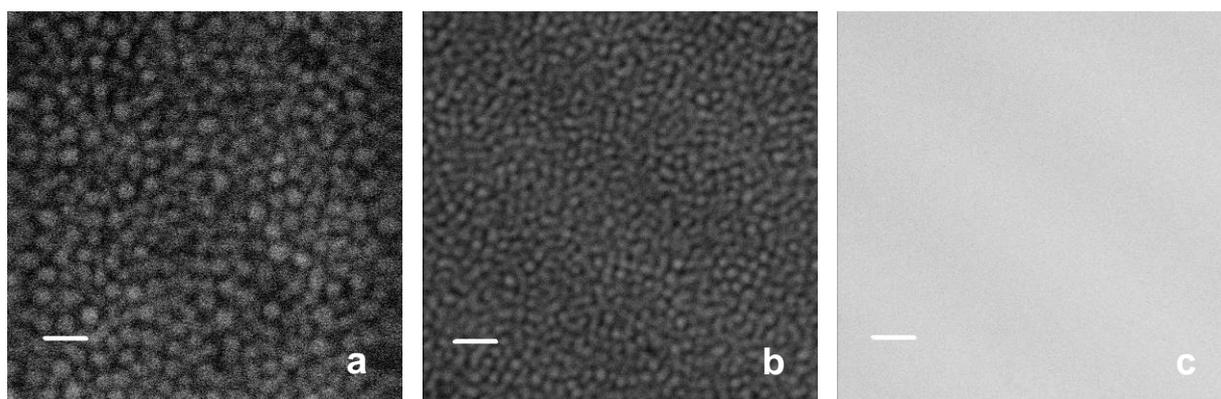


Figure 4: Morphology images of blends prepared specifically for confocal microscopy observations. a- H-170, b- 50TBA-170, c- 75TBA-170 (scale bar = 2 μm).

For this second series of experiments using the confocal microscope, the image quality was highly increased. This improvement is mainly due to the introduction of the fluorescent dye within the solution previous to solvent casting. The evaporation could thus be performed directly on the cover glass through which the observation was done. Hence no supplementary interface was introduced: the contact between the film and the glass was perfect. Furthermore, when the staining was achieved by ion exchange, the diffusion of the Ru complexe through the Kynar[®] matrix for phase-separated blends was necessary. Consequently some fluorescent dye might be trapped within the matrix, thus degrading the fluorescence contrast. For these reasons, we propose an improved protocol for further investigations using this staining technique. Indeed, we think that the observation method was optimal when the films were cast directly on the cover glasses, but the staining method can be improved. We suggest a previous labelling of the polyelectrolyte by ion exchange prior to solution blending.

Electron micrographs of the blends cast at 170 °C are given in Figure 5. For the observation in the TEM, no staining was used. The contrast is given by the high electronic density of the semi-crystalline Kynar[®]. All attempts to get better contrast using standard staining method failed. The H-170 film displays large scale phase separation: PAMPS globules with 500 nm to 1 μm in diameter are dispersed in a Kynar[®] matrix. The observation of the 100TBA-170 film corroborated the images obtained by confocal microscopy. Even with the higher TEM resolution, the blend looks completely homogeneous. This confirms the improvement of blend miscibility with the use of TBA⁺ counterions. This miscibility improvement was already observed in the phase diagram study of the ternary system involving the polymer blend in a DMF solution ([6]). The use of a small amount of TBA⁺ counterions was proved to delay significantly the phase separation in solution. For higher neutralization ratios (120TBA-170 film), the film is cast in the presence of an excess of (TBA⁺,OH⁻) ions. The morphology observed for this film is exactly the same than the one observed for 100TBA-170: the film is completely homogeneous. For an intermediate neutralization ratio (50TBA-170), phase separation occurs but the size of the phase-separated domains is smaller than in the case of the H-170 blend (about 200 nm in diameter). In addition, the domain border is fuzzy (Figure 5 b). The lack of sharp interface may be associated to the presence of a composition gradient across the interface. The image suggests the existence of an interphase which means that some interpenetration occurs between polymer chains. Partial miscibility of the blend is thus expected. TEM micrographs confirmed the gradual miscibility enhancement with increasing TBA⁺ neutralization ratios.

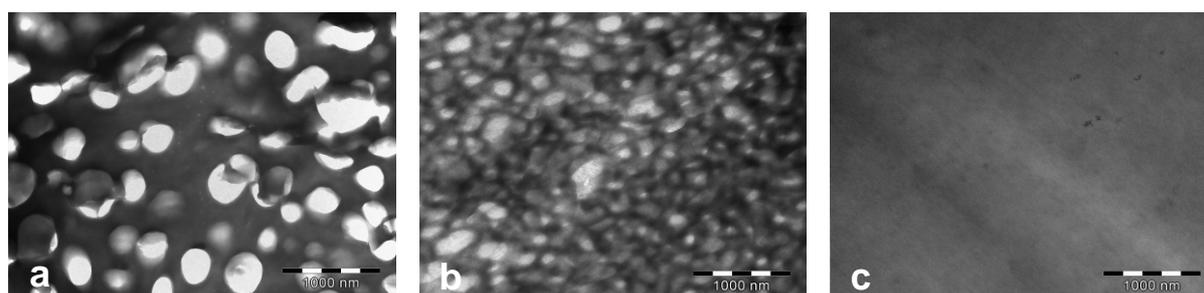


Figure 5: TEM micrographs of the (a) H-170 film, (b) 50TBA-170 film and (c) 100TBA-170 film.

To test the hypothesis of partial miscibility, TMDSC experiments were performed. The temperature modulation allows the measurement of two different signals: the reversing and the total heat flows (HF). The reversing heat flow (reversing HF) is the signal corresponding to phenomena displaying a variation in the calorific capacity (C_p) such as the glass transitions and some meltings. The total Heat Flow (total HF) is the signal measured in classical DSC. The difference between these two signals is called the non-reversing heat flow (non-reversing HF). The measurement of these signals enables different phenomena to be distinguished and shores up the thermograms interpretation. For our systems, the glass transitions and the meltings will appear on the reversing signal whereas the crystallizations will be seen on the non-reversing signal.

Despite the preliminary drying step of the pans, a broad peak corresponding to water evaporation was observed during the first heat ramp. This was observed on thermograms of either neat PAMPS or blends. For this reason it was difficult to extract information on blend compatibility for the as-cast systems. Measurements of glass transition temperatures of the blends and of neat PAMPS were performed using the signals obtained after heating up to 200 °C during either the cooling ramp or the second heat ramp.

The glass transition of the H^+ -form PAMPS was difficult to obtain. Polyelectrolyte degradation is observed above 180 °C even though the PAMPS T_g was expected to be 175 °C ([15]). The measurement of the H^+ -form PAMPS T_g was however performed under the same conditions as the results presented for the blends (i.e. after heating up to 200 °C). The T_g obtained during the cooling ramp and the second heating ramp is about 100 °C. When the PAMPS is neutralized this degradation does no longer occur. The measurement of the TBA^+ -form PAMPS glass transition temperatures can easily be done: the T_g s of the 50 TBA^+ -form PAMPS and of the 100 TBA^+ -form PAMPS are found respectively equal to 93 °C and 97 °C.

The TMDSC results obtained for the blends cast at 170 °C are presented in Figure 6. The Reversing Heat Flow signal corresponding to the second heat ramp is given. Figure 6 shows the trace of a T_g for the H-170 and Ky-170 films. This glass transition temperature was measured at -37 °C and corresponds to the PVDF glass transition. Hence the blending with the H^+ -form PAMPS does not disturb the PVDF amorphous phase. This result is in agreement with the observation of large-scale phase separation and confirms the incompatibility of the Kynar[®] / H^+ -form PAMPS blend. For the 100 TBA -170 film, a glass transition appears at higher temperature (3 °C). This T_g does not correspond to any particular characteristic of the blend constituents and is intermediate between the glass transition temperature of Kynar[®] and the one of the 100 TBA^+ -form PAMPS. The observed glass transition can then be interpreted

as a characteristic of a miscible blend. The absence of contrast on the TEM image of this film is thus not due to a lack of contrast between nano-scale separated domains.

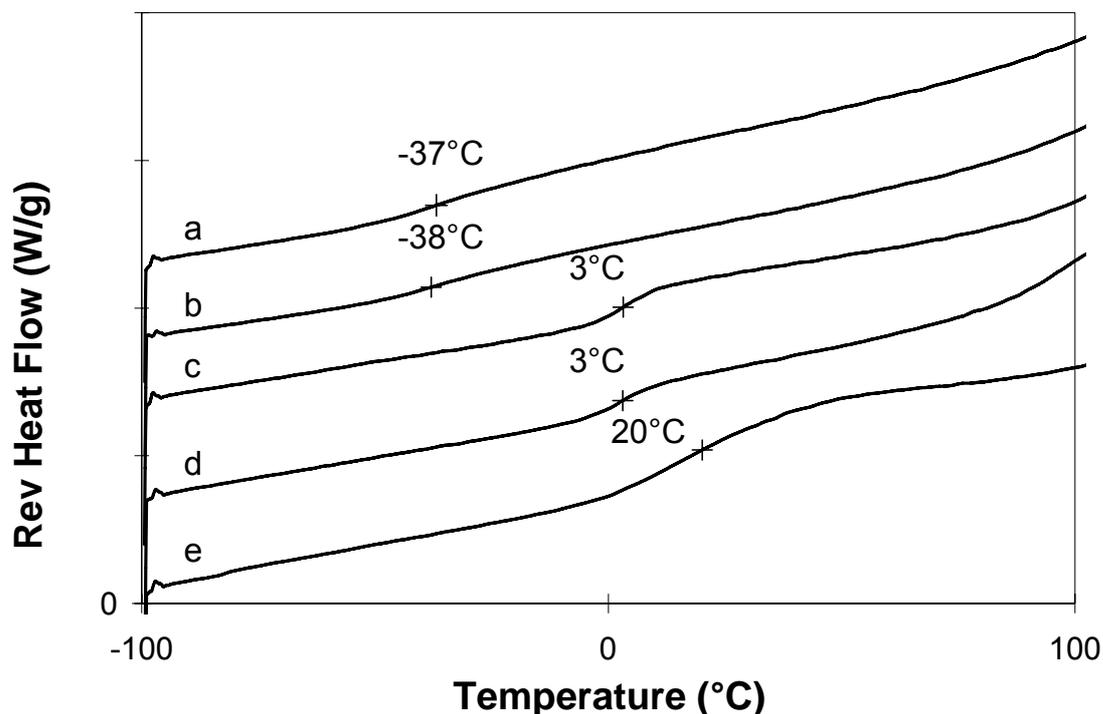


Figure 6: Second heat ramp of TMDSC measurements: Reversing Heat Flow signal for the (a) Ky-170, (b) H-170, (c) 50TBA-170, (d) 100TBA-170 and (e) 120TBA-170 films.

According to the TEM images, the 50TBA-170 blend displays some phase separation, while partial miscibility is also suggested. On TMDSC measurements, the same T_g is measured for the 50TBA-170 and the 100TBA-170 films. Since this T_g is found to be characteristic of the miscible blend, the DSC trace confirms that the 50TBA-170 system exhibits some miscibility. In the case of the 50TBA-170 film, a composition gradient may exist between amorphous PAMPS-rich domains and semi-crystalline Kynar[®]-rich phase. Pure PAMPS or pure Kynar[®] phases are not present in this system and the measured T_g is characteristic of the predominant phase composition which may be identical to the one of the 100TBA-170 blend.

Finally, the T_g measured for the 120TBA-170 film is higher (20 °C) than the one measured for the other blends and the amplitude of the T_g was also much higher. The higher amplitude can be interpreted as the sign of a higher amorphous content within the blend. The presence of excess ions seems to highly influence the thermal behaviour of the blend as well as the Kynar[®] crystallization within the blend. The influence of blend miscibility on the Kynar[®] crystallinity composes the subject of another publication ([6]).

TMDSC experiments provided evidence of blend miscibility for the Kynar[®] / TBA⁺ form PAMPS systems after a first thermal treatment but not for the as-cast blends. To complete these results, swelling measurements were performed on the as-cast films. The obtained results are given in Table 1.

The H-170 film does not swell in water. This result confirms that the Kynar[®] / H⁺ form PAMPS blend does not display miscibility even partial: the continuous Kynar[®] phase is pure and does not swell in water. Regarding the previous results from microscopy studies and TMDSC experiments, the 100TBA-170 and the 120TBA-170 blends were proven to be miscible. They exhibit a dimensional swelling of about 20 %. This swelling is similar to the one of the 50TBA-170 film. This last blend was proved to display phase separation in the TEM and its DSC trace, measured after a preliminary thermal treatment, was characteristic of a at least partially miscible blend. This swelling measurement confirms the miscibility of the 50TBA-170 system on the as-cast form: the presence of some PAMPS within the matrix is needed to achieve such a swelling. The hypothesis of partial miscibility is confirmed for the as-cast 50TBA-170 film.

Films	Swelling (%)
H-70	1
H-170	1
50TBA-70	18
50TBA-170	20
100TBA-70	22
100TBA-170	21
120TBA-70	24
120TBA-170	22

Table 1: Swelling measurements on Kynar[®] - PAMPS blends (measurement error $S = \pm 4 \%$)

Influence of casting temperature on blend morphology.

Up to this point, we have presented the results regarding blends cast at 170 °C. The casting temperature was also varied. To achieve complete evaporation of the solvent at lower temperature, the casting time was adjusted. Confocal microscopy was performed on blends cast at 100 °C and 50 °C. The samples were prepared specifically for the confocal microscope, the polyelectrolyte staining was performed prior to solvent casting. The obtained images are presented in Figure 7. The morphologies observed have to be compared with those obtained for blends cast at 170 °C on Figure 4.

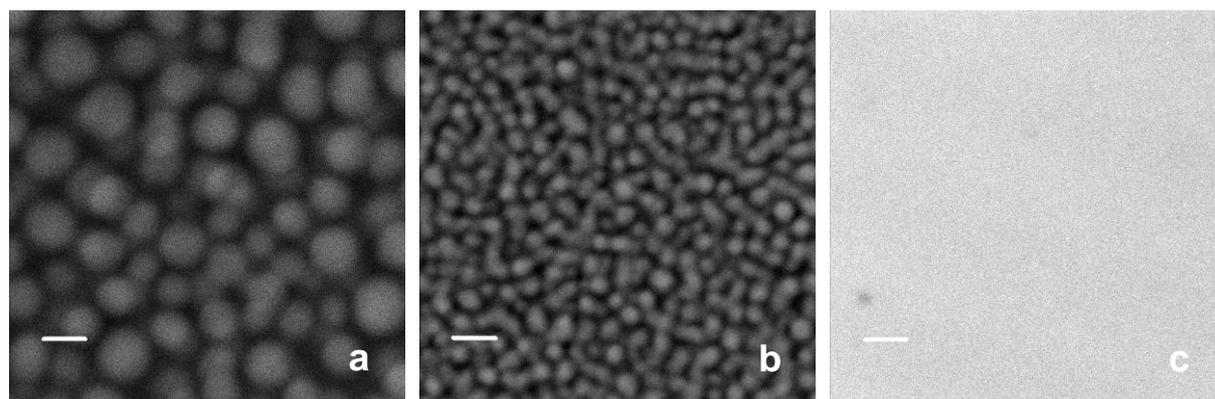


Figure 7: Morphology images of blends prepared specifically for confocal microscopy observations. a- H-50, b- H-100, c- 50TBA-100 (scale bar = 2 μm).

The blends containing the H⁺-form PAMPS display large scale phase separation for all casting temperatures. The size of the phase separated domains increases with decreasing temperature. This behaviour can be explained by kinetics effects: the systems cast at lower temperature benefit from a longer evaporation time to reorganize. The difference in size is obvious for the system cast at 50 °C whereas the H-100 and H-170 films appear quite similar. This is consistent with the fact that the casting times for the later films were relatively short (respectively 10 and 5 min) compared to the one at 50 °C (80 min). For neutralization ratios of 50 % or more, only one image corresponding to the 50TBA-100 film is shown (Figure 7c). This image is representative of the observations performed on all the blends cast at lower temperatures (50TBA-50, 50TBA-100, 75TBA-50 and 75TBA-100). No fluorescence contrast was observed: all systems exhibited homogeneous morphologies. The 50TBA-170 blend was found to display both phase separation and partial miscibility. Hence these last results demonstrate that a lower casting temperature improves the 50TBA blend miscibility. These observations are confirmed by the TEM observations.

The images presented on Figure 8 enable the comparison of the morphology of the systems containing the 50TBA⁺ PAMPS and cast either at 70 °C (Figure 8a) or at 170 °C (Figure 8b). The observed morphologies confirmed the miscibility of the system cast at lower temperature.

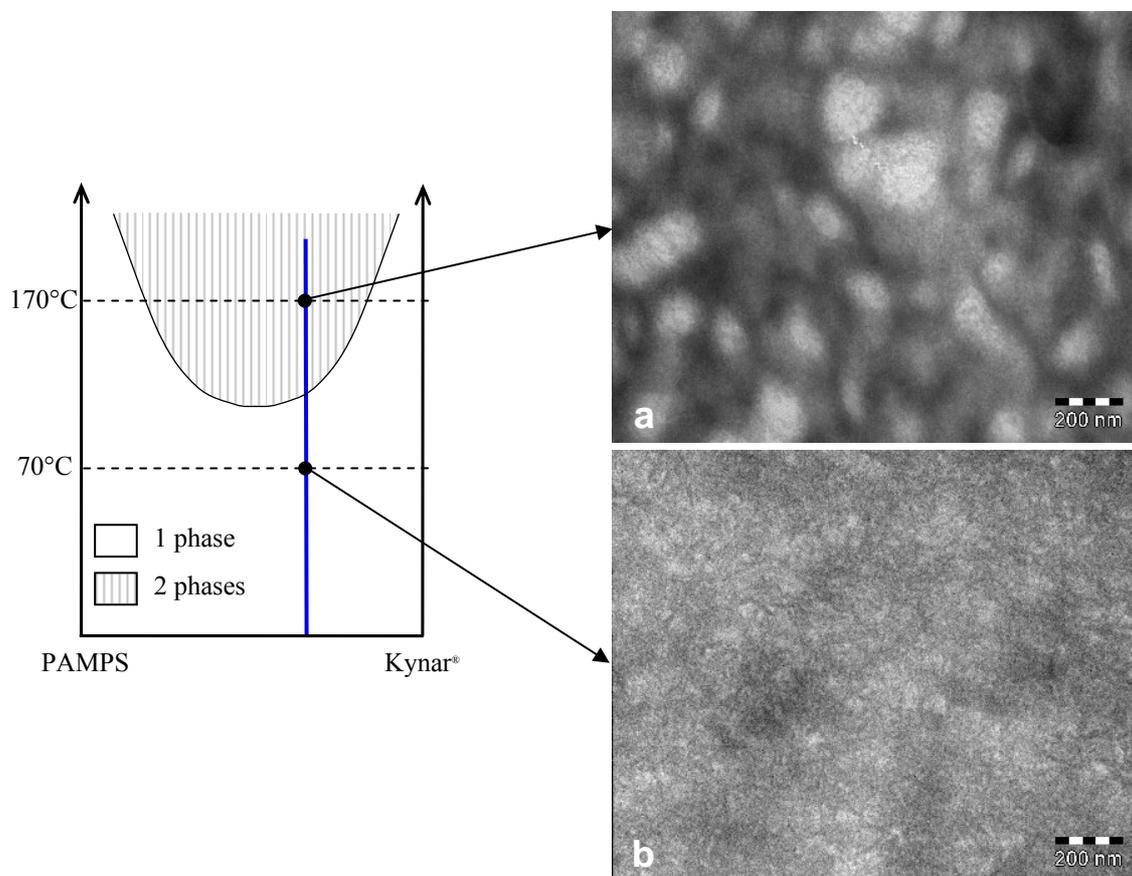


Figure 8: TEM micrographs of the a) 50TBA-170 and b) 50TBA-70 blends related to the phase diagram and the LCST behaviour.

Finally, TEM observations performed on the 100TBA and 120TBA systems showed completely homogeneous morphologies for all casting temperatures. These observations are in agreement with the confocal microscopy images. When the neutralization ratio of the polyelectrolyte increases, the miscibility of the system is enhanced and phase separation is prevented.

The phase diagram study of the ternary system Kynar[®] / PAMPS / DMF ([6]) already detailed part of these results. In our previous study, the LCST behaviour was observed and discussed for neutralization ratios with TBA⁺ up to 50 %. The results presented here include observations on systems containing PAMPS neutralized with higher neutralization ratios. They demonstrate that the LCST can be suppressed or at least moved up to higher temperatures with the use of increasing neutralization ratios.

The difference observed on the morphology of the 50TBA⁺ systems by varying the casting temperature had no influence on the DSC traces of these blends. The thermograms of the 50TBA-70 and 50TBA-170 blends are identical regarding either the value of the T_g or its amplitude. As for the amplitudes of the glass transition of both systems, they are also similar. The same observations were done for the H⁺-containing systems and for the 100TBA⁺ and 120TBA⁺ blends. These results are logical for the blends containing the H⁺-form PAMPS since both exhibited phase separation. For the systems involving TBA⁺ neutralized polyelectrolyte, we expected differences in the value of the T_g or even in the amplitude of the transition associated to the miscible blend when the neutralization ratio was varied or when the apparent amount of miscible blend changed (in the case of partial phase separation of the 50TBA-170 film). The system thermal characteristic does not seem to be sensitive on small variations of the blend composition. For the 50TBA-170 blend, the composition of the phase separated domains may be only slightly different so that their thermal characteristics will not differ enough to be distinguished in the DSC traces. The electronic contrast observed in the TEM can then be interpreted as followed: the Kynar[®]-rich domains will crystallize whereas this crystallization will be hindered within the PAMPS-rich phase.

CONCLUSION

In this study, we have presented a new staining method useful for confocal microscopy. We have confirmed the possibility of a specific staining of a polyelectrolyte by simply using a fluorescent counterion. Furthermore, we verified that the presence of this new counterion does not disturb the system behaviour. This can be achieved thanks to the small amount of fluorescent dye that is introduced within the blend.

The aim of this work was to study the influence of the TBA⁺ counterions on the Kynar[®] / PAMPS blend morphology. We have demonstrated using microscopy techniques that homogeneous blends can be obtained for high neutralization ratios with TBA⁺. TMDSC experiments and swelling measurements highlighted some of the characteristics of the blend miscibility. We thus demonstrated that two parameters have a strong influence on the blend morphology. An increasing neutralization ratio enables a higher miscibility of the blend and the casting temperature is a determining factor for the blend morphology. The TBA⁺ form system exhibits a LCST behaviour up to 50% neutralization ratio.

For the targeted application as a fuel cell membrane, the protonic conductivity is of high importance so that the ion-exchange of TBA⁺ counterions with protons is needed. Besides, large scale phase separation has to be prevented to achieve high protonic conductivity.

Regarding the results presented in this publication, high miscibility can be reached with low neutralization ratios but these blends exhibit a LCST behaviour. Hence low casting temperatures have to be chosen to assure the obtainment of homogeneous membranes. With this protocol, the need for subsequent ion-exchange treatments may be prevented.

Acknowledgements

The authors would like to thank E. Naudin who actively participated in confocal microscopy experiments. We also acknowledge G. Carré and the students at ESPCI (Paris) who performed the Ru(bipyridine)₃Cl₂ synthesis.

REFERENCES

- [1] J. A. Kerres, *Fuel Cells*, 2005, 5, 230-247
- [2] R. A. Weiss, A. Sen, L. A. Pottick, C. L. Willis, *Polymer*, 1991, 32, 1867-1874
- [3] R. A. Weiss, A. Sen, L. A. Pottick, C. L. Willis, *Polymer*, 1991, 32, 2785-2792
- [4] J. Quiao, T. Hamaya, T. Okada, *Polymer*, 2005, 46, 10809-10816
- [5] F. A. Landis, R. B. Moore, *Macromolecules*, 2000, 33, 6031-6041
- [6] C. M. Gibon, PhD Thesis, « Membrane composite polymère fluoré / polyélectrolyte pour pile à combustible : relations structure – propriétés. », 2006
- [7] J. A. Broomhead, C. G. Young, *Inorganic Synthesis*, 1990, 28, 338-340
- [8] F. G. Gao, A. J. Bard, *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122, 7426-7427
- [9] H. Kise, H. Ogata, *Journal of Polymer Science, Part A Polymer Chemistry*, 1983, 3443-3451
- [10] A. J. Dias, T. J. McCarthy, *Journal of Polymer Science, Part A Polymer Chemistry*, 1985, 1057-1061
- [11] *Handbook of Biological Confocal Microscopy*, edited by J. B. Pawley, 2nd edition
- [12] <http://probes.invitrogen.com/handbook/>
- [13] M. Brinkley, *Bioconjugate Chemistry*, 1992, 3, 2-13
- [14] J. L. Colon, C. R. Martin, *Langmuir*, 1993, 1066-1070
- [15] J. Travas-Sejdic, A. Eastal, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 75, 619-628

Article 4

KYNAR[®]-PVDF / PAMPS BLENDS: COUNTERION EFFECT ON KYNAR[®] CRYSTALLINITY.

C. M. Gibon, S. Norvez, S. Tencé-Girault, J.T. Goldbach, L. Leibler

INTRODUCTION

Increasing efforts have been devoted to the development of new materials for fuel cell applications. In particular, the polymer electrolyte membrane is a key component of this type of devices. The elaboration of high conductive, chemically and mechanically stable and low-cost membranes is an important issue of this research. Different routes have been tested for the development of new fuel cell membranes. Among them, polymer blending appears to be a promising approach. This method is indeed successfully used to create materials with targeted properties in various fields. Hence many systems have already been tested as fuel cell membranes and are shown to be promising materials ([16], [17], [18]). However, many of the systems tested display poor mechanical properties and high swelling because of the macrophase separation that can not be prevented. The control of the blend morphology is essential to the elaboration of materials which can fulfil the desired properties.

Kynar[®]-PVDF is known to exhibit high chemical and mechanical resistance. For this reason, it is a good candidate as a component of a fuel cell membrane and it has already been used for this purpose ([19], [20], [21], [22], [23]). PVDF is also a semi-crystalline polymer which can crystallize into several crystal polymorphs respectively named α (or II), β (or I), γ (or III) and δ (or IV) ([24], [25], [26], [27], [28]). The β phase is known to exhibit unique piezo and pyroelectric properties ([29], [30]). The methods leading to the obtainment of the different phases of PVDF were extensively studied in literature ([27]). The α phase is the more easily obtained and results always from melt crystallization at any temperature. For films cast from an appropriate solution, this phase predominates if evaporation occurs at temperatures above 110°C. A mixture of α and β phases is obtained for casting temperatures between 70°C and 110°C and temperatures below 70°C results exclusively in the β phase. Other methods have been developed to produce the β phase including techniques involving mechanical drawing

([24], [31], [32]), crystallization from specific solvents ([33]), crystallization from the melt under high pressure ([34], [35]), epitaxial growth on a KBr substrate ([36]) and poling in high electric fields ([37]).

For fuel cell membrane application, the Kynar[®] is blended with either ionomers or polyelectrolytes. Various strategies for the obtainment of homogeneous blends are investigated. For instance, the influence of the counterion type on PVDF / ionomer blends morphologies has been studied ([23]). PVDF / Nafion[®] miscibility was highly improved when Nafion was neutralized with tetrabutylammonium (TBA⁺) counterions. Homogeneous blends could be obtained. Besides, the obtainment of miscible blends is known to affect the crystallization of PVDF. The polymorphic composition of PVDF in the β phase increases in the blends of PVDF with PMMA ([38]) and the blends with the TBA⁺-form Nafion[®] are proved to crystallize into a mixture of γ and β phases ([23]).

In a previous study ([39]), we have been interested in the morphological control of a blend of a Kynar[®]-PVDF with a polyelectrolyte (PAMPS: poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)). The Kynar[®]/PAMPS blend was done in solution and the membrane was obtained by solvent casting. We demonstrated that the use of tetrabutylammonium (TBA⁺) as a counterion for the PAMPS highly enhanced the blend miscibility. Different morphologies of the blend could be obtained upon increasing the TBA⁺ amount: macrophase separated systems (when only protons were present as counterions), partially miscible blends (when both TBA⁺ and H⁺ were involved) and miscible blends (for the TBA⁺ systems). The casting temperature was also a determining parameter: low casting temperatures seems to favour the blend miscibility.

In the present publication, we will focus on the influence of the tetrabutylammonium counterion on the Kynar[®] crystallization. The influence of the casting temperature will also be discussed.

EXPERIMENTAL

Materials.

The Kynar[®] used is a copolymer of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) containing 10% by weight of hexafluoropropylene (HFP) (Kynar[®] 2801, Mw = 475 000 g/mol, Ip = 3, mp = 140-145 °C). It was provided by Arkema. Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PAMPS) aqueous solution and tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) solution in water were obtained from Acros Organics.

Preparation of neutralized PAMPS.

The aqueous PAMPS solutions were freeze-dried and the resulting powder was further dried under vacuum and over P₂O₅ for 3 days. The obtained PAMPS kept a controlled amount of bound water equal to 0.5 water molecules per sulfonate group. PAMPS was then held in reserve in a dessicator and its hydration did not change with time. The PAMPS neutralization with TBAOH was done by dilution of a known quantity of PAMPS in water followed by the addition of the desired amount of TBAOH solution. Different neutralization ratios were prepared (the neutralization ratio is defined as the ratio between the quantity of TBA⁺ counterions and the total amount of sulfonate groups). The resulting aqueous solution was lyophilized and the powder was dried and kept using the same method as for the H⁺-form PAMPS.

Preparation of Kynar[®] /PAMPS blends.

The mixture of the two polymers was done in solution. Kynar[®] and PAMPS were dissolved in dimethylformamide (DMF) in the proper weight fractions at a total solid weight concentration of 15 %. The molar composition of the studied blend was kept constant and equal to 85 / 15 (Kynar[®] / PAMPS). The corresponding weight composition varied with the neutralization ratio. For neutralization ratios of 0, 50, 100 and 120% with TBA⁺, the weight compositions in Kynar[®] are respectively 65, 54, 46 and 43%. Films (~ 40 μm thick) were obtained by casting the solutions onto glass plates at two different temperatures. When the complete DMF evaporation is achieved (after 45 min or 5 min at 70 °C or 170 °C, respectively), the films were quenched to room temperature, removed from the substrate by immersion in 18 MΩ water and dried under ambient atmosphere.

The membrane nomenclature is: **Ky-Tc**, **H-Tc** and **xTBA-Tc**. “Tc” indicates the casting temperature, “Ky” refers to the pure Kynar[®] films (containing no polyelectrolyte), “H” designates the blends containing the acid-form PAMPS and the “xTBA” blends contain a polyelectrolyte neutralized with x % of TBA⁺ counterions.

Characterization of the Kynar[®] crystallinity.**Microscopy.**

The blend morphologies were observed using a Zeiss CEM902 transmission electron microscope with an accelerating voltage of 80 kV. The films were cut at – 80 °C using a ultracryomicrotome (Leica Ultracut UCT). The obtained transverse sections of the films had a thickness of about 70 nm and were directly transferred from the knife to the C-coated grid.

The Kynar[®]-PVDF crystallinity was examined using a LEICA Leitz DMRD optical microscope equipped with a KAPPA camera (Image size: 1380*1028 Px). The observations

were done between crossed polarizers. 3 μm -thick sections of the films were prepared using the cryomicrotome (Leica Ultracut UCT) at $-80\text{ }^\circ\text{C}$. The obtained sections were recovered with glycerol and deposited between a slide and a cover glass.

Thermal analysis.

Kynar[®]-PVDF crystallization was also investigated by temperature-modulated differential scanning calorimetry (TMDSC). Thanks to the temperature modulation, two signals are measured. The reversing heat flow (reversing HF) is the signal corresponding to phenomena displaying a variation in the calorific capacity (C_p) such as the glass transitions and some meltings. As in classical DSC measurements, the total Heat Flow is also measured. The difference between the total Heat Flow and the reversing HF is called the non-reversing heat flow (non-reversing HF). Water evaporation, crystallizations and some meltings are observed on this signal.

The measurements were performed in a TA instruments Q1000 equipment with a heating rate of $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ and a temperature modulation of $\pm 0.32\text{ }^\circ\text{C}$ every 60 s. Three temperature ramps were applied: first from 20 to $200\text{ }^\circ\text{C}$, second from 200 to $-100\text{ }^\circ\text{C}$ and third from -100 to $200\text{ }^\circ\text{C}$. To reduce water evaporation during the first heating ramp, the aluminium pans containing the blend samples were previously dried under vacuum over P_2O_5 for three days.

Scattering techniques.

The Kynar[®] crystallization was characterized by Wide-Angle X-Ray Scattering (WAXS) and Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS). X-Ray scattering experiments were performed at room temperature in transmission mode by using a $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54\text{ \AA}$) from an X-Ray generator (XRG3D Inel) operating at 32 kV and 32 mA. WAXS patterns were collected with a curve position sensitive detector (CPS120 Inel) and they could be fitted using the Peakoc Inel Software for crystallization ratio measurements. SAXS curves were acquired with a linear detector (LPS50 Inel). Two configurations were used to explore a larger range of scattering angles differing only by the sample to detector distance, which were chosen at 70,5 cm and 191.5 cm. The q range covered with these two configurations went from 0.007 \AA^{-1} to 0.18 \AA^{-1} . SAXS spectra of three films (50TBA-70, 50TBA-170 and 100TBA-170) could also be acquired on the ID2 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). This allowed the observation of the scattering intensities at smaller q values (from 0.001 \AA^{-1} to 0.1 \AA^{-1}). Standard data corrections were applied for both SAXS and WAXS measurements.

In this article, the scattering profiles were plotted as a function of the scattering vector q defined according to equation (1).

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin \Theta}{\lambda} = \frac{2\pi}{d} \quad (1)$$

where Θ is the scattering angle, d the Bragg distance and λ the radiation wavelength.

RESULTS AND DISCUSSION

Previous results regarding the morphology characterization of Kynar[®] / PAMPS blends are summarized in Figure 1 ([39]).

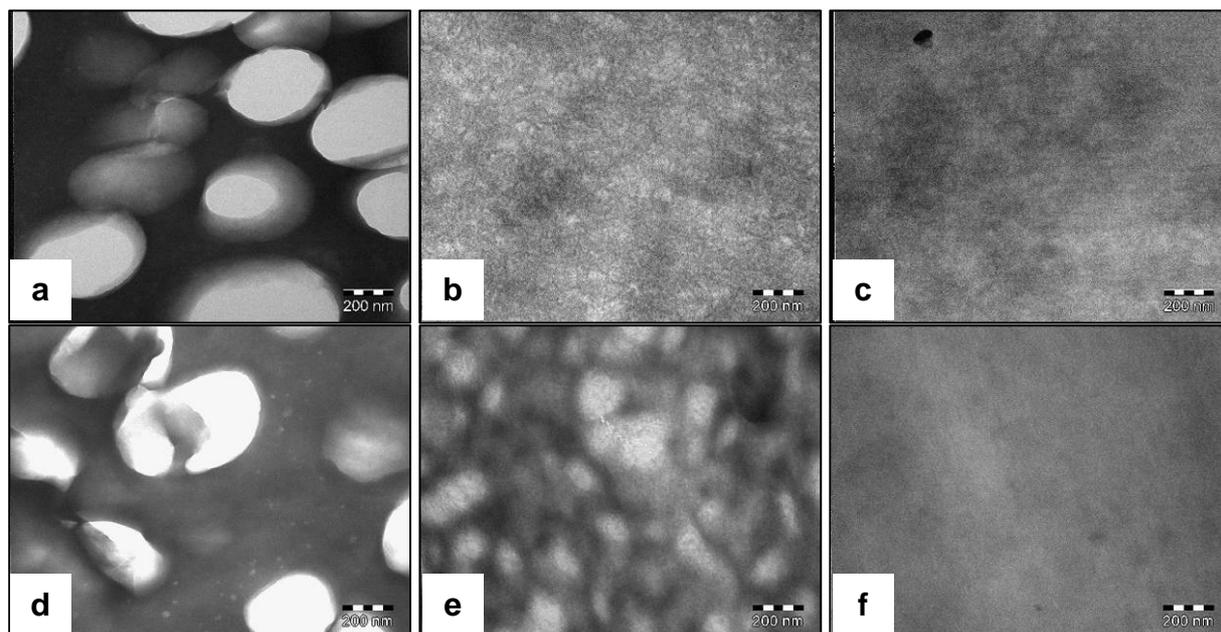


Figure 1: TEM micrographs of Kynar[®] / PAMPS blends. a. H-70, b. 50TBA-70, c. 100TBA-70, d. H-170, e. 50TBA-170 and f. 100TBA-170 films.

TEM observations were performed without staining: the electronic contrast is provided by the difference between electronic densities of semi-crystalline Kynar[®] and PAMPS.

H⁺-form blends are macro-phase separated at all casting temperatures. The 100TBA⁺ films appear completely homogeneous and the same morphology is observed for higher neutralization ratios (i.e. for the 120TBA⁺ systems). For intermediate neutralization ratios (50TBA⁺ systems), a phase separation occurs for the blend cast at 170 °C whereas a lower casting temperature enables the obtainment of a homogeneous blend (LCST behaviour). Furthermore TMDSC thermograms combined with swelling measurements have highlighted the miscibility of the TBA⁺ containing systems. Even the 50TBA-170 film was proven to

display partial miscibility. Here, regarding the previous studies related to the influence of blend miscibility on the Kynar[®] crystal polymorphs, the Kynar[®]-PVDF crystallization is investigated within the blends with PAMPS.

Influence of PAMPS counterion on Kynar[®] crystallinity.

In this section, the counterion influence on the Kynar[®] crystallinity for blends cast at 170°C is described. This temperature is higher than Kynar[®] melting point so that Kynar[®] crystallizes from the melt during the rapid cooling to room temperature after complete solvent evaporation.

WAXS Experiments.

Wide-Angle X-Ray Scattering spectra were acquired for the as-cast films. They are given in Figure 2. They enable the determination of the crystal phases obtained for the different blends as well as the calculation of the crystallization ratio.

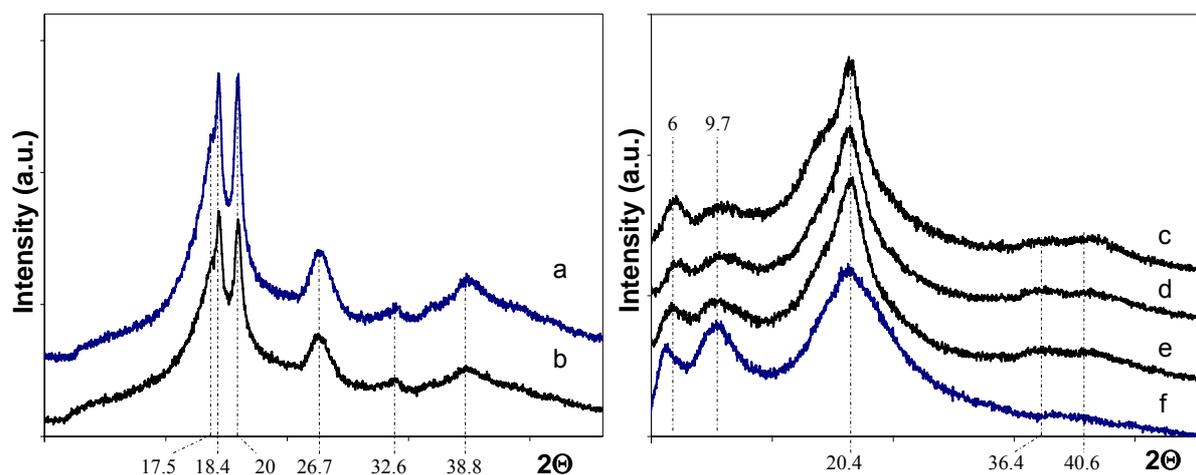


Figure 2: WAXS spectra of the (a) Ky-170, (b) H-170, (c) 50TBA-170, (d) 100TBA-170 (e) 120TBA-170 films and (f) PAMPS 100%TBA⁺.

The spectra obtained for the Ky-170 and the H-170 films are similar (Figure 2 a and b). The characteristic reflections of the α phase are identified in both spectra ([28], [43]): the indexed Bragg angles (2Θ) and their corresponding diffraction planes are detailed in Table 2. Hence, the blending with the H⁺-form PAMPS does not disturb the Kynar[®] crystallization and the α phase is obtained.

For the blends containing the TBA⁺-form PAMPS (50TBA-170, 100TBA-170 and 120TBA-170), the three diffractograms obtained are also identical but they do not correspond to the α

crystal polymorph. The observed diffraction angles can be attributed to the diffraction planes from the β phase (see Table 2). Two of these diffraction peaks observed at $2\Theta = 6^\circ$ and 9.7° are, however, not listed in Table 2 (their corresponding Bragg distances are 14.6 and 9.1 Å respectively). They do not correspond to diffractions due to the crystalline structure of PVDF but they are characteristics of the TBA⁺-form PAMPS. As seen on Figure 2 f, the 100TBA⁺ form PAMPS diffractogram displays the same diffraction peaks than the two observed at small angles for the TBA⁺-form blends. It seems that those diffraction distances are characteristic of the PAMPS chain conformation and that this conformation is not disturbed by blending with Kynar[®].

	2Θ	d (Å)	(hkl)
α -phase	17.5°	5.06	(100)
	18.36°	4.83	(020)
	19.94°	4.45	(110)
	26.70°	3.34	(101)(021)
	32.6°	2.74	(130)
	38.8°	2.32	(002), (131)
β -phase	20.45°	4.34	(200)(110)
	36.40°	2.47	(310)(020)
	40.59°	2.22	(201)(111)

Table 2: Values of 2Θ and corresponding d spacing observed in Figure 2 for the α and the β phases. The corresponding diffraction planes are indicated ([25], [28], [43]).

Other miscible blends with Kynar[®] are known to crystallize into a mixture of either the α and β phases ([38]) or the γ and β phases ([23]). To compare our results with these observations, we have studied the possibility of the presence of the γ phase within the TBA⁺ containing blends. We have compared the different Bragg distances d that we could await for both phases (γ and β) regarding their structure factor amplitudes ([25], [44]). Table 3 lists the Bragg distances (d) that may exhibit the highest diffraction intensities for each phase. From the comparison, we notice that the four listed diffraction peaks of the β phase could be easily assigned to the γ phase. Each peak of the diffractograms (Figure 2) could thus correspond to diffraction angles of the γ phase. However three other diffraction angles from the γ phase that

we expect to display high intensities are not seen. Attempts of fitting the diffractograms by introducing these diffraction distances did not give satisfactory results. Hence we believe that the observed diffractograms are characteristics of pure β crystal polymorph of PVDF.

β phase		γ phase	
d (Å)	hkl	d (Å)	hkl
		4.42	(110)
4.27	(200)(110)	4.27	(021)
		3.36	(022)
2.46	(310)(020)	2.48	(200)
		2.37	(132)(041)(201)
2.18	(400)(220)(201)(111)	2.14	(042)(221)
1.61	(510)(420)(130)	1.62	(310)(311)(060)(061)

Table 3: Expected Bragg distances and corresponding diffraction planes for the β and γ phases ([25], [44]). The diffraction angles common to both phases are positioned on the same line.

The WAXS spectra were all fitted using a Peakoc Inel Software which uses Pseudo-voigt profiles. An example of the fit performed for the Ky-170 spectrum is presented in Figure 3. The curve fits allow the decomposition of the scattering spectra into amorphous (A_i) and crystalline (C_i) peaks. From this decomposition, the crystallization ratios for each film can be calculated as the ratio between the total intensities of the crystalline peaks and the summed intensities of all peaks. This crystalline ratio can be corrected by the composition of the blend to estimate the proportion of Kynar[®] that could crystallize. The comparison with the crystallinity measured in pure Kynar[®] films is then more relevant. In the following, the “membrane crystallinity” indicates the crystalline ratio calculated from the fit and the “Kynar[®] crystallinity” will refer to the corrected ratio.

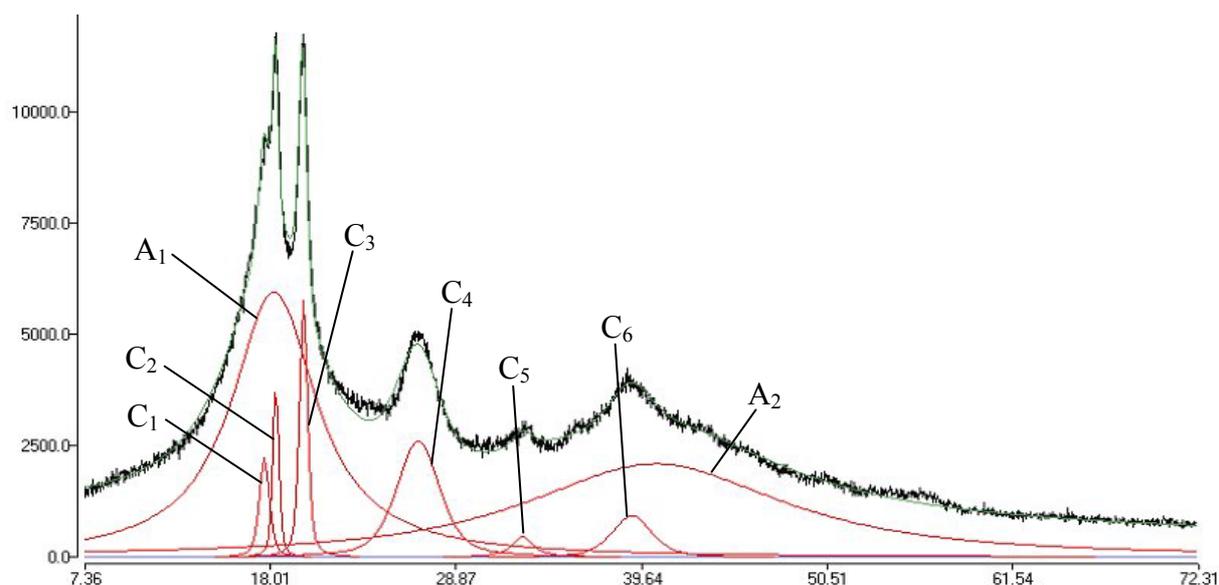


Figure 3: Fit decomposition for the Ky-170 spectrum. The peaks labelled A_i or C_i correspond to amorphous or crystalline peaks, respectively.

In this section, we will compare the Kynar[®] crystallinity within the different blends (cf Table 4). For the pure Kynar[®] film, the measured crystallization ratio was 17%. This low crystallinity is due to the presence of the HFP comonomer. For the H-170 film, the crystallinity reached 34%. The proportion of crystalline Kynar[®] within the macro-phase separated blend is twice higher than in the pure Kynar[®] film. It seems that the formation of large-scale phase separated domains serves as nucleation agent for the Kynar[®] crystallization. The measured crystallization ratios of the TBA⁺ containing blends were 20%, 17% and 15% for the 50TBA-170, 100TBA-170 and 120TBA-170 blends respectively. The system displays a tendency to lower crystallinity when the neutralization ratio increases.

The crystallite size (L) could also be estimated using the Scherrer formula ([45]) given in equation (2).

$$L = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\Theta) \times \cos \Theta} \quad (2)$$

where λ is the CuK α radiation wavelength (1.54 Å) and $\Delta(2\Theta)$ is the peak width at the half maximum. It appeared that the crystallite sizes are similar for pure Kynar[®] and for the blend with the H⁺-form PAMPS (between 110 and 150 Å). This size is much smaller (below 50 Å) for the blends with the TBA⁺-form PAMPS showing that the Kynar[®] crystallization is highly disturbed in miscible blends.

On the Figure 3, C_4 is fitted with one peak but corresponds to the superposition of three scattering signals. Two bands corresponding to the amorphous phase are present. The main

amorphous peak (A_1) is observed at 4.87 Å for the Ky-170 film. For pure acid form PAMPS and 100TBA⁺ form PAMPS, this amorphous peak was measured at 4.44 Å and 4.3 Å respectively. These Bragg distances correspond to a mean inter-atomic distance within the amorphous phase. The A_1 signal of the H-170 film is obtained at the same position as for the Kynar[®] film but the peak is broader. This can be attributed to the superposition of the amorphous peaks of both components. Besides, a systematic shift of the A_1 position is observed between the samples displaying α phase and those crystallized into the β phase. For all TBA⁺ containing blends, the A_1 amorphous peaks appear at 4.5 Å (cf Table 4). The A_1 position is more characteristic of the PAMPS component, maybe due to a higher weight composition in PAMPS of the blend. Furthermore, samples in the β phase are less crystalline and this lower crystallization ratio can induce slight changes in the amorphous phase density. The shift of the A_1 amorphous peak position can also be interpreted as the proof of the blend miscibility in the amorphous phase.

Blend	Phase	Membrane crystallinity (%)	Kynar [®] crystallinity (%)	Amorphous peak (Å)
Ky-170	α	17	17	4.87
H-170	α	23	34	4.87
50TBA-170	β	11	20	4.52
100TBA-170	β	8	17	4.47
120TBA-170	β	7	15	4.47

Table 4: Crystalline phase, membrane and Kynar[®] crystallinity and position of the amorphous peak for the different membranes cast at 170°C from WAXS measurements.

WAXS measurements enable the identification of different crystal phases within the membranes. **Pure Kynar[®] and the macro-phase separated blend (H-170) crystallize into the α phase.** Besides, the phase separation seems to facilitate the Kynar[®] crystallization (probably due to higher nucleation) and leads to higher crystallization ratios. **For the TBA⁺ containing systems, the blend miscibility** (even partial for the 50TBA-170 film) **leads to crystallization into the β phase.** Furthermore, the crystallization ratio decreases when the blend miscibility is enhanced (i.e. when the neutralization ratio increases).

Optical microscopy.

Polarized optical micrographs of the as-cast blends are presented (Figure 4). The whole film thickness is observed. The pictures of the Ky-170 and H-170 films show that both are birefringent. The spherulite size observed for the Ky-170 blend is not uniform throughout the thickness of the film. It varies from about 10 (large and well-defined spherulites) to 2 μm (more coarsely crystallized areas). Furthermore the shape of the 10 μm spherulites at one side of the film thickness is anisotropic. This anisotropy might occur during the cooling of the film: the substrate on which the film is evaporated and cooled influences the Kynar[®] crystallization. The observation performed on the H-170 film shows smaller spherulites (less than 1 μm). Their distribution throughout the film thickness is uniform. Hence the presence of the polyelectrolyte and the morphology of the blend influence the Kynar[®] crystallization. Birefringence is however still observed and the crystallization is only slightly disturbed. This is not the case for the TBA⁺ containing systems. The observations performed on these films are indeed completely different: no birefringence is observed. Even so WAXS measurements show that these samples are crystalline, they also establish that the crystallinity is highly disturbed. The measured membrane crystallization ratios are lower than for the Ky-170 and H-170 films. Furthermore, the crystal polymorph of the TBA⁺ containing blends is the β phase. The crystallites of this phase may present less birefringence than those of the α phase and they may thus appear faded. This observation was also done for the γ phase ([23]). The absence of birefringence within semi-crystalline Kynar[®] samples may then be characteristic of the β phase.

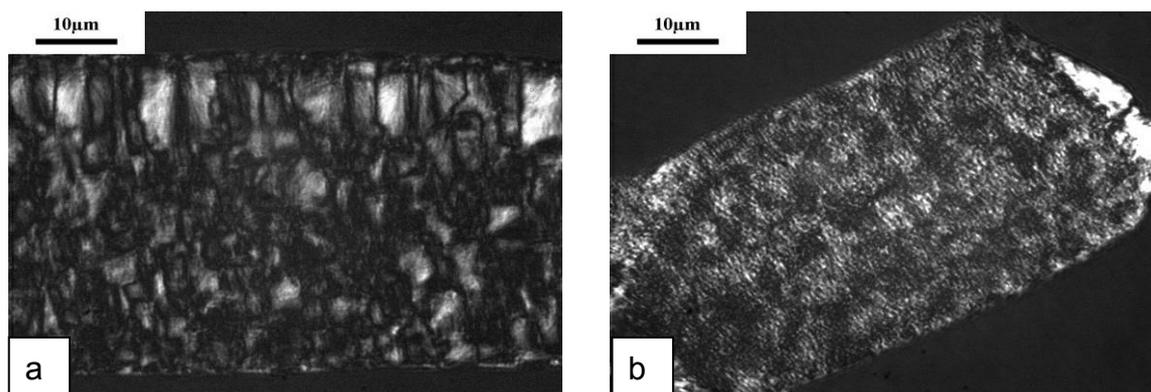


Figure 4: Polarized optical micrographs of the (a) Ky-170 and (b) H-170 films.

TMDSC Experiments.

TMDSC measurements were performed on the blends. The thermograms obtained during the first and the second heat ramps for the 50TBA-170 blend are presented in Figure 5. The three signals (reversing, non-reversing and total HF) are drawn.

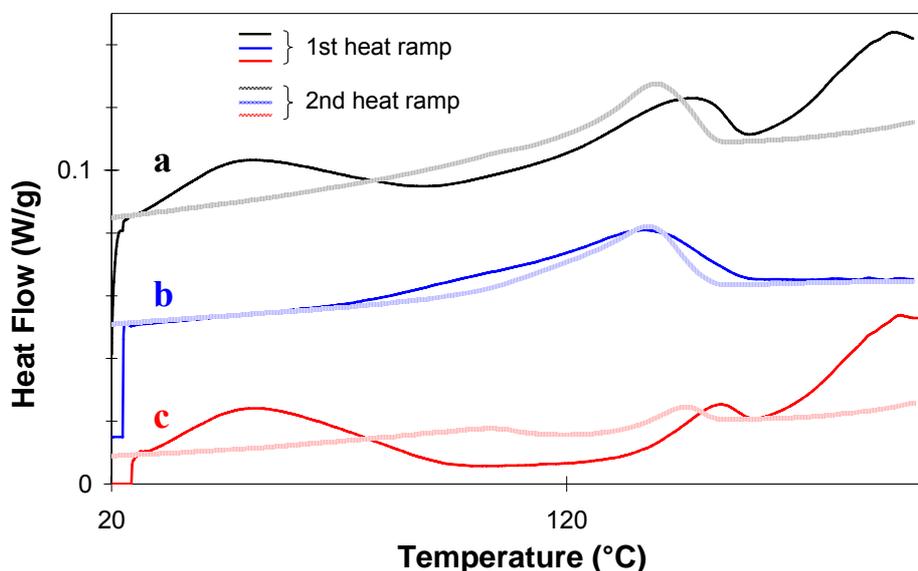


Figure 5: Thermograms of the first and the second heat ramp for the 50TBA-170 blend. a. Total Heat Flow. b. Reversing Heat Flow. c. Non Reversing Heat Flow.

The reversing HF signals (Figure 5 b) show the Kynar[®] melting for both temperature ramps. These two meltings occur at the same temperature (138 °C) but the peak measured during the first heat ramp is broader. Two large peaks corresponding to water evaporation are observed on the non reversing HF signal (Figure 5 c) of the first heat ramp. The first peak is observed between 20 and 100 °C and corresponds to the evaporation of the free water. The second evaporation is observed above 165 °C and is characteristic of the bound water. Recrystallization is also observed but its beginning is hidden by the first peak of water evaporation. Hence because of the superposition of these two phenomena, the enthalpy of melting is difficult to measure. The water evaporation is no more observed during the second heat ramp. An endothermic peak around 150°C is measured on the non-reversing HF signal. It may correspond to the melting of seeds. It occurs at higher temperature during the first heat ramp (155 °C) than during the second one (147 °C). This difference can be understood as a difference in the crystallization process. The measurement of the first heat ramp is performed on a sample crystallized from the melt by quenching at room temperature whereas, for the second heat ramp, the crystallization was performed by slow cooling (2 °C/min) in the DSC

apparatus. Because of the shift of this endothermic peak at lower temperature (non-reversing HF) and the thinning of the melting peak (reversing HF), the melting peak measured on the total heat flow (Figure 5 a) is shifted at a lower temperature during the second heat ramp.

All these observations are described for the 50TBA-170 blend. The same observations were performed for all TBA-containing blends. We observed, however, that the melting point measured on the reversing HF or on the total HF decreases with increasing neutralization ratios for both heating ramps. During the first heating ramp, it is measured on the reversing HF (total HF) at 138°C (147°C), 132°C (142°C) and 128°C (137°C) for neutralization ratios of 50, 100 and 120%, respectively. The melting points measured on the Ky-170 and H-170 films are 145°C (147°C) and 144°C (146°C), respectively, and are thus similar for these last films. The melting point depression is then observed only for the TBA⁺ blends and will be further commented in the following.

Because of the water evaporation observed during the first heat ramp, we will compare here only the results obtained during the cooling ramp and the second heating ramp. The corresponding thermograms are given on Figure 6 and Figure 7 respectively. The Kynar[®] crystallization within the different blends is observed on Figure 6.

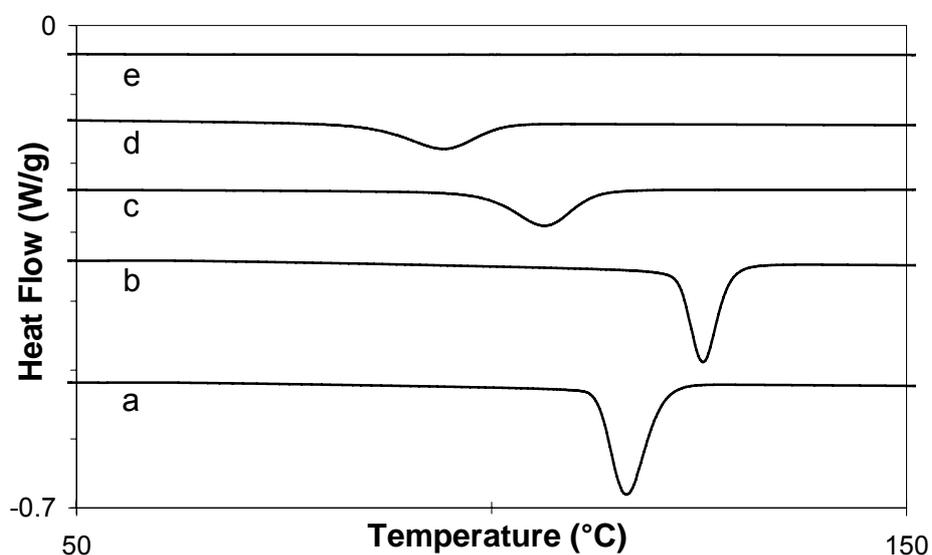


Figure 6: Cooling ramp of TMDSC measurements: Total Heat Flow for the (a) Ky-170, (b) H-170, (c) 50TBA-170, (d) 100TBA-170 and (e) 120TBA-170 films.

The crystallization of the Ky-170 film occurs at 115 °C. For the macro-phase-separated blend (H-170 film), the crystallization is observed at a higher temperature (125 °C). The Kynar[®]

crystallization is facilitated within the macro-phase-separated blend. This observation confirms the WAXS results which show that the macro-phase separation of the blend serves as nucleation agent for the Kynar[®] crystallization leading to a higher crystallization ratio. On the contrary, the Kynar[®] crystallization is slowed down when TBA⁺ is used as a counterion: the higher the neutralization ratio, the lower the crystallization temperature. Kynar[®] crystallizes at 107 and 94 °C respectively for the 50TBA-170 and the 100TBA-170 blends and, for the 120TBA-170 film, no crystallization is observed. This crystallization temperature depression is due to the enhanced miscibility of the blend. The Kynar[®] dilution in PAMPS slows down the transport process of PVDF segments to the crystallite – melt interface which delays the crystallization. This behaviour is also observed for other miscible blends with PVDF ([23], [46]) and is considered to be an important factor in the obtainment of a different crystal polymorph.

Figure 7 shows the second heating ramp obtained for the different blends. The meltings within the Ky-170 and the H-170 films occur at the same temperature (146 °C). For the TBA⁺ containing blends, the same observation as for the first heating ramp is done: the melting temperature decreases with increasing neutralization ratios. They are observed at 139 °C, 133 °C and 129 °C for the 50TBA-170, 100TBA-170 and 120TBA-170 films, respectively. This melting point depression is classically observed in miscible blends and was first described by Flory ([47]). The variation of the melting temperature of a polymer blend can be written as a function of the polymer-polymer interaction parameter (χ_{12}). The calculation shows that a melting point depression can be realized only if χ_{12} is negative. This description has been applied successfully for example to the miscible PVDF – PMMA blend by Nishi and Wang ([46]). Then the observation of a melting point depression for our system leads to the conclusion that the Kynar[®] / PAMPS interaction parameter should be negative and is a proof of the thermodynamic miscibility of this blend.

Regarding the signal obtained for the 120TBA-170 film (Figure 7 e), we observe that its global crystalline ratio is almost nil which is in agreement with the observed signal of the cooling ramp. Crystallization is allowed upon heating: an exothermic peak is observed at 90 °C. Hence, the absence of crystallization during the cooling ramp was only due to kinetic effects.

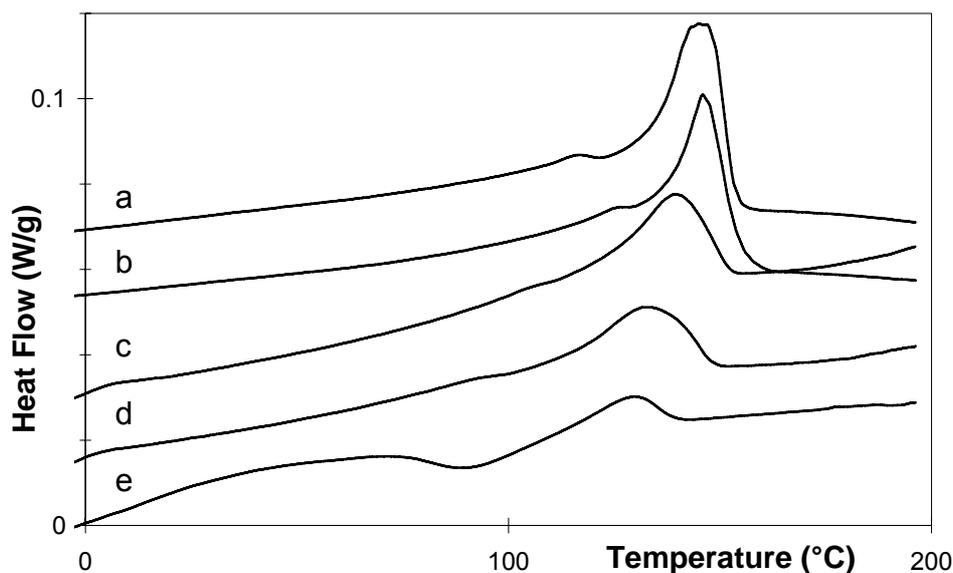


Figure 7: Second heat ramp of TMDSC measurements: total Heat Flow signal for the (a) Ky-170, (b) H-170, (c) 50TBA-170, (d) 100TBA-170 and (e) 120TBA-170 films.

TMDSC measurements allowed the observation of melting point depression for the miscible blends. This effect could be interpreted as a proof of **thermodynamic miscibility**. The thermogram of the macro-phase separated blend is also in agreement with the higher nucleation observed with WAXS measurements.

SAXS Experiments.

The blend miscibility and Kynar[®] crystallinity were further examined by Small Angle X-Ray Scattering. The SAXS spectra are given in Figure 8 and Figure 9 where two representations of the scattering intensity are drawn. Figure 8 is the log-log representation of the scattering intensity versus the scattering vector (q). The $I(q)$ scattering profile of the Ky-170 film displays a maximum which can be interpreted as a characteristic of the scattering due to the interfaces between crystalline and amorphous lamellae. It is the only scattering contribution observed on this spectrum. On the log-log representation, this scattering is seen as a q^{-4} regime at large angles ($0.07 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.18 \text{ \AA}^{-1}$).

The scattering profile of the H-170 blend is found to be a superposition of two scattering regimes, both displaying a q^{-4} variation in the log-log representation. At large q values, the same scattering phenomenon as for pure Kynar[®] is observed: it is due to the amorphous – crystalline lamellae interfaces. For small q values ($q < 0.03 \text{ \AA}^{-1}$), the strong scattering is due to the interfaces between phase-separated domains.

The 50TBA-170 and the 100TBA-170 blends display also two scattering phenomena, both displaying a q^{-4} variation. As for the previous films (H-170 and Ky-170), the scattering at large q values is attributed to the amorphous – crystalline interfaces. For the 50TBA-170 blend (Figure 8 c), the scattering profile measured on the ESRF beamline is superposed to the spectrum obtained with our apparatus. Smaller q values are reached. For this blend, the second scattering phenomenon observed at small q values ($q < 0.018 \text{ \AA}^{-1}$) is due to the phase separation. A maximum of the scattering intensity appears for a q value of 0.003 \AA^{-1} corresponding to a distance of 200 nm. This distance matches the observed size of the phase separation (cf Figure 1 e). For the 100TBA-170 blend (Figure 8 d), moderate scattering is measured at small q ($q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$) with a q^{-4} variation on a small q range. ESRF SAXS measurements confirm that, as in the case of the 50TBA-170 film, a maximum of the scattering intensity is obtained at $q = 0.007 \text{ \AA}^{-1}$. Heterogeneities having a characteristic size of 90 nm are thus present within the blend. They are attributed to the probable beginning of a phase separation which may not be seen in the TEM because of poor electronic contrast associated to the close compositions of the phase-separated domains.

Hence the scattering profiles of the 50TBA-170 and 100TBA-170 blends are quite similar. Both films exhibit the same scattering phenomena (with different characteristic sizes), whereas their morphologies appeared completely different in the TEM (cf Figure 1 e and f). SAXS experiments provide here important results on the structuration of the 100TBA-170 blend and demonstrate that phase separation occurs in both blends to a different extent.

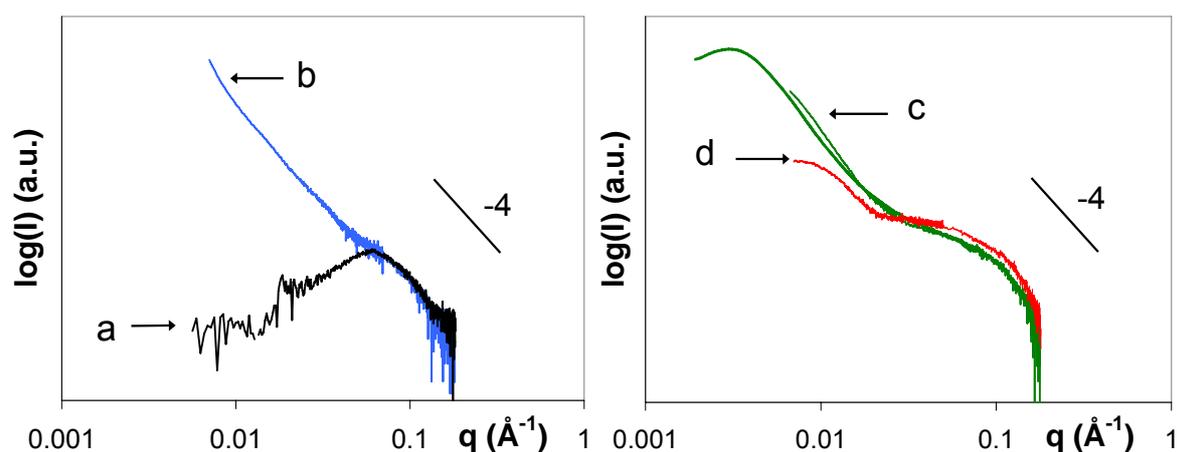


Figure 8: SAXS spectra $\log(I)$ as a function of $\log(q)$ for the (a) Ky-170, (b) H-170, (c) 50TBA-170 and (d) 100TBA-170 films.

The $q^2.I(q) = f(q)$ representation is presented on Figure 9. This representation of the scattering intensity enables the measurement of the Kynar[®] long period (Lp). Lp is the periodic distance corresponding to one amorphous and one crystalline lamella, corresponding to the maximum of the $q^2.I(q) = f(q)$ scattering profile.

The Invariant is a second characteristic quantity that can be deduced from the $q^2.I(q)$ representation ([48]). The definition of the Invariant is given in equation (3): it corresponds to the integration of the scattering intensity for all q values.

$$Inv = \int_0^{\infty} q^2.I(q).dq \quad (3)$$

For a two-phase-lamellae system, the Invariant can be written as a function of characteristic quantities of the film crystallinity as described in equation (4).

$$Inv = K.(\rho_C - \rho_A)^2.\chi_C.(1 - \chi_C) \quad (4)$$

where K is a constant determined by the experimental conditions, ρ_C and ρ_A are the electronic densities of the crystalline and the amorphous phases, respectively, and χ_C is the crystallization ratio of the sample. From WAXS measurements, the nature of the crystalline phase and the crystallization ratio are known. Hence the only unknown quantities in equation (4) are the experimental constant K and the amorphous electronic density of the blends. The electronic densities of the α and β crystalline polymorphs and of the amorphous phase of PVDF can be calculated from the densities reported in literature ([49], [50]). They are found respectively equal to $0.58 \text{ e}^-.\text{\AA}^{-3}$, $0.59 \text{ e}^-.\text{\AA}^{-3}$ and $0.51 \text{ e}^-.\text{\AA}^{-3}$. When it is relevant, the Invariant (Inv) is calculated from the $q^2.I(q)$ representation: the scattering integration is done for $q > 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ to provide comparable results.

For the Ky-170 film, the long period is measured at 80 \AA (Figure 9 a). Besides, the calculation of the Invariant for this sample allows the determination of the experimental constant K in equation (4). Indeed, for the pure Kynar[®] film, all other quantities (ρ_C , ρ_A and χ_C) are known. The obtained value for K can be used for the calculation of the amorphous densities within the blends.

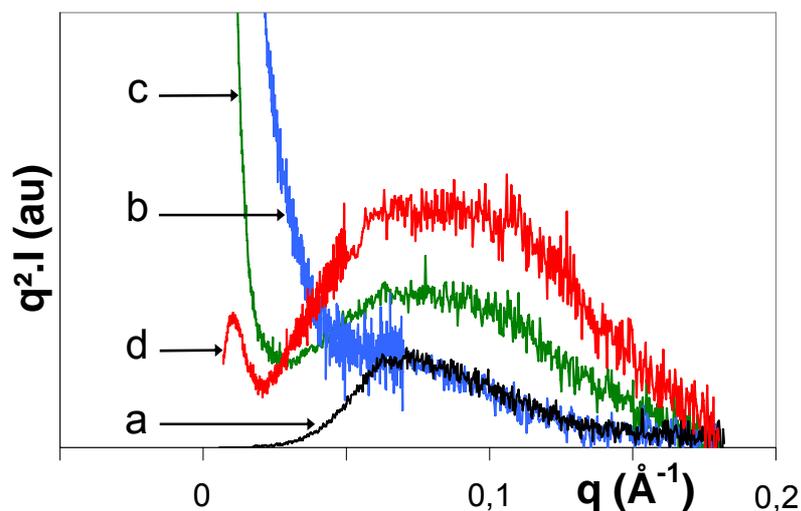


Figure 9: $q^2.I = f(q)$ representation of SAXS spectra for the (a) Ky-170, (b) H-170, (c) 50TBA-170 and (d) 100TBA-170 films.

The H-170 spectrum (Figure 9 c) displays a strong scattering at $q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ related to large scale phase separation. The calculation of the Invariant for this sample can be done after subtraction of the q^{-4} contribution at small angles (subtraction of a q^{-4} fit curve as seen on Figure 10 for the H-170 blend spectrum). The crystalline phase which is responsible for the scattering profile obtained after the q^{-4} correction corresponds to a pure Kynar[®] phase. The scattering intensity is then characteristic of the Kynar[®] phase alone and the crystallization ratio that is relevant for the Invariant calculation is the one corrected by the membrane composition (cf Table 4). The amorphous density corresponding to this scattering profile is then supposed to be equal to the one of pure Kynar[®]. A densification of the amorphous phase is however observed: the electronic density of the amorphous lamellae calculated from the Invariant measurement is found equal to $0.54 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$. From this quantity, we can deduce the density of the Kynar[®] amorphous phase: $1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. This value corresponds to an increase by 7% of the amorphous density and can be explained by the difference in crystallization ratios between the phase-separated blend (H-170) and pure Kynar[®] (Ky-170). The existence of two different kinds of amorphous phases in PVDF is reported in literature ([51]). These two phases are characterized by their corresponding glass transition. The lower glass transition is attributed to the amorphous phase and appears at about $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ whereas the amorphous-crystalline interphase (a-c interphase) is characterized by an upper glass transition temperature (between 30 and $60 \text{ }^\circ\text{C}$). The densities of these two amorphous phases differ: the a-c interphase is expected to display higher density than the classical amorphous phase. For high crystallization ratios, the proportion of a-c interphase within the amorphous phase is expected

to be bigger than for Kynar[®] displaying poor crystallinity. It is thus logical to observe an increase of the amorphous phase density with increasing crystallization ratios.

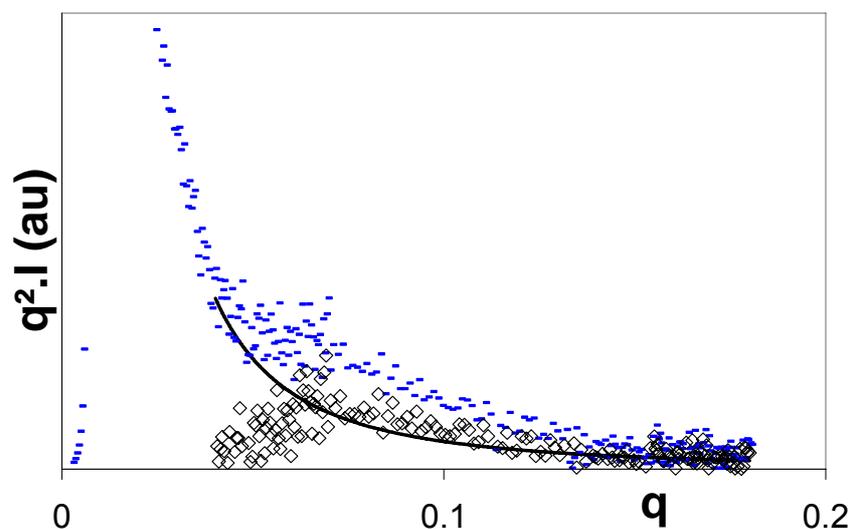


Figure 10: Scattering profile of $q^2.I(q)$ for the H-170 blend (-), q^{-4} fit curve at small q values (full line) and obtained scattering profile after subtraction of the q^{-4} fit (\diamond).

The $q^2.I(q)$ signal corrected by the q^{-4} contribution at small angles (Figure 10) of the H-170 film displays an intensity maximum corresponding to a Lp value of about 80 Å. Hence the H-170 and Ky-170 films crystallize both into the α phase and their lamellar periods are found to be identical.

For the 50TBA-170 spectrum (Figure 9 c), the maximum of the intensity is not as well defined: the system displays a broader distribution for Lp but this distribution is still centred on about 80 Å. Hence the same long period is found for samples crystallized into the α or β phases. This result is not surprising since the lamellar period is expected to vary with the polymer chemistry (default quantity or comonomer proportion) and with the thermal history rather than with the nature of the crystal phases. Besides, the measured scattering intensity for the 50TBA-170 blend is higher than the one measured for the H-170 or Ky-170 films. This higher intensity may be due either to a variation of the membrane crystalline ratio (χ_c) or to a variation of the amorphous density (ρ_A) as described in equation (4). However, the calculation of the Invariant could not be done for the 50TBA-170 blend. Unlike the H-170 membrane, 50TBA-170 was proved to display partial miscibility leading to the formation of two kinds of phase separated domains with different compositions. These domains consist of

an amorphous PAMPS-rich phase and a semi-crystalline Kynar[®]-rich phase. Unfortunately, the composition of the semi-crystalline phase is not known. Hence, after subtraction of the q^{-4} contribution related to the phase separation, it is not possible to estimate the crystallinity of the domains responsible for the obtained scattering. Nevertheless, the composition of the amorphous phase within the semi-crystalline domains is expected to differ from pure Kynar[®] because of the presence of a certain amount of miscible PAMPS. Then logically, the amorphous density may vary. In addition, the crystalline ratio varies only slightly between pure Kynar[®] and the 50TBA-170 blend. The higher $q^2 \cdot I(q)$ intensity may be then related to a decrease of the amorphous density due to the polymer miscibility in the amorphous phase.

The increase of the $q^2 \cdot I(q)$ intensity is also observed to a more important extent for the 100TBA-170 blend (Figure 9 d). Even if a beginning of phase separation is observed for this film, the composition of the blend responsible for the main scattering peak is considered equal to the initial composition of the blend (before phase separation). The relevant crystallinity corresponds then to the membrane crystallization ratio (cf Table 4). This is a reasonable approximation since the contribution of the peak observed at small q values ($q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$) is found to be negligible in the Invariant calculation. The Invariant is then easily calculated and its measurement enables the calculation of the blend amorphous electronic density which is found to be $0.39 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$. This value is much smaller than the one of pure Kynar[®] amorphous phase demonstrating the presence of PAMPS within the amorphous lamella. This quantity can be thus interpreted as a characteristic of the miscible blend composition.

As for the 50TBA-170 blend, the Kynar[®] long period within the 100TBA-170 blend is disturbed: a broader distribution of lamellar sizes (between 60 and 110 \AA) is observed. Nevertheless, the mean L_p is still measured at about 80 \AA .

SAXS measurements performed on the different blends cast at 170 °C corroborate the phase separations observed for the H-170 and 50TBA-170 films. **A beginning of phase separation is also highlighted for the 100TBA-170 blend.** For TBA⁺-containing blends, the increasing signal intensities on the $q^2 \cdot I(q)$ representation **confirm the miscibility enhancement with increasing neutralization ratios and provide another characteristic of the amorphous phase within miscible blends.** The scattering due to the amorphous – crystalline lamellae interfaces is observed for all samples and the same long spacing is always measured. However, **the blend miscibility leads to a broadening of the long spacing distribution.**

Influence of thermal history on Kynar[®] crystallinity.

TEM images films cast at 70°C reveal a higher miscibility for the systems: unlike the 50TBA-170 film, the blend cast at 70°C (50TBA-70) appears homogeneous. The Kynar[®] crystallinity and the blend morphologies are examined here using the same techniques as previously. During solvent casting at 70°C, crystallization in solution may occur. Hence the crystallization process differs from the one involved after casting at 170°C and differences in the Kynar[®] crystallinity can be awaited. Furthermore the different crystallization processes may also influence the final blend morphology.

WAXS experiments.

WAXS measurements were performed on the Ky-70, H-70, 50TBA-70 and 100TBA-70 films. The spectra of the Ky-70 film is similar to the one obtained for the film cast at 170°C (Ky-170): the Kynar[®] still crystallizes into the α phase. Various studies performed on the PVDF crystallization established, however, that crystallization from a DMF solution at temperatures below 70°C leads to the obtainment of brittle and porous materials crystallized into the β phase ([28], [52]). These results were obtained for the homopolymer (PVDF). In our case, the polymer used is a copolymer containing 10% by weight of hexafluoropropylene (HFP). Hence, we also performed the measurement on a pure PVDF film cast under the same conditions as for the Ky-70 film. The obtained spectrum confirms that the PVDF film was predominantly crystallized into the β phase. We could then ascribe the α phase crystallization for the Ky-70 film to the presence of the comonomer. Furthermore, the Ky-70 film is mechanically flexible and not porous. The use of a copolymer is then consequential: the samples obtained exhibit better mechanical properties and lower crystallinity than samples of pure PVDF and they may also exhibit different crystal polymorphs under the same preparation conditions.

The spectra obtained for the H-70 blend is given with the one of the equivalent blend cast at 170°C in the Figure 11. Whereas the H-170 blend was crystallized into the α phase, the blend cast at 70°C is predominantly crystallized into the β phase. This result indicates that the Kynar[®] crystallization occurs in the presence of the polyelectrolyte. Hence, whatever the PAMPS counterion is, the presence of the polyelectrolyte in the Kynar[®] amorphous phase favours the formation of the β phase. Furthermore, the crystallization ratios measured for the H-70 blend and Ky-70 film are similar (cf Table 5). The nucleation effect observed for the macro-phase separated blend cast at 170°C does not occur here. This result confirms that the crystallization may occur before or simultaneously to the phase separation. The TEM observations performed on the H⁺- form blends show similar morphologies for both casting

temperatures with PAMPS domains of 500 nm to 1 μm in sizes. This observation indicates that the large scale phase separation can probably not occur after the crystallization. Both processes are then simultaneous.

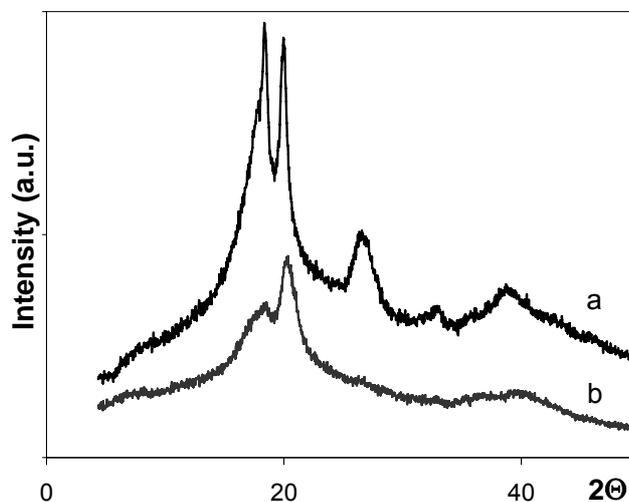


Figure 11: WAXS spectra of the a- H-170 and b- H-70 films.

Finally, for the TBA^+ -containing blends, the same observations as for the equivalent blend cast at 170°C were performed. The crystal polymorph corresponds to the β phase. The measured crystallization ratios decrease as the TBA^+ neutralization ratio increases (Table 5). They are, besides very similar to those measured for the blends cast at 170°C .

Blend	Phase	Membrane crystallinity (%)	Kynar [®] crystallinity (%)	Amorphous peak (\AA)
Ky-70	α	20	20	4.87
H-70	β	14	22	4.57
50TBA-70	β	11	21	4.48
100TBA-70	β	6	14	4.41

Table 5: Crystalline phase, membrane and Kynar[®] crystallinity and position of the amorphous peak for the different membranes cast at 70°C from WAXS measurements.

The same crystallite size was found as for the blends cast at 170°C , except for the H-70 blend. The Ky-70 crystallized into the α phase displays bigger crystallites (with characteristic size of 150\AA) than the TBA^+ blends crystallized into the β phase (100TBA-70 and 50TBA-70 with a

characteristic size of 50 Å). The H-70 blend displays an intermediate crystallite size of about 80 Å.

Finally the amorphous peak (A_1) position is found to be characteristic of the amorphous phase composition, except for the H-70. The amorphous phase corresponding to a miscible blend of Kynar[®] and PAMPS is systematically shifted to lower distances (about 4.5 Å) than the observed distance for the Ky-70 film (4.9 Å). This observation is similar to the one performed for blends cast at 170°C, except for the H-70 blend for which the measured distance is intermediate between those measured for both types of samples.

Optical microscopy.

Polarized optical microscopy was performed on the blends cast at 70°C. Images obtained for the Ky-70 and H-70 films are given in Figure 12. Large (10 μm) and well defined spherulites are observed for the Ky-70 film next to areas displaying smaller crystallized particles. The birefringence observed for the H-70 film is really poor compared to the one observed for the H-170 blend. This may be ascribed to the different crystal polymorph of the H-70 blend and confirms that the crystallites of the β phase may exhibit a dim birefringence. Poorly birefringent and small (< 1 μm) crystalline domains are nevertheless still observed whereas for the TBA⁺ containing blends, the films are not birefringent. This may be due to the blend miscibility which gives rise to a dilution of the crystallinity.

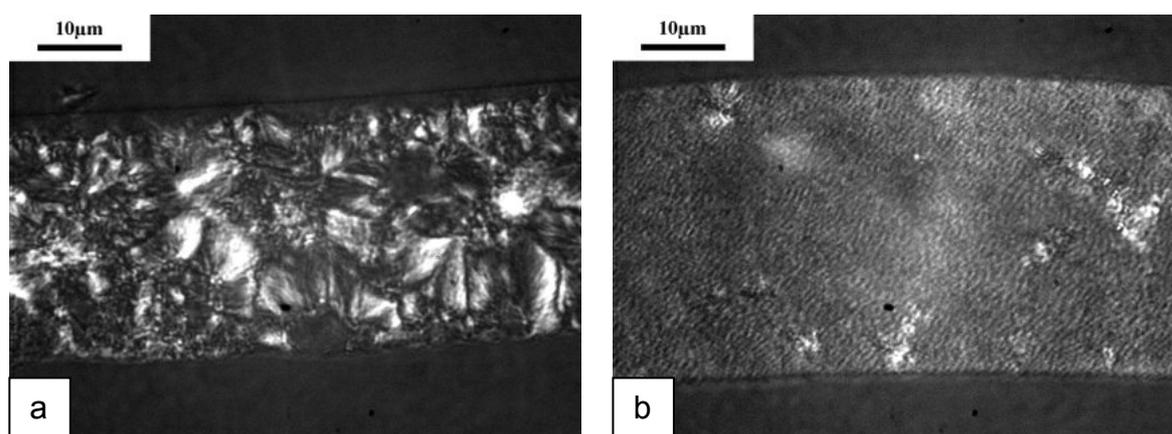


Figure 12: Polarized optical micrographs of the (a) Ky-70 and (b) H-70 films.

TMDSC experiments.

TMDSC measurements performed during the cooling ramp and the second heating ramp show the same behaviour for equivalent blends cast either at 70 or at 170°C. Kynar[®] crystallization occurs at higher temperature within the phase-separated blend (H-70) compared to pure Kynar[®] crystallization. In this case, the crystallization observed corresponds to a crystallization from the melt within a phase-separated blend and is thus comparable to the H-170 film. The effect of the casting is erased. For TBA⁺ containing blends, the crystallization temperature decreases with increasing neutralization ratio. The same crystallization temperatures are measured for equivalent blends even though the aspect of the membrane and the observed morphology in the TEM differ, as for the 50TBA blends.

Those observations are, however, performed after heating the sample up to 200°C. The effect of the casting temperature on the Kynar[®] crystallinity is most probably erased. It seems then to be more relevant to analyze the first heat ramps. For the pure Kynar[®] films, the global crystallinity measured on the total heat flow is the same for both casting temperatures. The recrystallization measured on the non-reversing HF and the melting observed on the reversing HF are though less important for the Ky-70 film than for the Kynar[®] cast at 170°C. Hence crystallization during solvent casting at 70°C seems to lead to higher crystalline perfection but the same crystallization ratio is finally reached.

For the blends, the occurrence of the water evaporation limits the analysis. The melting points can, however, be measured. The blends are found to be similar to their corresponding blends cast at higher temperatures. The melting points measured on the reversing HF and total HF for the H-70 blend are 144°C and 145°C. Then, even crystallized into a different crystal polymorph, the melting points of both films (H-70 and H-170) are identical. This result indicates simply that the Kynar[®] phase is pure. For the TBA⁺ containing blends, a melting point depression is measured as in the case of the films cast at 170°C. The measured melting point on the reversing HF (or total HF) are 139°C (147°C), 134°C (143°C) and 124°C (137°C) for neutralization ratios of 50, 100 and 120%, respectively. Hence, TMDSC measurements do not establish differences related to the crystallization process for the blends.

SAXS measurements.

SAXS spectra obtained for the film of pure Kynar[®] cast at 70°C and for the 100TBA-70 blend are given in Figure 13 in the log-log and $q^2 \cdot I(q) = f(q)$ representations. For comparison, the spectrum corresponding to the equivalent blend cast at 170°C (100TBA-170) is also presented.

We observe that the crystallization of pure Kynar[®] during solvent evaporation at 70°C leads to the obtainment of the same scattering profile as for the Kynar[®] crystallized from the melt. The same long period (Lp) is measured (80 Å). For the 100TBA-70 blend, the scattering profile is completely different from the one of the 100TBA-170 blend: the $I(q)$ spectrum displays a weak scattering at $q=0$ followed by a maximum. In the log-log representation, only one q^{-4} scattering regime is observed on a wide range of q values ($0.05 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.18 \text{ \AA}^{-1}$). This scattering can be attributed to the crystalline – amorphous interfaces. On the $q^2.I(q)$ representation, a maximum appears at 0.032 \AA^{-1} indicating the size of the Kynar[®] long period within this blend. The long period is thus measured at 200 Å and corresponds to a highly swollen amorphous lamella compared to the long period measured for the 100TBA-170 blend.

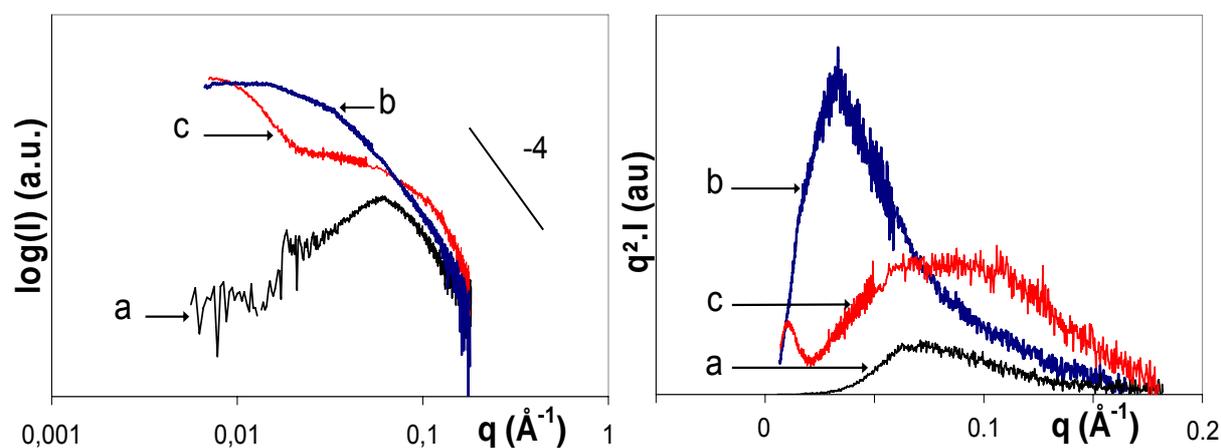


Figure 13: SAXS measurements performed on the a- Ky-70, b- 100TBA-70 and c- 100TBA-170 films. The log-log and the $q^2.I(q)$ representations are presented.

The spectrum of the 50TBA-70 blend is perfectly identical to the one of the 100TBA-70 blend and the scattering profile was also confirmed with measurements performed on the ESRF beamline. Hence the structurations of the TBA⁺ containing blends cast at 70°C are perfectly identical. SAXS measurements clearly indicate that crystallization occurs during the solvent casting within completely homogeneous blends.

The Invariant can be calculated for the 100TBA-70 blend and enables the determination of the electronic density of the amorphous phase. The 100TBA-70 blend displays a lower amorphous density ($0.32 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$) than the one measured for the equivalent blend cast at higher temperature ($0.39 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ for the 100TBA-170 blend). Since the 100TBA-170 blend displays some heterogeneity, the amorphous lamella composition may content a higher amount of Kynar[®] increasing the measured density. The crystallization during solvent casting at

relatively low temperature may also influence the final density of the blend leading to lower densities by freezing the system before the complete solvent evaporation. The measurement of the electronic amorphous density is though still a characteristic of the blend composition. In this case, the obtainment of a lower amorphous density explains at least partly why the long period increases. It also confirms that the amorphous blend composition depends on the casting conditions.

SAXS studies performed on PVDF / PMMA blends ([51]) have shown that the PVDF long period increases very strongly with the PMMA content. The amorphous layers are swelled with PMMA and their characteristic size increases considerably. The crystalline lamellae are thus pushed more and more apart as the concentration of PMMA increases but their size do not vary. In our case, the increase of the long period is observed in the case of completely miscible blends cast at low temperature. In our previous studies, the solubility behaviour of the blend in DMF solutions as well as the final blend morphologies (Chapitre III[23]) were examined. These investigations established the occurrence of a LCST behaviour for the Kynar[®] / PAMPS blend. The identical long period measured here for pure Kynar[®] and for the blends cast at 170°C may then be another indication of the miscibility decrease at high temperature.

CONCLUSION

In this work, we studied PAMPS / Kynar[®] blends and more specifically the influence of the PAMPS counterion on the Kynar[®] crystallinity. The use of TBA⁺ counterions leads to the obtainment of homogeneous blends ([39]). The miscibility of the blend disturbs the Kynar[®] crystallization and several major consequences are highlighted in this study. A delay in the crystallization is induced by the Kynar[®] dilution in PAMPS which slows down the transport process of PVDF segments to the crystallite – melt interface. The blend miscibility favours the formation of the β crystalline polymorph to the detriment of the α phase which is obtained for pure Kynar[®]. Besides, lower crystallization ratios are measured when the miscibility increases leading to non-birefringent films and decreasing melting points.

SAXS measurements provide informative results regarding the influence of the blending process conditions on the determination of either the blend morphologies or the Kynar[®] crystallinity. Casting at a temperature higher than the melting point of Kynar[®] favours the phase separation (LCST behaviour). Even for highly miscible blends such as 100TBA⁺ samples, some heterogeneity is observed. In this case, the Kynar[®] crystallization occurs after

the total solvent evaporation and thus after the possible phase separation. The crystallinity features depend then on the blend morphology. Conversely, during the solvent casting at 70°C, the Kynar[®] crystallization may occur before or simultaneously with a possible phase separation. The crystallization in the presence of the polyelectrolyte favours then the obtainment of the β phase even for incompatible blends. Furthermore, if the crystallization occurs within a completely miscible blend, its features will not be controlled by the blend morphology. Swollen amorphous lamellae are thus observed. This process may also favour the obtainment of miscible blends if the phase separation occurs lately, for instance for slightly incompatible blends. In the case of the H-70 blend, however, the competition between the crystallization and the phase separation did not hamper the large scale phase separation to occur.

Regarding these results, it appears that the casting conditions may have a strong influence on the Kynar[®] crystallization. The blend morphologies may determine the crystalline features and reversely, the crystallization process may influence the final blend morphology. For the system presented here, the Kynar[®] crystallization process can be looked as a supplementary parameter which could be determining for both the blend morphologies and properties.

Acknowledgements

The authors would like to thank S. Lebreton and the LEM laboratory at CERDATO for facilitating X-Ray scattering experiments. We are also grateful to E. Di Cola, M. Cloître and N. Merlet for sharing a little bit of their beamline time at ESRF.

REFERENCES

- [16] J. A. Kerres, *Fuel Cells*, 2005, 5, 230-247
- [17] S. Swier, M. T. Shaw, R. A. Weiss, *Journal of Membrane Science*, 2006, 270, 22-31
- [18] J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Polymer*, 2005, 46, 10809-10816
- [19] S. Ren, G. Sun, C. Li, Z. Wu, W. Jin, W. Chen, Q. Xin, X. Yang, *Materials Letters*, 2006, 60, 44-47
- [20] K-Y. Cho, J-Y. Eom, H-Y. Jung, N-S. Choi, Y. M. Lee, J-K. Park, J-H. Choi, K-W. Park, Y-E, Sung, *Electrochimica Acta*, 2004, 50, 583-588
- [21] A. Mokrini, M. A. Huneault, *Journal of Power Sources*, 2006, 154, 51-58
- [22] N. Chen, L. Hong, *Polymer*, 2004, 45, 2403-2411
- [23] F. A. Landis, R. B. Moore, *Macromolecules*, 2000, 33, 6031-6041
- [24] J. B. Lando, H. G. Olf, A. J. Peterlin, *Journal of Polymer Science, Part A1*, 1966, 4, 941-951
- [25] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro, *Polymer Journal*, 1972, 3, 600-610
- [26] W. W. Doll, J. B. Lando, *Journal of Macromolecular Science, Physics*, 1970, 4, 309-329
- [27] A. J. Lovinger in "Developments in Crystalline Polymers", D. C. Bassett, Applied Science Publishers, 1982, Chapter 5
- [28] R. Jr Gregorio, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100, 3272-3279
- [29] J. G. Jr Bergman, J. H. McFee, G. R. Crane, *Applied Physics Letter*, 1971, 18, 203-205
- [30] K. Nakamura, Y. Wada, *Journal of Polymer Science, Part A2*, 1971, 9, 161-173
- [31] W. W. Doll, J. B. Lando, *Journal of Macromolecular Science, Physics*, 1968, 2, 205-218
- [32] K. Matsushige, K. Nagata, S. Imada, T. Takemura, *Polymer*, 1980, 21, 1391-1397
- [33] R. L. Miller, J. Raison, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 1976, 14, 2325-2326
- [34] W. W. Doll, J. B. Lando, *Journal of Macromolecular Science, Physics*, 1970, B4, 889-896
- [35] J. Scheinbeim, C. Nakafuku, B. A. Newman, K. D. Pae, *Journal of Applied Physics*, 1979, 50, 4399-4405
- [36] A. J. Lovinger, *Polymer*, 1981, 22, 412-413

-
- [37] G. T. Davis, J. E. McKinney, M. G. Broadhurst, S. C. Roth, *Journal of Applied Physics*, 1978, 49, 4998-5002
- [38] D. Song, D. Yang, Z. Feng, *Journal of Materials Science*, 1990, 25, 57-64
- [39] C. M. Gibon, PhD Thesis, « Membrane composite polymère fluoré / polyélectrolyte pour pile à combustible : relations structure – propriétés. », 2006
- [40] B. Wunderlich, *Thermochimica Acta*, 1997, 300, 43-65
- [41] Y.A. Aggour, *Journal of Materials Science*, 2000, 35, 1623-1627
- [42] J. Travas-Sejdic, A. Eastal, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 75, 619-628
- [43] M. A. Bachmann, J. B. Lando, *Macromolecules*, 1981, 14, 40-46
- [44] S. Weinhold, M. H. Litt, J. B. Lando, *Macromolecules*, 1980, 13, 1178-1183
- [45] Guinier A., « *Théorie et Technique de la Radiocristallographie* », Dunod, Paris 1956
- [46] T. Nishi, T. T. Wang, *Macromolecules*, 1975, 8, 909-915
- [47] P. J. Flory, “*Principles of Polymer Chemistry*”, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953
- [48] D. Espinat, *Revue de l’Institut Français du Pétrole*, 1990, 45, 6
- [49] *Polymer Handbook*, 4th Edition, J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke Editors, Wiley Interscience
- [50] R. Hasegawa, M. Kobayashi, H. Tadokoro, *Polymer Journal*, 1972, 5, 591-599
- [51] C. Leonard, J. L. Halary, L. Monnerie, F. Micheron, *Polymer Bulletin*, 1984, 11, 195-202
- [52] T-H. Young, J-H. Huang, W-Y. Chuang, *European Polymer Journal*, 2002, 38, 63-72
- [53] W. Ullmann, J. H. Wendorff, *Composites Science and Technology*, 1985, 23, 97-112

Chapitre V

Morphologies et propriétés des membranes protonées.

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que l'utilisation de contre-ions de type tétrabutylammonium (TBA^+) pour le PAMPS permettait l'obtention de mélanges miscibles. Pour l'utilisation de la membrane en pile à combustible, la conductivité protonique doit pouvoir être assurée de façon efficace. Ainsi les polyélectrolytes doivent se présenter sous forme acide. Dans le cas des membranes réalisées sous forme TBA, un échange d'ion est donc réalisé : il s'agit du traitement de protonation dont le protocole a été décrit au chapitre II. Cependant, nous avons également montré que les mélanges de Kynar[®] avec la forme acide du PAMPS donnaient lieu à des macro-séparations de phase. Les membranes n'étant pas réticulées, ce traitement de protonation pourrait donc entraîner des changements de morphologie des mélanges.

Dans ce chapitre nous nous sommes donc intéressés à différents aspects de ce traitement de protonation. Nous avons tout d'abord tenté d'estimer l'efficacité du traitement ainsi que son influence sur les morphologies des membranes obtenues et sur la cristallinité du Kynar[®]. Nous avons ensuite caractérisé les propriétés de ces membranes pour l'utilisation en pile à combustible.

V.1. Traitement de protonation

Des mesures ont été réalisées afin d'estimer l'efficacité de l'échange d'ion. Les résultats sont présentés ci-dessous. Ces traitements de protonation ont été réalisés sur des membranes non réticulées contenant un polymère hydrosoluble. Nous avons donc voulu vérifier que le polyélectrolyte n'était pas extrait de la membrane lors de cette étape. Il est en effet essentiel pour les propriétés de conduction que la composition de la membrane ne soit

pas altérée par les passages successifs dans des bains d'eau ou d'acides. Les résultats obtenus sont présentés ici.

V.1.1. Efficacité du traitement de protonation

V.1.1.1. Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

L'efficacité des traitements de protonation a été suivie par spectroscopie IR: les spectres des membranes sont enregistrés en réflexion par ATR (Attenuated Total Reflection). Les films sont en effet trop épais et trop absorbants pour réaliser les spectres en transmission. Le suivi a été réalisé sur une membrane 100TBA-170. Le spectre IR de cette membrane avant protonation est donné en Figure V.1. La bande d'absorption située entre 2800 et 3100 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation symétriques et anti-symétriques des groupements CH_2 et CH_3 . Ce massif est en grande partie attribuable aux contre-ions TBA^+ . Nous avons essayé de suivre qualitativement l'évolution de ces bandes d'absorption.

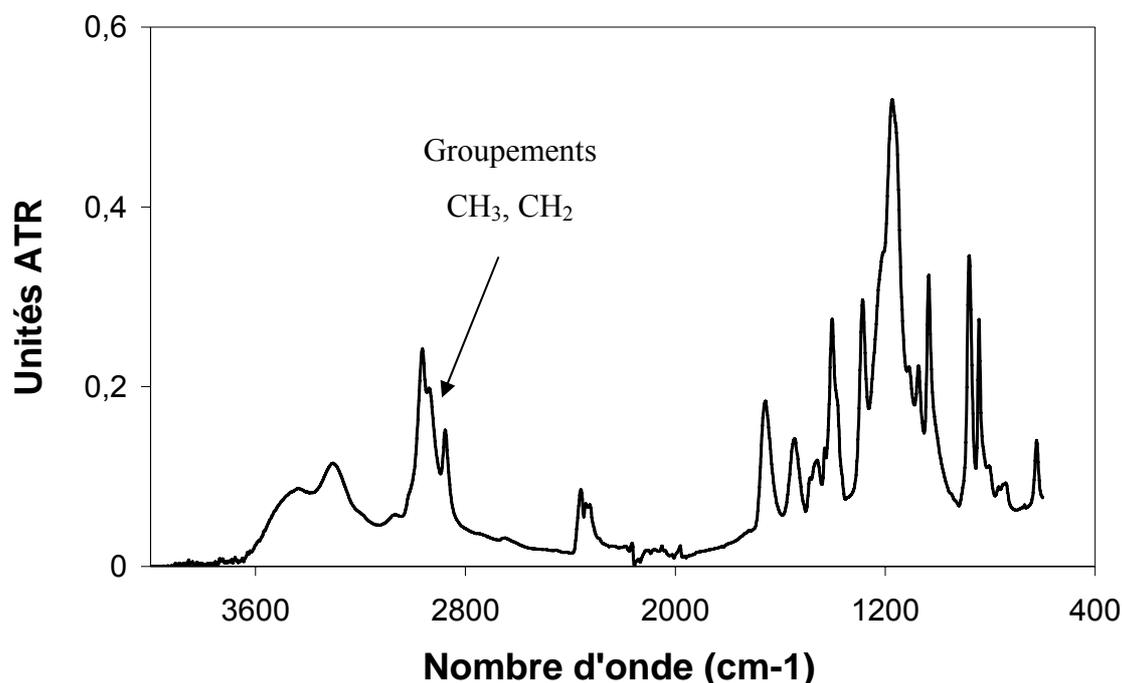


Figure V.1: Spectre IR d'une membrane neutralisée par 100% de TBA^+ (100TBA-170).

Un agrandissement des spectres est donné en Figure V.2. Les lignes de base ont été superposées à 2400 cm^{-1} . On observe une nette diminution de l'amplitude du massif centré vers 2900 cm^{-1} au fur et à mesure des étapes de protonation. Les membranes protonées à 100°C ou à température ambiante semblent être quasiment identiques à la fin des traitements de protonation respectifs. Cependant on observe également une déviation de la ligne de base. Le massif observé est situé à proximité de celui des vibrations des groupements OH et NH. La ligne de base doit donc être assez sensible à des variations de l'hydratation de la membrane et il est difficile de faire une analyse beaucoup plus précise. Cependant, on peut tout de même conclure à l'efficacité du traitement de protonation, même à température ambiante

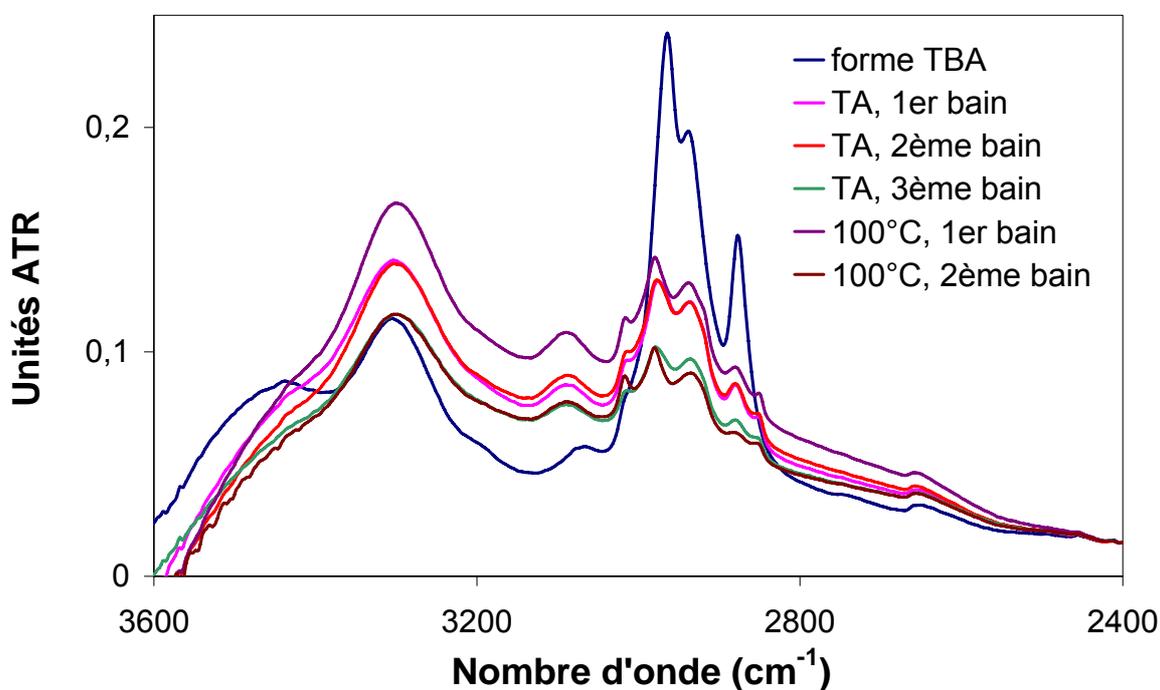


Figure V.2: Agrandissement des spectres IR obtenus au cours des traitements de protonation (TA = température ambiante).

V.1.1.2. Spectroscopie RMN

L'efficacité de la protonation a également été estimée par ^1H -RMN. Les membranes protonées ont été dissoutes dans le DMF deutéré pour l'analyse. Le spectre obtenu pour la membrane protonée à température ambiante est détaillé en Figure V.3. Les pics situés entre 1 et 2.2 ppm correspondent uniquement à des pics du PAMPS et du contre-ion TBA^+ . On peut donc en déduire la proportion de monomères AMPS encore neutralisés par le TBA^+ . Le calcul donne environ 10% de monomères sous forme TBA^+ dans le cas de la protonation à température ambiante contre 6% lorsque la protonation est faite à 100°C .

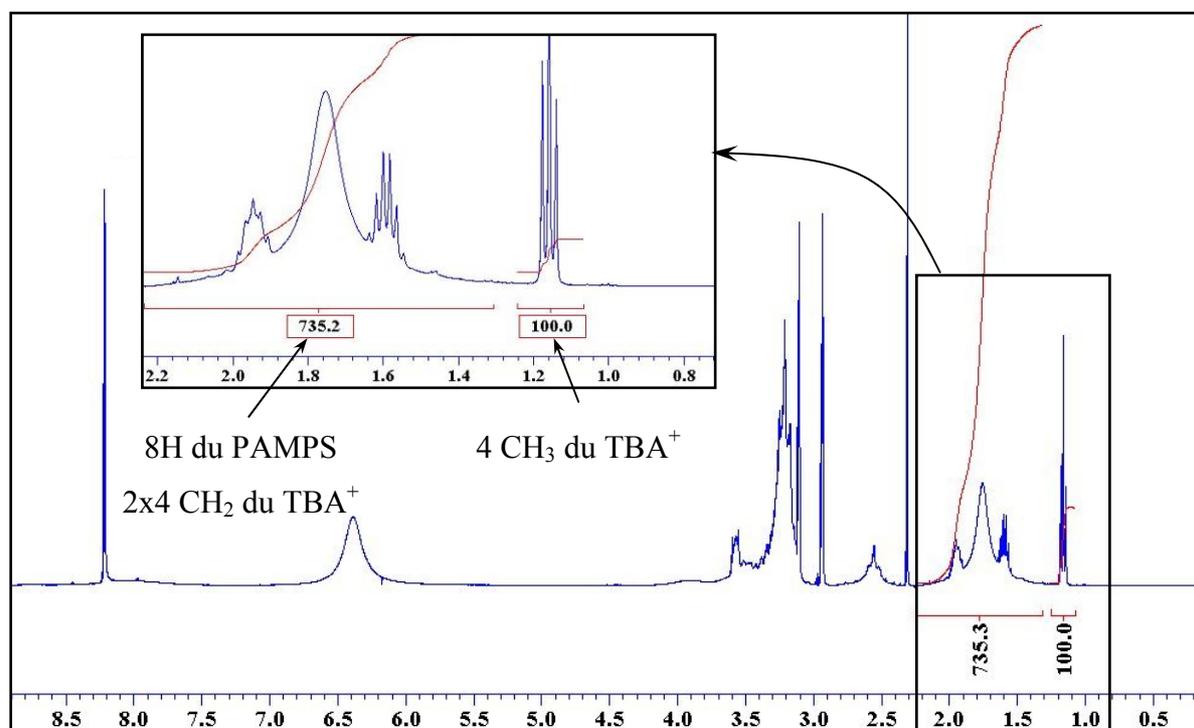


Figure V.3: Spectre ^1H -RMN de la membrane 100TBA-170 protonée à température ambiante. L'encart montre un agrandissement des pics situés entre 1 et 2.2 ppm.

V.1.2. Composition des membranes

V.1.2.1. Analyses élémentaires

Les travaux présentés ici ont été réalisés avec des membranes non réticulées. Nous avons donc voulu vérifier d'une part, que le PAMPS hydrosoluble n'était pas extrait des membranes lors des traitements de protonation et d'autre part, qu'il ne se dissolvait pas lors des mesures de gonflement ou de conductivité effectuées dans l'eau. Des analyses élémentaires ont été effectuées sur plusieurs membranes. Tous les échantillons analysés sont issus de la même membrane (100TBA-170) qui sert de référence pour les microanalyses. Elles ont subi des traitements de protonation et/ou d'immersion dans un bain d'eau bouillante :

- Référence: 100TBA-170
- A → 100TBA-170 après immersion 5 H dans l'eau bouillante
- B → 100TBA-170-P100: 100TBA-170 après protonation à 100°C
- C → 100TBA-170-P100 après immersion 5 H dans l'eau bouillante
- D → 100TBA-170-PTA: 100TBA-170 après protonation à température ambiante
- E → 100TBA-170-PTA après immersion 5 H dans l'eau bouillante

Les éléments C, N, F et S ont été dosés. Les rapports C/S, C/N, F/S et F/N sont ensuite utilisés pour le calcul de la composition molaire de la membrane en PAMPS. Les résultats sont résumés sur la Figure V.4. Plusieurs valeurs de la composition molaire en PAMPS sont données pour chaque membrane, correspondant aux calculs réalisés à partir des rapports cités ci-dessus. Les barres d'erreur ont été calculées à partir des incertitudes estimées sur les mesures.

Une composition molaire en PAMPS de 15% est mesurée pour la membrane de référence. Ce résultat montre que les mesures permettent effectivement de retrouver la composition initiale de la membrane (composition molaire initiale de 15% en PAMPS). Pour la majorité des membranes ayant subi un traitement d'immersion dans l'eau ou l'acide (A, B, C et E), une tendance à une diminution de la quantité de PAMPS est observée. Cependant, vue la précision de la mesure, la perte en polyélectrolyte est difficilement estimable en particulier pour les membranes A, B et C pour lesquelles un ou deux des éléments requis n'a pas pu être dosé. On constate tout de même qu'après plusieurs heures dans l'acide ou l'eau bouillante, la membrane contient encore une quantité de polyélectrolyte importante et suffisante pour assurer les propriétés de conduction ionique de la membrane.

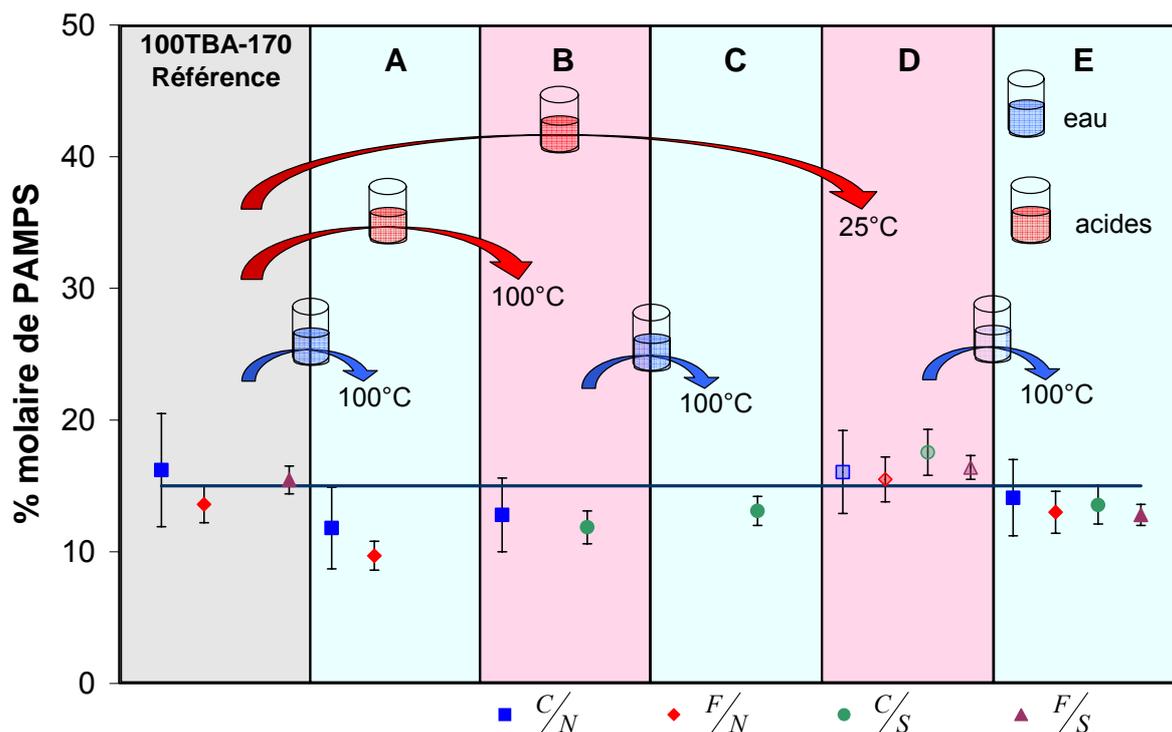


Figure V.4: Compositions molaires en PAMPS calculées à partir des rapports de composition C/N, F/N, C/S et F/S mesurés en analyse élémentaire pour les membranes 100TBA-170 (Référence), 100TBA-170 après 5H dans l'eau bouillante (A), 100TBA-170-P100 (B), 100TBA-170-P100 après 5H dans l'eau bouillante (C), 100TBA-170-PTA (D) et 100TBA-170-PTA après 5H dans l'eau bouillante (E). Le trait horizontal indique la valeur théorique attendue pour la composition des membranes.

V.1.2.2. Spectroscopie RMN

Afin de compléter ces résultats, la composition des membranes avant et après protonation a également été estimée à partir de spectres ^1H -RMN. Ces spectres ont été effectués sur les solutions des membranes dissoutes dans le DMF deutéré. Par ailleurs, les spectres ^1H -RMN de chacun des constituants ont été réalisés de façon indépendante. Ils ont permis une identification des pics et un décompte des protons plus facile pour chaque massif. Le spectre ^1H -RMN de la membrane 100TBA-170-PTA (membrane D) est donné en illustration sur la Figure V.5. Trois massifs de pics ont été utilisés pour le calcul de la composition, ils sont notés P_1 , P_2 et P_3 sur le spectre.

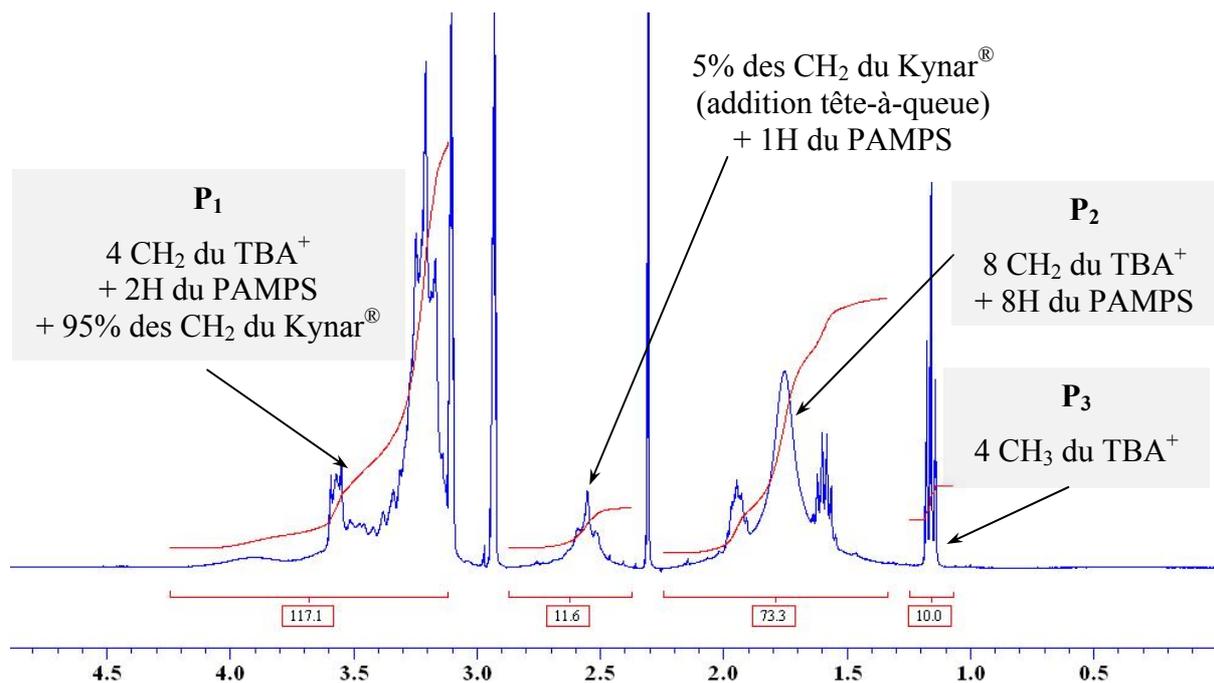


Figure V.5: Spectre ^1H -RMN de la membrane 100TBA-170-PTA (nommé D dans la Figure V.4). Les massifs de pics sont identifiés et le décompte des protons pour chaque massif est indiqué.

Les calculs donnent les résultats suivants pour la composition des membranes B et D ainsi que pour la membrane de référence:

- Référence:100TBA-170: 13% en mole de PAMPS
- B: 100 TBA-170-P100: 11% en mole de PAMPS
- D: 100 TBA-170-PTA: 13% en mole de PAMPS

Ces résultats confirment qu'une grande quantité de polyélectrolyte reste dans la membrane après les traitements de protonation. L'extraction du PAMPS semble être très lente. Ceci est certainement dû aux grandes masses molaires des polymères utilisés qui entraînent la formation d'enchevêtrements entre chaînes. Pour une utilisation à long terme en pile à combustible, une réticulation pourrait être nécessaire. Cependant, la stabilité de la membrane est satisfaisante pour l'étude présentée ici.

V.2. Morphologies et cristallinité

Après le traitement de protonation, l'aspect macroscopique des membranes n'est globalement pas modifié. Les membranes homogènes (50TBA-70, 100TBA-70 et 100TBA-170) étaient souples et transparentes avant le traitement de protonation et quelle que soit la température utilisée pour le traitement, leur aspect macroscopique ne change pas. La membrane 50TBA-170 présentait une macro séparation de phase et une miscibilité partielle. Avant les traitements de protonation, elle apparaissait légèrement diffusante et la membrane était souple. Les membranes obtenues après protonation sont en revanche plus diffusantes et perdent en souplesse. La photographie donnée en Figure V.6 présente l'aspect macroscopique de la membrane d'origine ainsi que celui des membranes protonées.

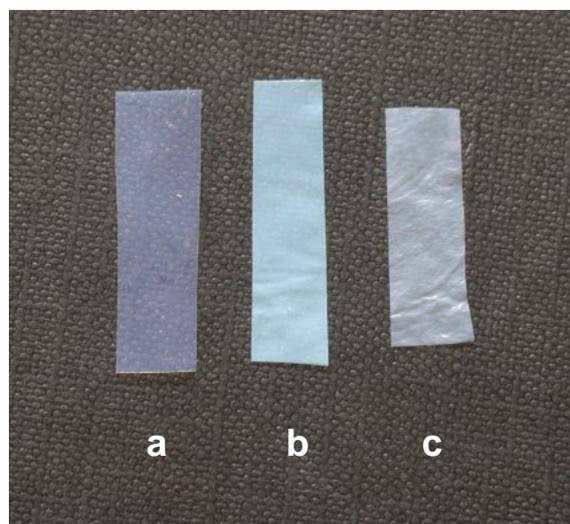


Figure V.6: Photos de la membrane 50TBA-170 a) avant protonation (50TBA-170), b) après protonation à température ambiante (50TBA-170-PTA) et c) après protonation à 100°C (50TBA-170-P100).

Il semble donc qu'il puisse y avoir une évolution des morphologies des membranes après le traitement de protonation. Nous présentons ici les observations réalisées en microscopie, en analyse calorimétrique et en diffraction des rayons X sur les membranes protonées. Ces observations sont comparées à celles réalisées sur les membranes non protonées.

V.2.1. Microscopie électronique à transmission

Les morphologies des membranes protonées à température ambiante ou à 100°C ont été caractérisées en microscopie électronique à transmission. Nous nous sommes intéressés à l'évolution de ces morphologies pendant le traitement de protonation puis à leur stabilité lors de séjours dans l'eau bouillante. Cette deuxième étape permet d'évaluer la stabilité des morphologies des échantillons dont les propriétés de gonflement, de perméabilité ou de conductivité ont été caractérisées.

Comme au cours des analyses précédentes, aucun marquage spécifique des coupes n'a été utilisé. Le contraste observé est dû à la différence de densité électronique entre les constituants du mélange. Le contraste observé est lié à la différence de densité électronique entre le Kynar[®] et le PAMPS.

V.2.1.1. Morphologies observées après protonation

Les Figure V.7 et Figure V.8 présentent les clichés obtenus pour les membranes reprotonées contenant un PAMPS initialement neutralisé avec 100% et 50% de TBA⁺ respectivement. Pour comparaison, les clichés MET des membranes correspondantes avant protonation sont également donnés.

Les membranes de type 100TBA et 50TBA-70 présentent avant protonation des morphologies homogènes. Les morphologies des membranes protonées à température ambiante ne semblent pas être sérieusement affectées par l'échange d'ion. On constate cependant pour les membranes 100TBA-70-PTA et 50TBA-70-PTA l'apparition de nodules blancs et de filaments noirs de tailles inférieures à 10 nm. La membrane 100TBA-170-PTA ne présente pas de contraste électronique. Le traitement de protonation effectué à 100°C a logiquement un impact plus important sur la morphologie. Des domaines de PAMPS de taille 30 à 50 nm apparaissent pour les membranes initialement homogènes.

Une macro-séparation de phase ainsi qu'une miscibilité partielle ont été mises en évidence pour la membrane 50TBA-170. Après les traitements de protonation, la morphologie évolue de la même façon aux deux températures : une morphologie de type bicontinue est obtenue. L'interface entre domaines macro-séparés est cependant plus nette après protonation à 100°C.

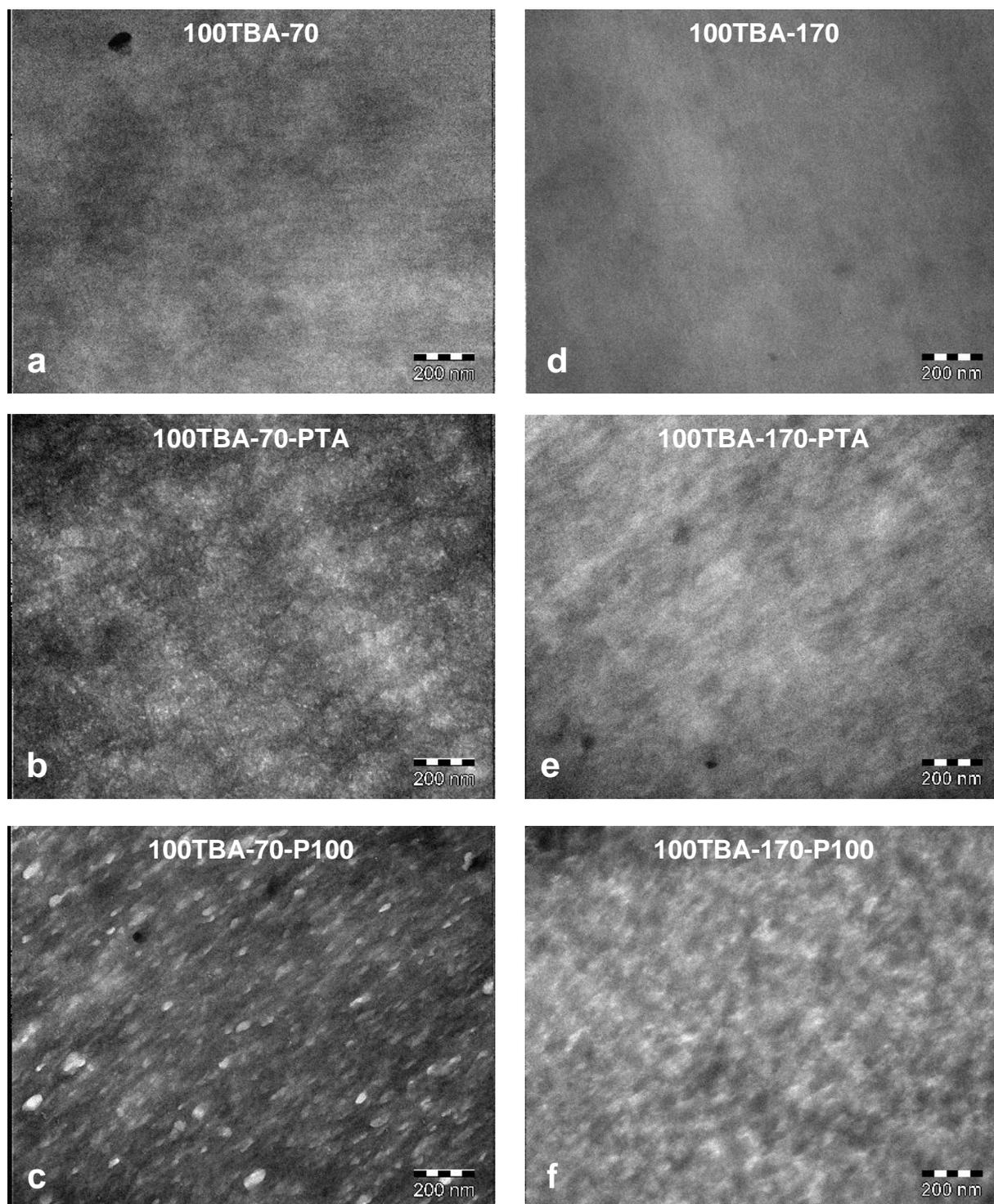


Figure V.7: Clichés de microscopie électronique à transmission pour les membranes contenant un polyélectrolyte neutralisé avec 100% de contre-ions TBA⁺ avant et après protonation. a- 100TBA-70, b- 100TBA-70 protonée à température ambiante, c- 100TBA-70 protonée à 100°C, d- 100TBA-170, e- 100TBA-170 protonée à température ambiante et f- 100TBA-170 protonée à 100°C.

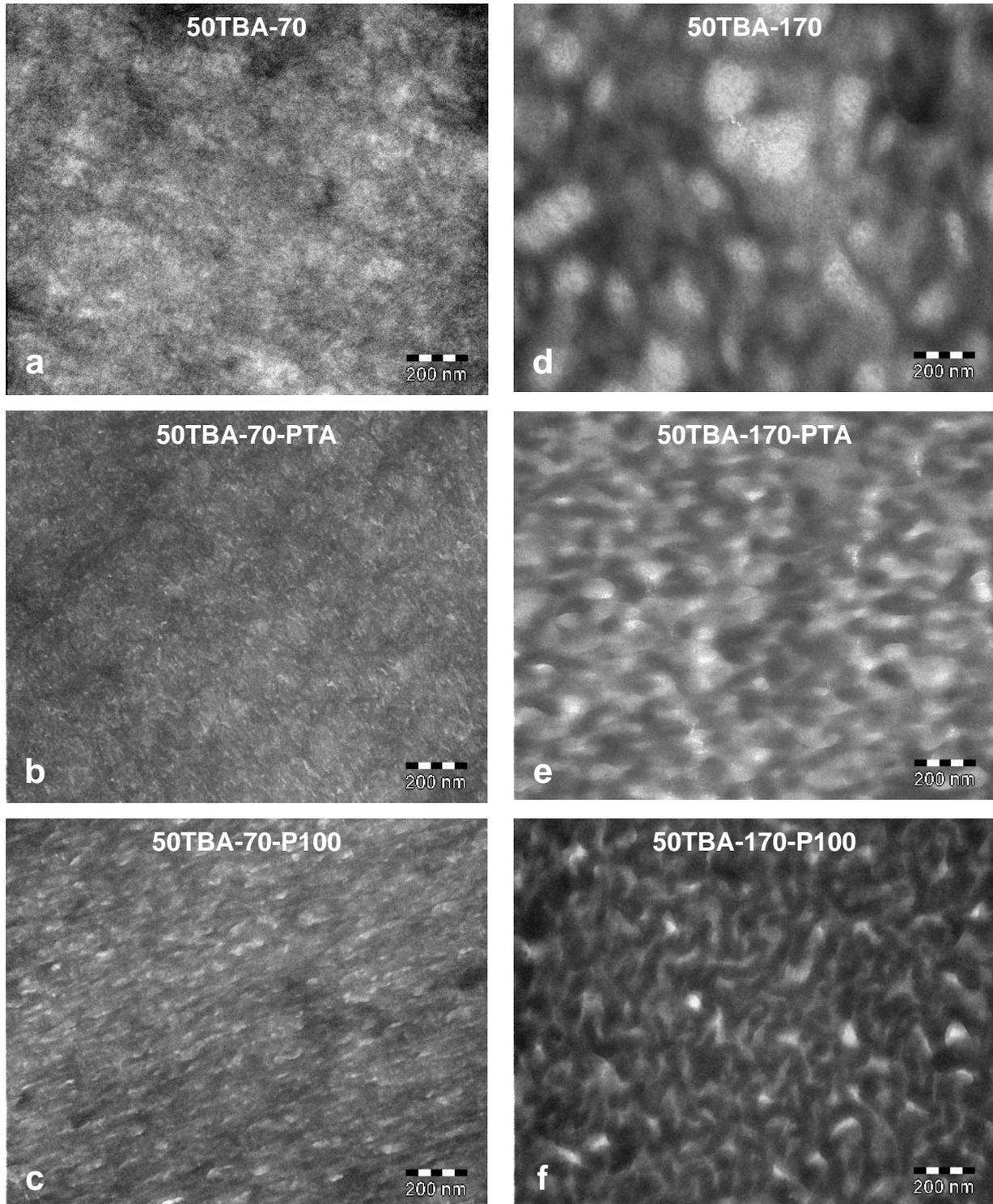


Figure V.8: Clichés de microscopie électronique à transmission pour les membranes contenant un polyélectrolyte neutralisé avec 50% de contre-ions TBA⁺ avant et après protonation. a- 50TBA-70, b- 50TBA-70 protonée à température ambiante, c- 50TBA-70 protonée à 100°C, d- 50TBA-170, e- 50TBA-170 protonée à température ambiante et f- 50TBA-170 protonée à 100°C.

V.2.1.2. Stabilité des morphologies après protonation

La membrane 100TBA-170-P100 présente une des morphologies les moins modifiées par le traitement de protonation. Ainsi afin d'estimer la stabilité de la morphologie de cette membrane, deux types de traitements thermiques ont été appliqués :

- un recuit au-dessus du point de fusion du Kynar[®] à 180°C pendant 60 h.
- un traitement thermique dans l'eau bouillante pendant 1 h.

Les clichés de MET obtenus sont donnés en Figure V.9. Comme précédemment aucun marquage n'a été utilisé.

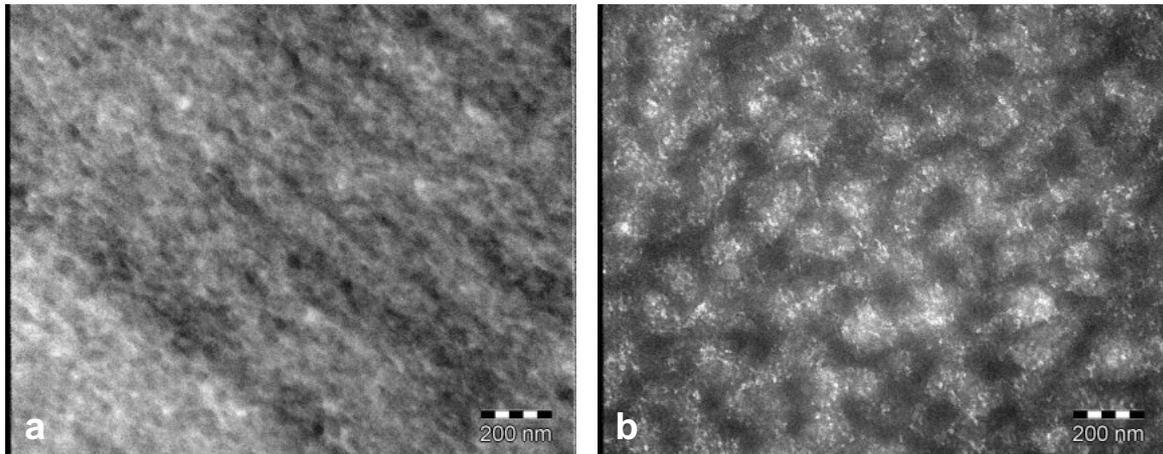


Figure V.9: Clichés de microscopie électronique à transmission de la membrane 100TBA-170-P100 obtenus après deux types de traitement thermique : a- 60 h à T = 180°C et b- 1 h dans l'eau bouillante.

Le traitement thermique réalisé à 180°C ne semble pas modifier la morphologie du mélange (cf Figure V.9 a). L'échelle de la structuration observée reste la même. Par contre, un traitement d'une heure dans l'eau bouillante a un impact plus marqué sur la morphologie. Deux échelles de structuration sont observées (Figure V.9 b) : des nodules de PAMPS de 10 nm sont observés et une structuration plus grossière (150 nm) est observée. A cette échelle, la structuration semble de type bicontinue.

La membrane 50TBA-170-P100 a également subi ces traitements thermiques. La morphologie observée après protonation est présentée en Figure V.10 a. Différentes séries de membranes ont été réalisées et nous avons constaté que des faibles variations des temps utilisés pour les bains de protonation pouvaient entraîner des variations importantes sur les

morphologies de cette membrane. Ainsi la morphologie observée en Figure V.10 c a également été observée pour la membrane 50TBA-170-P100 après protonation.

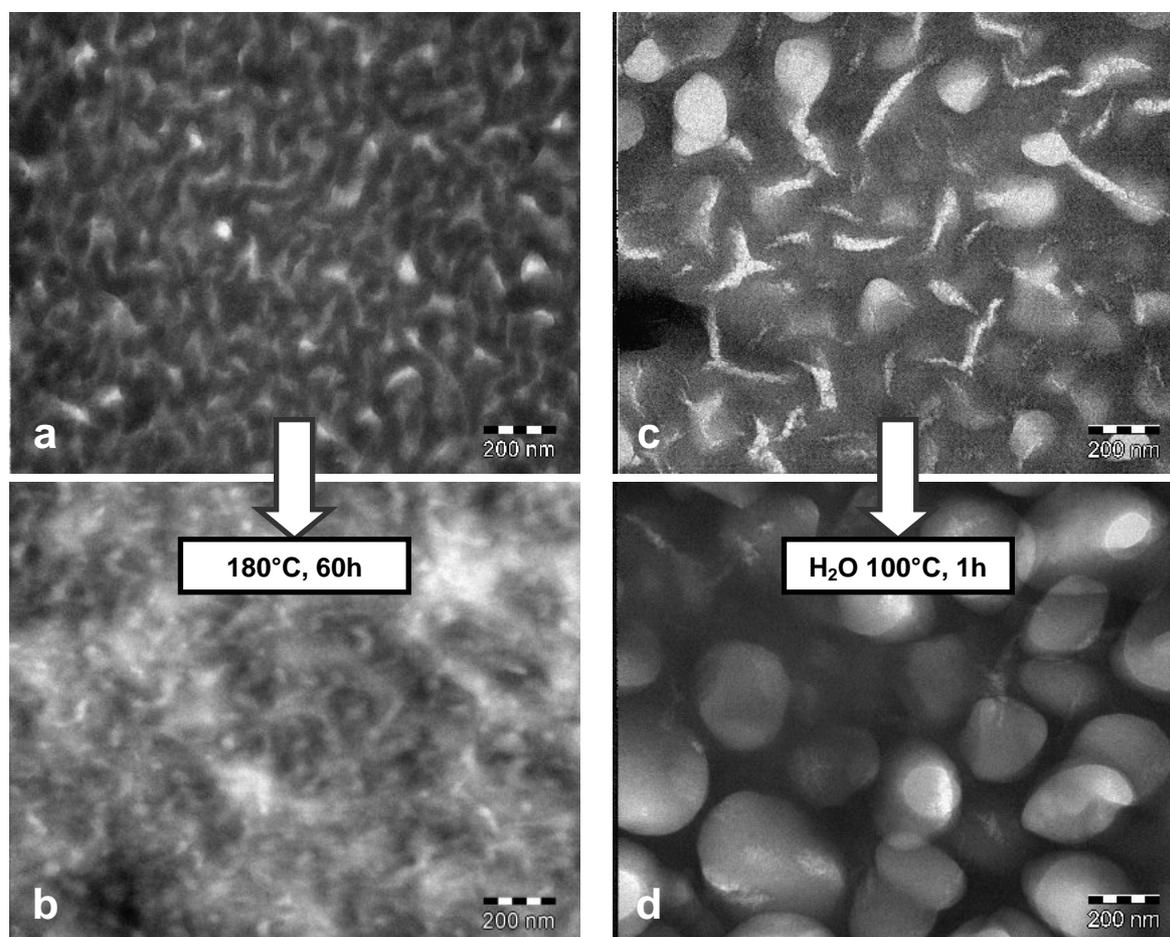


Figure V.10: Clichés de microscopie électronique à transmission de la membrane 50TBA-170-P100 : a) et c) après protonation, b) après recuit au-dessus du point de fusion du Kynar[®] à 180°C pendant 60 h et d) membrane c) après 1 h dans l'eau bouillante.

Après un recuit à 180°C (i.e. au-dessus du point de fusion du Kynar[®]), une séparation de phase était attendue compte tenu de l'incompatibilité du mélange Kynar[®] / PAMPS H⁺ constatée au cours de l'étude précédente. Cependant, la morphologie ne semble pas évoluer dans ce sens (l'échelle de la séparation reste la même). Les polymères de grande masse utilisés n'ont probablement pas assez de mobilité en fondu pour se réorganiser. Par contre, lors du traitement thermique de la membrane gonflée dans l'eau, la morphologie semble évoluer beaucoup plus rapidement. Après une heure d'immersion dans l'eau bouillante, la membrane obtenue est complètement macro-séparée.

Ces résultats sont importants pour l'interprétation des caractérisations des propriétés de perméabilité et de conductivité de ces membranes. L'influence de ces morphologies sur les propriétés sera détaillée en V.3. Ces résultats montrent de plus que la réorganisation du système n'est rendue possible que par la présence d'un solvant (l'eau dans ce cas) qui apporte de la mobilité au système.

V.2.2. Analyse calorimétrique: TMDSC

L'analyse calorimétrique des membranes protonées a été faite en modulation de température. Cette analyse permet d'enregistrer deux signaux : le signal qu'on notera « Rev » et le signal total. Les événements présentant une variation de capacité calorifique sont enregistrés sur le signal Rev, ce qui permet par exemple de séparer la transition vitreuse de la relaxation enthalpique pour certains systèmes. Tous les événements présentant une variation de flux thermique sont enregistrés sur le signal total. La différence entre ces deux signaux donne accès au signal appelé « Non Rev ». Les événements de type cristallisation, évaporation et certaines fusions apparaissent sur ce signal. La transition vitreuse et certaines fusions apparaissent sur le signal Rev.

Le protocole appliqué pour l'analyse calorimétrique des membranes protonées est le même que celui appliqué précédemment, il est détaillé en annexe. Les Figure V.11 et Figure V.12 présentent les signaux Rev et Non Rev obtenus pour la membrane 100TBA-170 avant et après protonation à 100°C. Les thermogrammes obtenus pour ces deux membranes sont caractéristiques de toutes les membranes. Les remarques ou observations réalisées à partir de ces deux mesures ont également été faites avec toutes les autres membranes reprotonées à température ambiante ou à 100°C et sont donc générales.

La Figure V.11 présente la première rampe de chauffage appliquée pour l'analyse en calorimétrie de ces deux membranes.

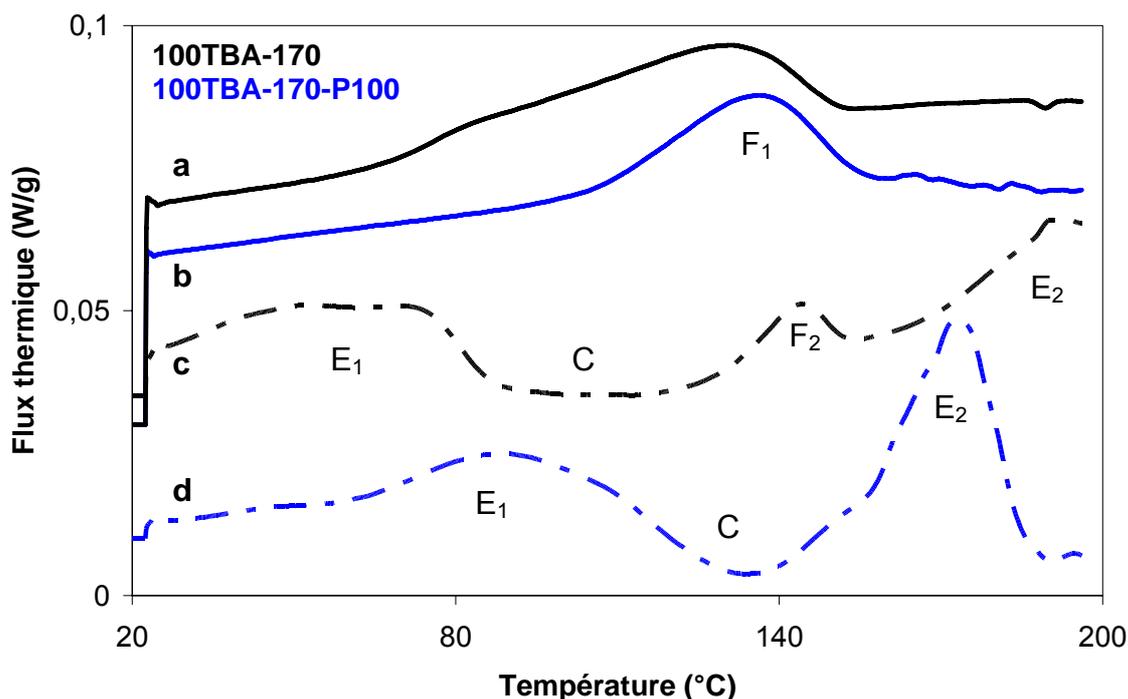


Figure V.11: Première rampe de chauffage en analyse calorimétrique de la membrane 100TBA-170 avant et après protonation. Les courbes en trait plein ou trait pointillé correspondent au signal Rev ou Non Rev respectivement. Les courbes noires correspondent à la membrane 100TBA-170 avant protonation : a- signal Rev et c- signal Non Rev. Les courbes bleues correspondent à la membrane protonée à 100°C (100TBA-170-P100) : b- signal Rev et d- signal Non Rev (exotherme : vers le bas).

Une évaporation d'eau est mesurée sur le signal Non Rev. Cette évaporation semble être plus importante pour la membrane protonée et n'intervient pas aux mêmes températures. L'eau libre (peu liée au polymère) s'évapore à plus haute température (autour de 100°C) pour la membrane protonée (cette évaporation correspond aux pics notés E₁ sur le thermogramme). L'eau liée s'évapore vers 175°C, c'est-à-dire à plus basse température que dans le cas de la membrane sous forme TBA (pics notés E₂). Ces températures correspondent bien à celles données dans la littérature pour l'évaporation de l'eau libre ou liée en interaction avec un polymère hydrophile ([1]) : l'eau libre s'évapore à des températures inférieures à 100°C et un second pic d'évaporation correspondant à l'eau liée est observé entre 150 et 200°C. Les variations de température d'évaporation de l'eau observées entre la membrane TBA⁺ et la membrane protonée peuvent être liées aux différentes interactions induites par la nature variable des contre-ions.

La fusion du Kynar[®] apparaît sur le signal Rev (ces pics sont désignés par F₁). La température de fusion intervient approximativement à la même température pour les deux membranes (à 131°C avant protonation et à 136°C après protonation). Cependant le pic de fusion est beaucoup moins large sur le thermogramme de la membrane protonée.

Pour la membrane 100TBA-170, le pic endothermique mesuré à 144°C sur le signal Non Rev peut correspondre à la fusion des germes ou cristaux primaires ([2]) dont la nature et la quantité varient avec le processus de cristallisation. Ce pic (noté F₂) n'est plus visible pour la membrane ayant subi le traitement de protonation. Il est possible qu'il soit caché dans le pic endothermique d'évaporation de l'eau ou qu'il ait partiellement disparu.

Enfin dans les deux cas, on observe une recristallisation du Kynar[®] sur le signal Non Rev (bosse exothermique entre 80 et 140°C repérée par la lettre C). Cependant cette recristallisation est difficile à estimer du fait de la superposition avec le pic d'évaporation de l'eau libre. Il semble toutefois qu'elle soit moins importante dans le cas de la membrane reprotonée. Cette observation est d'ailleurs en accord avec l'obtention d'un pic de fusion moins large.

La modification de la cristallinité observée après traitement de protonation est compatible avec l'hypothèse de recuit de la membrane pendant l'échange d'ion. En effet, lors du traitement de protonation, la membrane est gonflée dans l'eau et éventuellement chauffée. Les chaînes peuvent donc acquérir une mobilité suffisante pour recristalliser. Ainsi la recristallisation observée pour la membrane 100TBA-170 commence à plus haute température après protonation et diminue en amplitude.

Les thermogrammes obtenus lors du refroidissement et de la seconde rampe de chauffage sont donnés en Figure V.12. Lors du refroidissement, il apparaît clairement que la cristallisation du Kynar[®] (pic exothermique sur le signal non réversible) intervient à plus haute température dans le cas de la membrane protonée (T_c = 128°C) que pour la membrane 100TBA-170 (T_c = 94°C). La température de cristallisation mesurée pour la membrane protonée correspond d'ailleurs à celle observée dans le cas de la membrane démixée H-170.

Lors du second chauffage, la fusion du PVDF est également observée à plus haute température après protonation (pic endothermique mesuré à 153°C pour 100TBA-170-P100 et à 110°C avant protonation).

Enfin, la transition vitreuse observée sur le signal réversible de la membrane 100TBA-170 disparaît après protonation.

Les éléments caractéristiques du mélange homogène tels que l'existence d'une température de transition vitreuse intermédiaire et la diminution du point de fusion du Kynar[®] montrent bien que le système obtenu après protonation ne correspond plus à un mélange miscible. Ce résultat était attendu car le Kynar[®] et le PAMPS sous forme acide sont immiscibles. Un début de démixtion est d'ailleurs observé en microscopie. Cependant, la macro-séparation de phase n'est pas observée. Les grandes masses des polymères utilisés permettent la création d'enchevêtrements et limitent à la fois la séparation de phase et l'extraction du polyélectrolyte lorsque les membranes sont immergées dans l'eau (cf V.1.2).

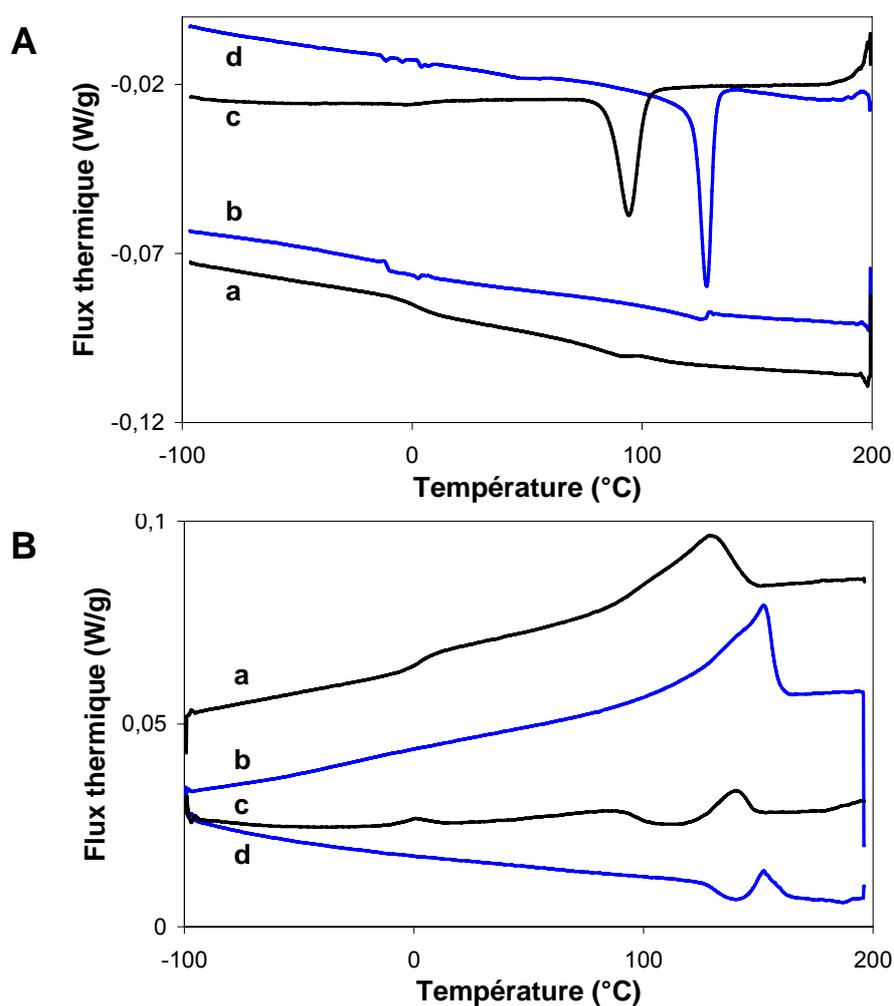


Figure V.12: Refroidissement (A) et seconde rampe de chauffage (B) en analyse calorimétrique de la membrane 100TBA-170 avant et après protonation. Les courbes noires correspondent à la membrane 100TBA-170 avant protonation : a- signal Rev et c- signal Non Rev. Les courbes bleues correspondent à la membrane protonée à 100°C (100TBA-170-100) : b- signal Rev et d- signal Non Rev (exotherme : vers le bas).

V.2.3. WAXS

La cristallinité du Kynar[®] a également été étudiée en diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) sur des membranes reprotonées. Les spectres WAXS obtenus pour ces membranes sont tous semblables. L'exemple des membranes 100TBA-170 avant et après protonation à 100°C est donné en Figure V.13. Pour comparaison, le spectre de diffraction d'une membrane macro-séparée (H-170) et cristallisée en phase α est également donné. Ces spectres caractérisent la structure qui existe avant le premier chauffage en DSC : les membranes n'ont pas subi de traitement thermique après le traitement de protonation.

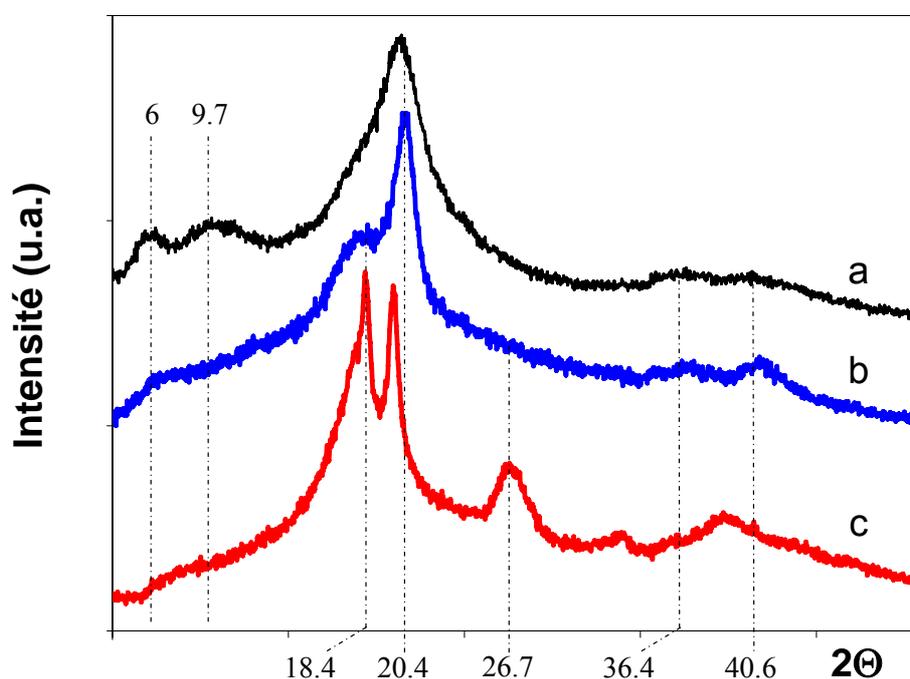


Figure V.13: Spectres obtenus en diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) obtenus pour les membranes (a) 100TBA-170 avant protonation, (b) 100TBA-170-P100 (après protonation à 100°C) et pour comparaison (c) H-170.

La comparaison des spectres donnés en Figure V.13 montre que le Kynar[®] reste cristallisé sous forme β après le traitement de protonation, cependant l'allure du spectre change. Tout d'abord, les pics caractéristiques de la forme TBA⁺ du PAMPS à 6 et 9,7° disparaissent indiquant que l'échange d'ions a bien eu lieu. Par ailleurs, le pic principal à 20,4° s'affine : une légère augmentation de la taille des cristallites est constatée (celle-ci évoluerait de 45 à 58 Å). Enfin, l'amorphe semble également être modifié. Pour les

membranes TBA cristallisées en phase β , la bosse d'amorphe est systématiquement placée à une distance de 4.5 Å ($2\Theta = 20^\circ$). Cette position correspond relativement bien à un intermédiaire entre les positions des bosses d'amorphe du Kynar[®] et du PAMPS 100TBA⁺ purs. Dans le cas des membranes reprotonées, la position de la bosse d'amorphe est décalée vers les grandes distances à 4.9 Å ($2\Theta = 18^\circ$). Cette distance correspond à celle mesurée pour les membranes démixées et cristallisées en phase α (telles que H-170 et H-70). De plus, la forme de cette bosse d'amorphe est modifiée. Le traitement du spectre réalisé avec le logiciel Peakoc Inel fait systématiquement apparaître un pic supplémentaire vers 18° (4.9 Å). Ce maximum pourrait être interprété comme un faible pic de la phase α . Cependant aucun autre pic de diffraction caractéristique de cette phase n'est détecté. En particulier, le pic de la phase α mesuré à 26.7° n'apparaît pas sur le spectre de la membrane 100TBA-170-P100.

L'évolution observée (pic de la phase β plus fin et possible pic de la phase α) pourrait correspondre au phénomène de recristallisation observé en DSC. Une recristallisation semble en effet avoir lieu pendant le traitement de protonation qui joue alors le rôle de recuit pour la membrane.

Les taux de cristallinité des membranes calculés à partir des spectres WAXS sont donnés dans le Tableau V.1. Pour comparaison, les taux de cristallinité des membranes non protonées sont également détaillés. Le calcul peut être fait en considérant que le pic supplémentaire à 18° appartient soit à la phase amorphe soit au cristal. Les deux valeurs sont donc données dans le tableau. L'erreur sur la mesure est *a priori* relativement grande et dépendante du traitement de décomposition du spectre, ainsi nous ne pouvons tirer que des tendances concernant l'évolution de la cristallinité.

Si l'on considère uniquement les pics attribués à la phase β , le traitement de protonation ne semble pas changer le taux de cristallinité. Les mesures faites en TMDSC semblent pourtant montrer qu'une recristallisation a bien lieu. Or ce type d'événement se traduit généralement par une augmentation du taux de cristallinité. Si l'on prend maintenant en compte le pic à 18° (phases α et β), une augmentation de la cristallinité de l'ordre de 5% en valeur absolue est mesurée. Cette augmentation peut correspondre à un phénomène de recristallisation qui consisterait en une perfection cristalline pour la phase β et en une nucléation de la phase α . Le taux de cristallinité à prendre en compte serait donc celui calculé avec les deux contributions (α et β). Cette analyse pourrait cependant être confirmée par des observations réalisées sur des membranes ayant subi des traitements plus longs de recuits dans l'eau bouillante pour lesquels l'apparition d'une phase α serait éventuellement plus marquée.

Le traitement de protonation des membranes ne semble donc pas entraîner de modification majeure de la cristallinité du Kynar[®] : les membranes sont toujours majoritairement cristallisées en phase β . Cependant une nucléation de la phase α semble être observée. De plus, les spectres de diffraction des membranes reprotonées présentent une caractéristique des mélanges non miscibles (position de la bosse d'amorphe).

	Taux de cristallinité (%)	50TBA-170	100TBA-70	100TBA-170
Non protonée	Mélange	11	6	8
	Kynar [®]	22	14	17
PTA (phase β)	Mélange	11	-	12
	Kynar [®]	16	-	19
PTA (phase β + pic à 18°)	Mélange	15	-	15
	Kynar [®]	23	-	24
P100 (phase β)	Mélange	15	11	9
	Kynar [®]	22	17	13
P100 (phase β + pic à 18°)	Mélange	18	16	13
	Kynar [®]	28	25	20

Tableau V.1: Taux de cristallinité mesurés à partir des spectres WAXS pour les membranes protonées. Le taux de cristallinité du Kynar[®] correspond à celui du mélange corrigé par la composition de la membrane.

V.3. Caractérisation des propriétés

La gestion de l'eau dans la pile à combustible (« Water Management ») constitue la motivation de nombreuses études réalisées sur les membranes. En effet, l'eau produite à la cathode peut circuler à travers la membrane selon deux processus schématisés en Figure V.14 . De plus, un dispositif d'évacuation de l'eau doit être mis en place à la cathode.

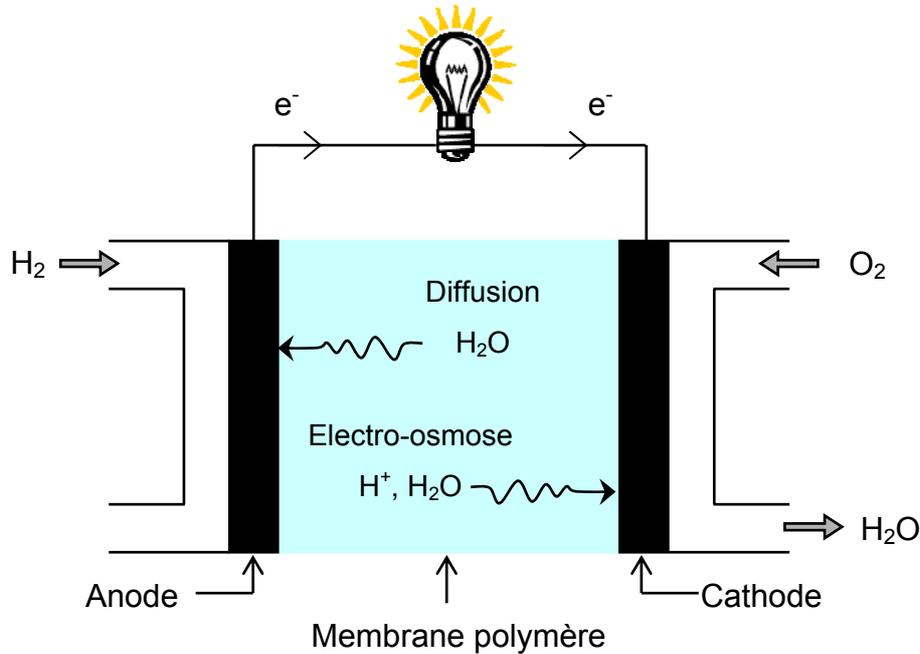


Figure V.14: Circulation de l'eau au sein d'une pile à combustible.

La production d'eau à la cathode entraîne l'établissement d'un gradient de concentration à travers la membrane et la diffusion de l'eau vers l'anode. Si cette diffusion est trop importante, elle peut provoquer une inondation de l'anode. Ceci est rédhibitoire pour son fonctionnement et pour la diffusion du combustible vers le catalyseur. Par ailleurs, de l'eau accompagne la conduction des protons de l'anode vers la cathode (électro-osmose).

La gestion de l'eau dans la pile est donc délicate : il faut éviter l'inondation de la pile tout en assurant une hydratation suffisante de la membrane afin d'obtenir une conduction ionique efficace. De plus, la stabilité dimensionnelle de la membrane est souhaitée.

La connaissance des propriétés de gonflement et de perméabilité à l'eau est par conséquent nécessaire à l'évaluation du potentiel d'utilisation des membranes et à l'optimisation des assemblages en piles. Par ailleurs, en ce qui concerne plus particulièrement l'étude présentée ici, l'analyse des propriétés de transport dans la membrane peut également

être utile à l'élucidation de la morphologie de la phase amorphe du mélange et peut donc permettre une caractérisation plus approfondie.

Trois propriétés ont donc été évaluées : le gonflement dans l'eau, la perméabilité à la vapeur d'eau et la conductivité ionique. Les protocoles utilisés et les résultats obtenus sont présentés ci-dessous. Ces propriétés ont également été caractérisées pour le Nafion® 112. Avant l'utilisation du Nafion® en pile, Dupont recommande un prétraitement d'activation qui s'apparente fortement au traitement de protonation utilisé pour notre système. Ce protocole d'activation est décrit en annexe. Toutes les caractérisations présentées ici pour le Nafion® ont donc été faites sur les membranes ayant subi ce traitement.

V.3.1. Mesures de gonflement

V.3.1.1. Protocole expérimental

Le gonflement des membranes est mesuré à température ambiante et à 100°C successivement. Pour réaliser cette mesure, des rectangles d'environ 3x4 cm sont découpés dans la membrane et mesurés précisément dans les deux directions du rectangle (x_0 , y_0). Les morceaux de membrane sont ensuite plongés dans l'eau déionisée à température ambiante. Après deux heures d'immersion, les dimensions des membranes sont remesurées (x_s , y_s) et le gonflement dimensionnel à température ambiante est ainsi déduit. Les morceaux de membrane sont ensuite plongés pendant 1 heure dans l'eau bouillante. Le gonflement à 100°C peut alors être mesuré. Le gonflement est donné comme un pourcentage selon les équations (V.1) et (V.2).

$$S_x = \frac{x_s - x_0}{x_0} \times 100 \quad (\text{V.1})$$

$$S_y = \frac{y_s - y_0}{y_0} \times 100 \quad (\text{V.2})$$

Les résultats de gonflement donnés correspondent à la moyenne arithmétique de ces deux mesures. L'erreur absolue sur la mesure est estimée à $\pm 4\%$.

V.3.1.2. Résultats

Les résultats obtenus pour les mesures de gonflement des membranes reprotonées sont donnés dans le Tableau V.2.

Neutralisation du PAMPS	T évaporation (°C)	T de protonation (°C)	Gonflement (%)	
			à TA	à 100°C
Nafion® 112	-	-	13	17
H-	70	-	1	0
	170	-	1	1
50TBA-	70	TA	22	33
		100°C	22	31
	170	TA	26	48*
		100°C	28	36
100TBA-	70	TA	27	40
		100°C	29	40
	170	TA	27	43
		100°C	30	39

Tableau V.2: Résultats des mesures de gonflement des membranes reprotonées. * Une grande variabilité de la mesure est observée pour la membrane 50TBA-170-TA à 100°C : la valeur indiquée correspond à une moyenne des mesures effectuées (variation entre 42 et 53%).

Les membranes évaporées avec un PAMPS sous forme acide (H-70 et H-170) sont complètement macro-séparées. Le gonflement mesuré est sensiblement nul, il est donc caractéristique de la matrice Kynar® (pas de PAMPS solubilisé dans la phase continue).

D'après les observations MET (cf V.2.1), les membranes protonées de 50TBA-70, 100TBA-70 et 100TBA-170 sont toutes issues de membranes homogènes. Elles présentent un début de séparation de phase plus ou moins prononcé mais leurs morphologies sont comparables. Les membranes 100TBA présentent toutes un gonflement similaire de l'ordre de

27 à 30% à température ambiante et environ 40% à 100°C. Cependant, la membrane 50TBA-70 de morphologie similaire présente un gonflement moins important.

Les morphologies des membranes 50TBA-170-PTA et P100 sont variables et difficiles à contrôler. Les résultats présentés pour la membrane 50TBA-170-P100 ont été obtenus avec la membrane présentant une morphologie pratiquement démixée présentée précédemment (cf Figure V.10c). Le gonflement mesuré est très important. Il semble donc que la séparation de phase ne soit pas terminée et qu'il reste encore une quantité importante de PAMPS dissous dans le Kynar[®]. La mesure réalisée pour la membrane 50TBA-170-PTA correspond au gonflement obtenu pour une morphologie de type bicontinue. La faible stabilité de cette morphologie peut expliquer le manque de reproductibilité de la mesure.

Enfin, le gonflement dimensionnel mesuré pour les membranes Nafion[®] 112 est deux fois plus faible environ que celui mesuré pour les membranes homogènes de Kynar[®] / PAMPS (50TBA-70 et 100TBA). Ceci peut être en partie attribué aux différents poids équivalents (EW) de ces membranes (1100 g de membrane par mole de sulfonate pour le Nafion[®] contre 590 g de membrane Kynar[®] / PAMPS). Le Nafion[®] contient donc environ deux fois moins de sites hydrophiles que nos mélanges. Cependant un gonflement dimensionnel deux fois plus important correspond, si l'on suppose le gonflement isotrope, à une augmentation de volume 2,4 fois plus grande pour les mélanges. Ainsi la différence de composition des membranes ne peut pas complètement expliquer cette différence de gonflement.

La structuration de la membrane peut également jouer un rôle important dans le gonflement. Les modèles de structure du Nafion[®] décrivent l'existence de clusters ioniques et de nanocanaux dans lesquels sont contenus les groupements sulfonates. L'eau absorbée est donc confinée dans ces sites hydrophiles et le volume accessible à l'eau est limité par l'élasticité de la matrice. Dans le cas des mélanges Kynar[®] / PAMPS, les membranes sont complètement miscibles dans la phase amorphe avant le traitement de protonation et aucune évidence de l'existence de clusters n'a été observée. Ainsi les groupements sulfonates sont répartis uniformément dans la phase amorphe. Les caractérisations des morphologies des membranes après protonation mettent en évidence un début de séparation de phase (à une échelle inférieure à 50 nm). Cependant, la mesure de gonflement réalisée ici met en évidence le fait que le volume accessible à l'eau au sein de la membrane est relativement grand et laisse supposer qu'une grande partie des groupements sulfonates est encore solubilisée dans le Kynar[®]. L'eau absorbée plastifie si besoin la matrice et de grandes valeurs de gonflement peuvent être atteintes.

V.3.2. Mesures de perméabilité

V.3.2.1. Principe de la mesure

Différentes mesures existent et sont utilisées pour estimer la perméabilité de gaz dans les polymères et plus particulièrement le coefficient de diffusion de l'eau dans les membranes pour pile à combustible. Une mesure indirecte consiste à mesurer les coefficients de diffusion en RMN ([3]) ou à l'aide de radio-traceurs ([4]). Il existe également des méthodes plus générales utilisées pour tout type de gaz ([5]): la méthode du « time-lag » utilise la période de transition qui a lieu avant l'établissement du régime permanent lors d'un échange entre deux milieux de pressions fixées et permet une mesure du coefficient de diffusion. Les expériences de sorption et désorption donnent accès à la fois aux phénomènes de diffusion et à la solubilité du perméant dans le matériau. Finalement une autre méthode couramment utilisée consiste à mesurer le flux de matière en régime permanent. Nous avons opté en premier lieu pour cette approche.

Le principe de la mesure est décrit dans la norme ASTM E96-94 ([6]). La membrane dont on veut mesurer la perméabilité ferme une cellule prévue à cet effet. L'humidité relative à l'intérieur de cette cellule est contrôlée par la présence de desséchant ($HR_2 = 0\%$) ou d'eau ($HR_2 = 100\%$). La cellule elle-même est placée dans une enceinte climatique dont la température et l'humidité relative sont contrôlées. Ainsi, de part et d'autre de la membrane, les humidités relatives sont fixées et un gradient de pression de vapeur d'eau est établi. Ce gradient sert de force motrice à l'échange d'eau qui s'établit alors entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule de perméabilité. La Figure V.15 donne un schéma de la cellule de perméabilité utilisée.

L'échange, qui atteint rapidement un régime permanent, est suivi par mesure au cours du temps de la masse de la cellule. Il se fait de l'extérieur de la cellule vers l'intérieur ou inversement selon le gradient. On mesure ainsi le flux de matière (qui peut être positif ou négatif selon le sens du gradient). Si les paramètres gouvernant l'échange, telles que les humidités relatives et la température, sont constants, le flux de matière est également constant. Il est alors caractéristique de la perméabilité du matériau. Dans ces conditions, la masse de la cellule varie linéairement avec le temps.

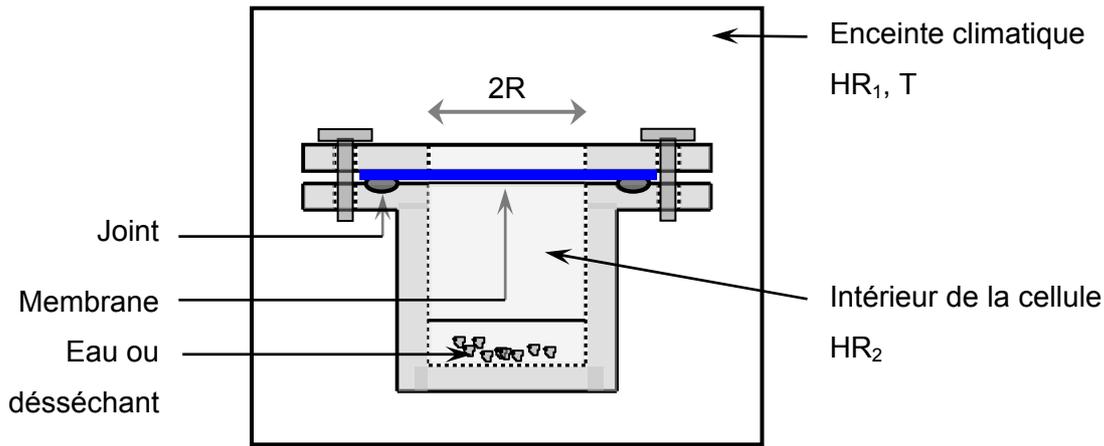


Figure V.15: Cellule de perméabilité - Principe de la mesure.

Il y a de nombreuses définitions et unités utilisées dans la littérature pour la perméabilité. Ici, nous utiliserons la définition suivante :

$$P = \frac{|m(t_2) - m(t_1)| \cdot e}{\pi R^2 \cdot (t_2 - t_1) \cdot P_{sat}(T) \cdot |HR_1 - HR_2|} \quad (V.3)$$

La perméabilité a donc la dimension d'une masse par unité de temps, de longueur et de pression ($\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$). Elle correspond à la quantité de perméant $|m(t_2) - m(t_1)|$ ayant traversé la membrane d'épaisseur e et de surface πR^2 pendant le temps $(t_2 - t_1)$ et sous une différence de pression de vapeur d'eau donnée par la différence d'humidité relative ($P_{sat}(T) \cdot |HR_1 - HR_2|$). La pression de vapeur saturante de l'eau à la température T peut être trouvée dans la littérature ([7]).

V.3.2.2. Optimisation de la cellule de perméabilité

Les premières mesures ont été réalisées à une température de 38°C en présence de desséchant ($HR_2 = 0\%$) et pour une humidité relative (HR_1) à l'intérieur de l'enceinte de 90%. La variation de masse de la cellule est mesurée sur une durée d'environ une semaine, une pesée de la cellule est effectuée chaque jour.

Les résultats des mesures réalisées sur du Kynar[®] pur (Ky-170) et sur une membrane de type 100TBA-170-P100 (membrane homogène) sont donnés en Figure V.16. On constate que la variation de masse est bien linéaire avec le temps pour le film de Kynar[®]. La prise de masse mesurée est presque sept fois moins importante pour la cellule du Kynar[®] que pour la membrane homogène.

La mesure effectuée pour la membrane homogène 100TBA-170-P100 n'est pas satisfaisante. En effet, la perméabilité de cette membrane est très grande et l'échange se fait très rapidement. Ainsi, en trois jours, le desséchant présent dans la cellule est complètement saturé et l'humidité relative à l'intérieur de la cellule n'est plus contrôlée. De plus la membrane subit une très grande déformation (cf Figure V.17), la surface d'échange pendant la mesure n'est donc pas constante. Dans ces conditions (surface d'échange et humidité relative variables), la quantité de matière qui permée à travers la membrane n'est plus linéaire avec le temps.

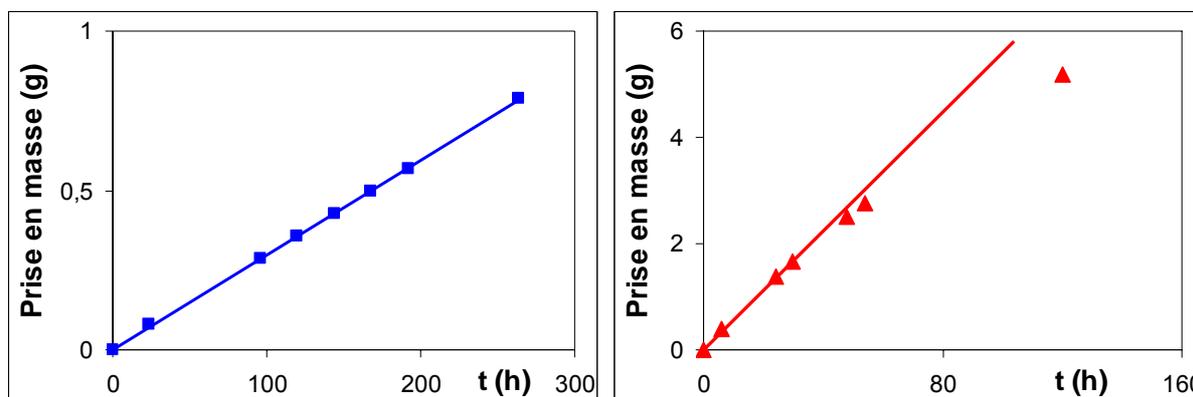


Figure V.16: Prise de masse des cellules de perméabilité pour les membranes Ky-170 (■) et 100TBA-170-P100 (▲).

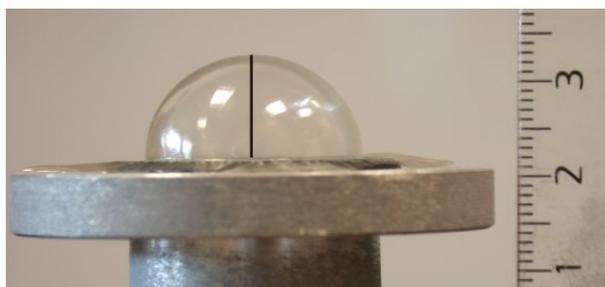


Figure V.17: Déformation des membranes 100TBA-170-P100 lors des mesures de perméabilité.

La déformation observée pour les membranes homogènes s'explique par le fait qu'une grande quantité de matière entre dans la cellule (environ 5 g dans le cas présenté ici). Or le volume initialement libre dans la cellule n'excède pas 6 mL. Ainsi l'absorption par le desséchant de 5 mL d'eau entraîne une variation importante du volume interne de la cellule. Une surpression se crée entraînant la déformation de la membrane de façon à augmenter le

volume interne de la cellule (concavité vers le bas). La même expérience a également été réalisée en sens inverse, i.e. avec un gradient de pression inversé impliquant un échange de l'intérieur vers l'extérieur de la cellule. Dans ce cas, la variation de volume interne de la cellule est négative et une dépression se crée. La membrane se déforme alors, comme dans le cas précédent, de façon à corriger la variation de volume (dans ce cas, concavité vers le haut). Dans les deux cas présentés ici, la surpression (ou dépression) n'est évacuée que par déformation de la membrane. Il n'y a pas de perméation d'air à travers la membrane permettant de compenser la variation de volume. Ces observations montrent donc bien que la membrane présente une perméabilité complètement sélective : elle est très perméable à la vapeur d'eau et pratiquement imperméable aux gaz tels que N_2 ou O_2 . Cette propriété est très importante dans le cadre de l'application en pile à combustible. En effet, il est important pour cette application que la membrane soit imperméable au combustible (H_2) et au comburant (O_2). Les observations réalisées ne sont certes pas quantitatives mais sont un bon indicateur des bonnes caractéristiques de perméabilité de la membrane.

La cellule présentée précédemment permet de réaliser des mesures de perméabilité dans de bonnes conditions pour les membranes présentant une faible perméabilité (variation linéaire de la prise de masse de la cellule en fonction du temps sans déformation de la membrane). Cependant, cette cellule et les conditions choisies pour la mesure ne sont pas adaptées aux mesures de plus grandes valeurs de perméabilité comme celles obtenues dans le cas des membranes homogènes. Une seconde cellule a donc été mise au point afin d'élargir la gamme de valeurs de perméabilité mesurables. La géométrie de la cellule a été adaptée : la surface d'échange est réduite (7 mm de diamètre contre 23 mm pour la première cellule) et le volume interne de la cellule est augmenté afin de limiter les variations de volume (cf Figure V.18). Le gradient de pression de vapeur saturante peut également être choisi plus faible afin de diminuer la vitesse d'échange.

Les conditions de température et d'humidités relatives ont été revues et adaptées. Elles ont été choisies afin de correspondre le mieux possible aux conditions d'utilisation en pile tout en prenant en compte les conditions de fonctionnement de l'enceinte climatique. Ainsi les mesures présentées dans la suite ont été faites à $60^\circ C$ pour des humidités relatives de 96% (HR_2) et 50% (HR_1). L'humidité relative à l'intérieur de la cellule de perméabilité est contrôlée à l'aide d'une solution saturée en sulfate de potassium (K_2SO_4). A $60^\circ C$, cette solution impose une humidité relative $HR_2 = 96\%$ ([7]). Une humidité relative de 100% n'est

finale plus utilisée. En effet, la condensation de vapeur d'eau sur la membrane est possible à 100% d'humidité relative et pourrait perturber la mesure.

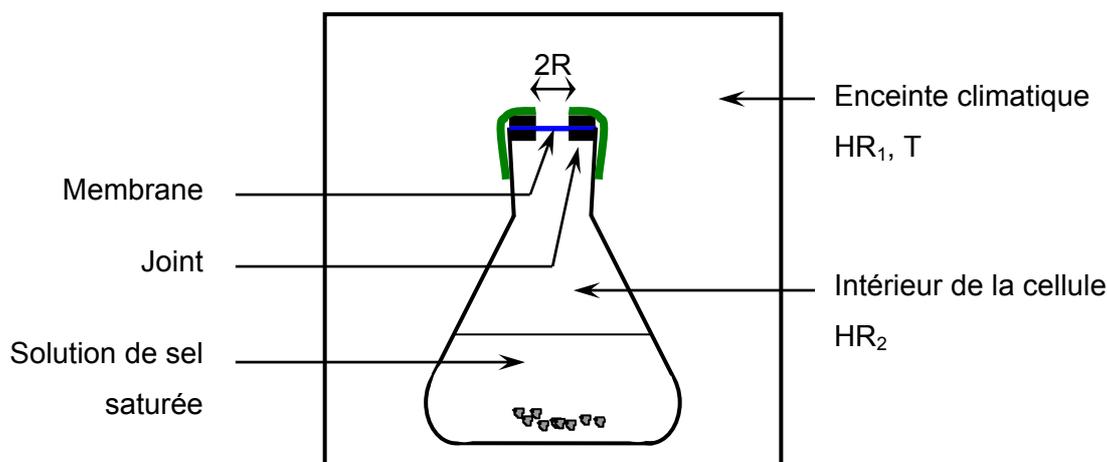


Figure V.18: Schéma d'une cellule de perméabilité de géométrie adaptée aux grandes valeurs de perméabilité.

V.3.2.3. Résultats

Les résultats donnés correspondent à une moyenne obtenue à partir de trois mesures. L'erreur sur la mesure est estimée inférieure à 10%.

Un exemple des mesures effectuées est donné pour la membrane 50TBA-170-P100 en Figure V.19. Cette membrane présente une morphologie difficilement contrôlable et donc variable. Ainsi sur les trois mesures effectuées, l'une a été effectuée sur une membrane dont la morphologie était partiellement macro-séparée (triangles pleins), les deux autres ont été réalisées sur une membrane de morphologie de type bicontinu. Ces deux dernières mesures ont été faites successivement avec le même échantillon de membrane : la mesure indiquée par des carrés vides a été réalisée à la suite de la mesure représentée par des carrés pleins. La membrane avait donc passé environ 300 H à 60°C et à des humidités relatives comprises entre 50 et 96% avant la deuxième série de mesure (carrés vides). L'évolution observée pour la perméabilité de cette membrane va donc dans le sens d'une évolution de morphologie vers une séparation de phase. La variation observée entre ces trois mesures (~ 20%) est supérieure à celle observée pour les autres types de membranes. Il est donc probable que cette variation est en partie liée à un changement de morphologie. La même observation est faite pour la membrane équivalente mais protonée à température ambiante (50TBA-170-PTA). Les

mesures réalisées sur ces membranes ne sont donc *a priori* pas représentatives d'une morphologie en particulier puisque celle-ci évolue au cours de la mesure. Ces membranes n'ont donc pas pu être correctement caractérisées en termes de perméabilité. Cependant une valeur de leur perméabilité correspondant à la moyenne des mesures réalisées est tout de même indiquée sur la Figure V.20.

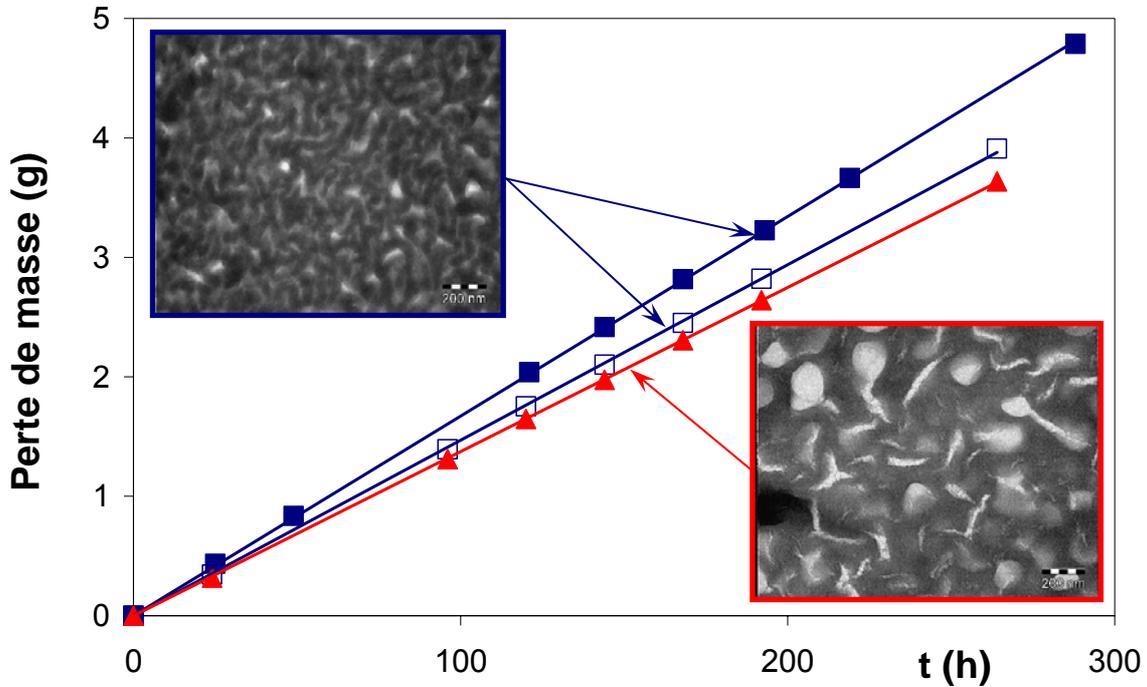


Figure V.19: Mesures de perméabilité effectuées sur la membrane 50TBA-170-P100. Les carrés pleins et vides (■, □) correspondent à une mesure effectuée sur une membrane de morphologie type bicontinu. La mesure effectuée sur une morphologie partiellement macro-séparée est représentée par les triangles pleins (▲).

Les valeurs des perméabilités mesurées sont résumées en Figure V.20 pour les membranes H, 50TBA et 100TBA évaporées à 70 et à 170°C puis reprotonées à température ambiante ou à 100°C. Toutes les mesures présentées en Figure V.20 ont été réalisées avec une cellule spécifique aux plus grandes perméabilités (cf Figure V.18).

La perméabilité est usuellement définie comme le produit de la solubilité du perméant dans le matériau par le coefficient de diffusion (cf équation (V.4), [8], [9]) :

$$P = S \cdot D \quad (\text{V.4})$$

La solubilité (S) est la concentration maximale du perméant dans la matrice polymère à humidité relative et température données. Elle rend compte de l'affinité entre le perméant et la

matrice polymère. Le coefficient de diffusion (D) rend compte de la mobilité du perméant dans la membrane.

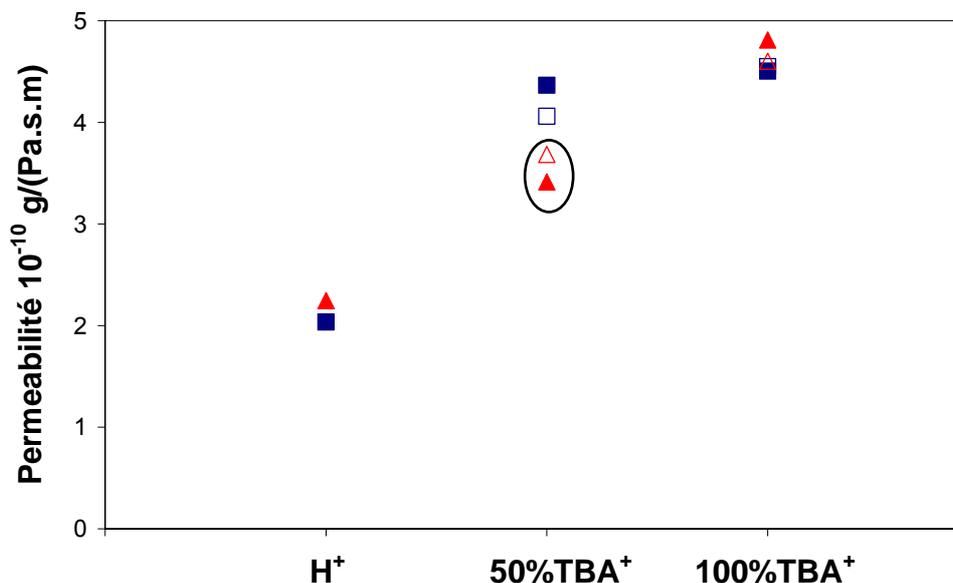


Figure V.20: Résultats des mesures de perméabilité pour les membranes évaporées en présence de différents contre-ions à 70°C et protonées à température ambiante (■), à 70°C et protonées à 100°C (□), à 170°C et protonées à température ambiante (▲) et à 170°C et protonées à 100°C (▲). Les deux mesures entourées correspondent aux membranes dont la morphologie a évolué pendant la mesure.

La mesure de perméabilité du Kynar[®] pur (Ky-70 et Ky-170) a également été réalisée à l'aide d'une cellule adaptée aux petites valeurs de perméabilité (Figure V.15). La valeur mesurée est de $10^{-11} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ quelle que soit la température d'évaporation du film. Cette perméabilité est environ 20 fois plus faible que celle mesurée pour les mélanges macro-séparés (H-70 et H-170).

Plusieurs modélisations ont été proposées pour la perméabilité de mélanges de polymères ([10], [11]). Pour des mélanges hétérogènes dont la phase continue est la moins perméable, une analogie avec l'électronique peut être envisagée : les deux constituants sont alors équivalents à des résistances placées en série (cf Figure V.21). La résistance à la diffusion de l'eau dans la membrane est alors équivalente à l'inverse de la perméabilité ($R = 1/P$).

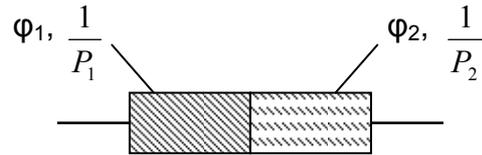


Figure V.21: Schéma du modèle d'éléments en série décrivant le comportement de perméabilité d'un mélange de polymères hétérogène de compositions volumiques φ_1 , φ_2 et dont la perméabilité de la phase continue est petite ($P_1 < P_2$).

La perméabilité du mélange (P) peut alors s'écrire selon l'équation (V.6) :

$$\frac{1}{P} = \frac{\varphi_1}{P_1} + \frac{\varphi_2}{P_2} \quad (\text{V.5})$$

$$P = \frac{P_1 \cdot P_2}{\varphi_1 \cdot P_2 + \varphi_2 \cdot P_1} \quad (\text{V.6})$$

Dans le cas des mélanges H-70 et H-170, la phase continue (le Kynar[®]) est bien la moins perméable et l'on peut supposer $P_1 \ll P_2$. Dans ce cas, la valeur de perméabilité du mélange devient (équation (V.7)) :

$$P \approx \frac{P_1}{\varphi_1} \quad (\text{V.7})$$

Pour une composition massique de 65% en Kynar[®] et des densités de 1.8 pour le Kynar[®] et de 1.2 pour le PAMPS, la composition volumique du mélange est de 55% en Kynar[®]. Le modèle prédit alors que la perméabilité du mélange est multipliée par deux. Cependant l'estimation de la fraction volumique de Kynar[®] effectivement traversée par l'eau n'est pas satisfaisante. L'eau ayant une plus forte affinité pour le PAMPS, on peut facilement supposer que son trajet parcouru dans le Kynar[®] sera minimisé. La fraction volumique effective en Kynar[®] est donc dans ce cas surestimée (cf Figure V.22).

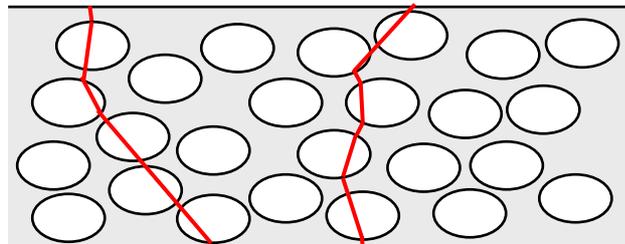


Figure V.22: Schéma du trajet parcouru par l'eau dans une membrane hétérogène. Trait plein (rouge) : le trajet dans la matrice Kynar[®] hydrophobe est minimisé.

Pour un trajet dans le Kynar[®] cinq fois plus court, la fraction volumique de Kynar[®] effectivement traversée est alors de 10% seulement et la perméabilité du mélange est multipliée par 10. On retrouve alors l'ordre de grandeur mesuré pour le rapport entre la perméabilité du Kynar[®] pur et celles des membranes H-70 et H-170.

Un autre paramètre pouvant influencer la perméabilité d'un matériau est sa cristallinité. Dans le cas des membranes macro-séparées, la cristallinité de la phase Kynar[®] est plus grande que celle mesurée pour le film de Kynar[®] pur. Cependant la microscopie optique montre également que la taille des objets cristallins est beaucoup plus petite ($< 1 \mu\text{m}$) que celle observée dans le Kynar[®] pur (de 2 à 10 μm). La tortuosité des phases semi-cristallines peut varier entre les deux échantillons. Or la valeur de P_1 mesurée ne prend pas en compte ces variations. Ce paramètre peut donc être une source supplémentaire de variation par rapport au modèle.

La perméabilité des mélanges homogènes (50TBA-70 et 100TBA) est environ 40 fois plus grande que celle du Kynar[®] pur. Les mesures de gonflement donnent une indication de la solubilité de l'eau dans ces différentes membranes. Elles montrent que cette solubilité est beaucoup plus importante dans le cas des membranes homogènes mais ne donnent pas d'estimation correcte de sa valeur dans les conditions correspondant à la mesure de perméabilité. En effet, la mesure de gonflement est effectuée par immersion dans l'eau tandis que la membrane est équilibrée à 60°C entre 50 et 96% d'humidité relative lors de la mesure de perméabilité. De plus, les membranes sont contraintes mécaniquement dans la cellule de perméabilité et ne peuvent probablement pas atteindre un gonflement optimal. Une mesure plus précise réalisée dans les mêmes conditions que les mesures de perméabilité serait donc nécessaire.

Nous pouvons cependant tenter d'estimer cette solubilité. Si l'on suppose que l'augmentation de perméabilité est imputable uniquement à une augmentation de solubilité dans la membrane, alors la solubilité dans le mélange homogène est 40 fois plus grande que dans le Kynar[®] pur (cf équation (V.4)). D'après la littérature, la solubilité de l'eau dans les polymères hydrophobes est en général inférieure à 0,2% ([8]). La solubilité dans le mélange homogène serait alors inférieure à 8% ce qui correspond à un gonflement dimensionnel inférieur à 3%. Cette valeur de gonflement dimensionnel est 10 fois plus faible que celle mesurée par immersion dans l'eau. Il correspond à l'absorption de 2,6 molécules d'eau par groupement sulfonate. On peut donc logiquement supposer que ce gonflement est raisonnable voire sous-estimé. D'après l'équation (V.4), le coefficient de diffusion dans les membranes homogènes serait donc égal ou inférieur à celui du Kynar[®]. La diffusion dans les membranes homogènes

n'est donc pas plus efficace que dans le Kynar[®] pur. Ce genre de comportement est observé pour les polymères hydrophiles lorsqu'il y a formation de clusters d'eau dans la membrane. Dans ce cas, le coefficient de diffusion a tendance à diminuer lorsque la solubilité augmente (à hautes humidités relatives), l'espèce diffusante est en effet plus grosse.

La perméabilité du Nafion[®] 112 a également été mesurée dans les mêmes conditions. La valeur mesurée est de $8.10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Cette perméabilité est deux fois plus grande que celle des membranes homogènes or la solubilité dans le Nafion[®] est plus faible que dans les membranes homogènes (gonflement dans l'eau moins important). Ce résultat indique donc que le coefficient de diffusion de l'eau dans les mélanges homogènes est plus faible que celui du Nafion[®]. La diffusion est en effet dépendante de la morphologie du milieu. La mesure de perméabilité réalisée montre donc que la nano-structuration du Nafion[®] est plus efficace pour la diffusion que les mélanges homogènes dans lesquels les groupements hydrophiles sont dilués dans tout le volume de la membrane.

Les résultats présentés ici mettent en évidence l'importance de la structuration des membranes pour la diffusion. Cependant afin de pouvoir analyser les résultats plus précisément, il semble nécessaire de réaliser une estimation de la solubilité de l'eau dans les membranes dans les conditions de la mesure de perméabilité. Cette estimation pourrait être par exemple réalisée à l'aide d'isothermes de sorption.

V.3.3. Mesures de conductivité

V.3.3.1. Principe de la mesure et cellule de conductivité

La cellule de conductivité utilisée pour la mesure est un montage de type 4 électrodes. Elle est décrite sur la Figure V.23.

Les mesures de conductivité sont effectuées sur des membranes préalablement gonflées dans l'eau bouillante pendant 1 heure. Cette préparation préalable des membranes est effectuée afin que leurs dimensions soient stables lors de la mesure et que leur hydratation soit optimale. De même, les trous présents sur le support en plexiglass de la cellule de conductivité servent à assurer l'hydratation constante de la membrane pendant la mesure.

Des rectangles de membrane de dimensions 1 cm en largeur et 4 à 5 cm en longueur sont découpés. Après gonflement, la largeur (d) et l'épaisseur (e) de la membrane sont mesurées puis la membrane est placée dans la cellule de conductivité comme décrit sur la Figure V.23. La longueur (L) entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est également mesurée. La cellule est ensuite fermée : la partie supérieure de la cellule est posée

sur la membrane et l'ensemble est maintenu à l'aide de pinces Hoffmann. La cellule est finalement plongée dans un bain d'eau déionisée et la température du bain est contrôlée par un thermocouple. Pour chaque membrane, des mesures sont effectuées à trois températures différentes (température ambiante, 40 et 60°C). On vérifie ainsi que la conductivité varie linéairement avec la température. Ce comportement correspond à une approximation de la loi d'Arrhenius sur une petite gamme de température.

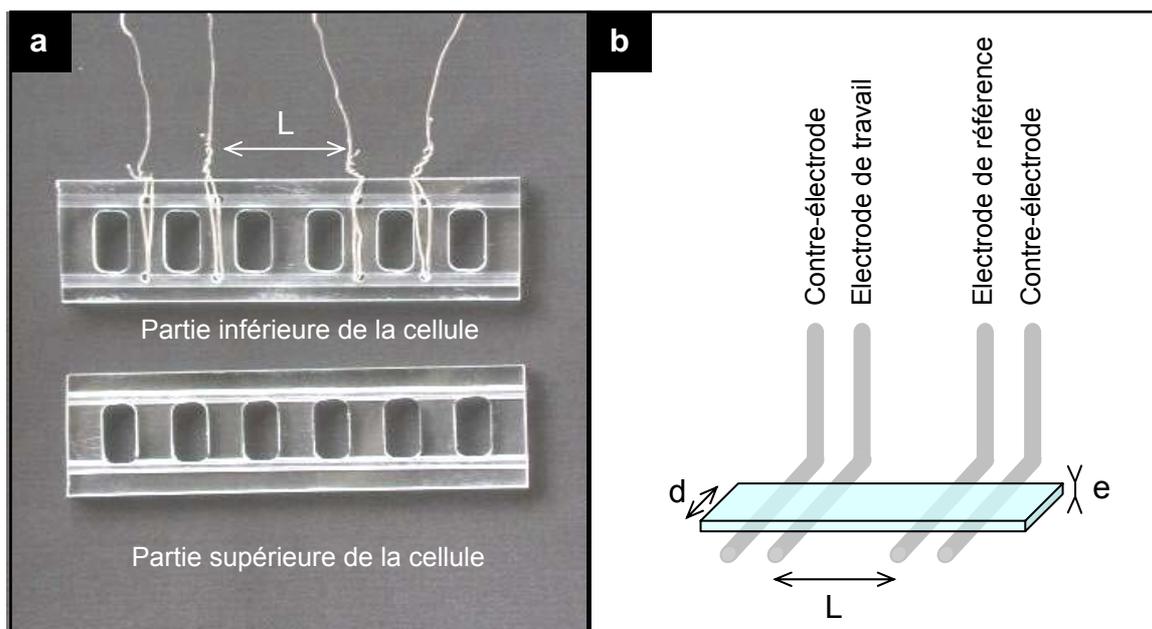


Figure V.23: Cellule de mesure de conductivité. a- Photographie de la cellule utilisée. b- Schéma de la cellule de conductivité en montage 4 électrodes.

La mesure de conductivité en montage 4 électrodes consiste à imposer une tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (les deux électrodes internes sur le schéma). L'intensité du courant est ensuite mesurée sur les deux électrodes externes (contre-électrodes). La mesure s'effectue en alternatif sur une large gamme de fréquences (amplitude de la tension = 10 mV, domaine de fréquence = $10^2 - 10^4$ Hz). L'appareillage utilisé pour cette mesure est constitué d'un potentiostat / galvanostat de marque CH Instruments (Model 660A) et le système est contrôlé par l'intermédiaire du logiciel CHI660A Electrochemical Workstation. Dix valeurs d'impédance par décade de fréquences sont mesurées. Dans la gamme de fréquences utilisée, la contribution capacitive de la membrane est négligeable. L'impédance mesurée est constante et entièrement résistive. Si la mesure diffère de ces caractéristiques, il s'agit en général d'un faux contact entre deux électrodes ou d'un mauvais

positionnement de la membrane dans la cellule. La membrane est alors replacée dans la cellule et les contacts sont vérifiés jusqu'à l'obtention du comportement attendu.

La valeur de la conductivité σ de la membrane est calculée selon l'équation (V.8) :

$$\sigma = \frac{L}{e.d.R} \quad (\text{V.8})$$

où L est la distance entre les deux électrodes internes (électrode de travail et électrode de référence), e est l'épaisseur de la membrane, d correspond à la largeur de la membrane mais aussi à la longueur de contact entre la membrane et les électrodes et R est la valeur de résistance mesurée pour la membrane pour une fréquence de 10^3 Hz. La conductivité est exprimée en S.cm^{-1} .

V.3.3.2. Résultats

Les résultats des mesures de conductivité réalisées à 60°C pour les différentes membranes sont donnés en Figure V.24.

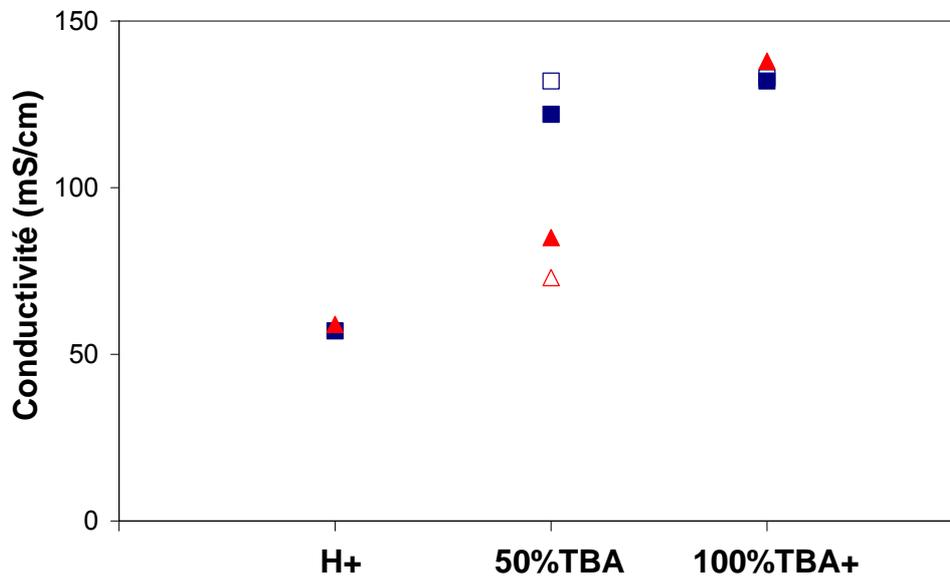


Figure V.24: Résultats des mesures de conductivité à 60°C pour les membranes évaporées à 70°C et protonées à température ambiante (■), évaporées 70°C et protonées à 100°C (□), évaporées à 170°C et protonées à température ambiante (▲) et évaporées à 170°C et protonées à 100°C (△).

Les conductivités mesurées pour les membranes homogènes sont comprises entre 125 et 140 mS.cm^{-1} . Ces valeurs sont inférieures à celles mesurées pour le Nafion[®] 112 pour lequel des conductivités de 200 mS.cm^{-1} sont mesurées. Ce résultat confirme les observations faites sur les mesures de perméabilité. Les poids équivalents des mélanges homogènes étant environ deux fois plus faibles que celui du Nafion[®] 112, leur plus faible conductivité peut être reliée à une morphologie moins adaptée au transport ionique que dans le cas du Nafion[®].

Les conductivités mesurées sur les membranes 50TBA-170 reprotonées ont été faites après une heure d'immersion dans l'eau bouillante. Ainsi les morphologies des membranes ont évolué vers une macro-séparation de phase et les valeurs de conductivité mesurées sont presque aussi faibles que celles mesurées pour les mélanges démixés (H-70 et H-170).

En revanche, d'autres mesures ont été réalisées sur ces membranes de morphologie type bicontinu (cf Figure V.8 e et f) avec un traitement d'hydratation de 2 h, cette fois-ci à température ambiante. Les morphologies des membranes et les conductivités correspondantes mesurées à 60°C sont données en Figure V.25. La mesure réalisée en température est suffisamment rapide pour estimer que la morphologie ne change pas pendant la mesure.

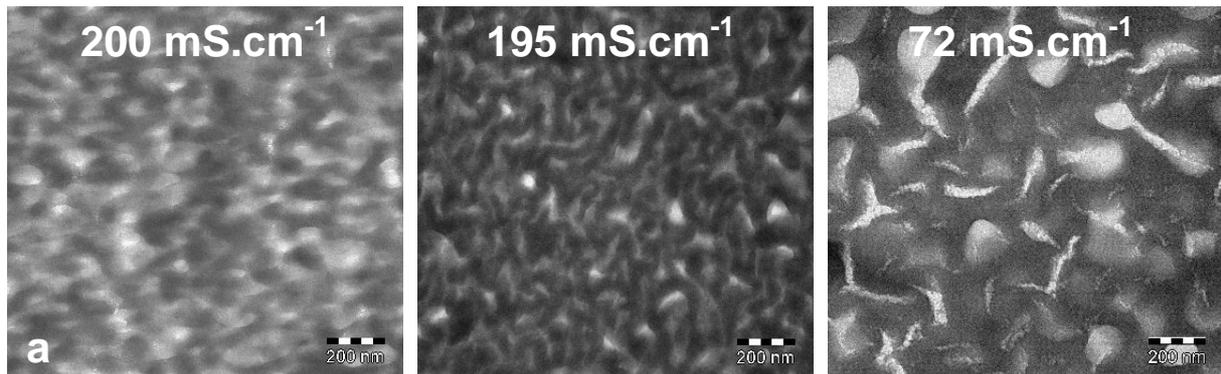


Figure V.25: Conductivité à 60°C des membranes a- 50TBA-170-PTA et b- 50TBA-170-P100, après deux heures d'hydratation dans l'eau à température ambiante. c- 50TBA-170-P100 après le traitement d'activation classique (1h dans l'eau bouillante).

Les résultats obtenus montrent que les morphologies bicontinues semblent être mieux adaptées à la conduction ionique que les mélanges homogènes dans lesquels les groupements sulfonates sont dilués dans une matrice continue. Les valeurs de conductivité mesurées sont similaires à celles obtenues pour le Nafion[®], ces membranes pourraient donc être de bons candidats au fonctionnement en pile à combustible si leur morphologie pouvait être stabilisée.

V.4. Conclusions et perspectives

Les résultats des caractérisations des propriétés de transport des membranes suggèrent une structuration différente des membranes Nafion[®] et des mélanges Kynar[®] / PAMPS. L'incompatibilité existant entre les groupements sulfonates et la chaîne perfluorée dans le cas du Nafion[®] entraîne la formation de clusters ioniques interconnectés par des nano-canaux. Cette nanostructuration est indispensable à l'obtention de propriétés de transport satisfaisantes pour l'application en pile à combustible. Dans le cas des mélanges Kynar[®] / PAMPS, les membranes sont homogènes avant le traitement de protonation. Ainsi, les groupements sulfonates sont dilués dans tout le volume de la membrane. Un début de séparation de phase intervient lors des traitements de protonation, entraînant un appauvrissement de la phase continue en groupements sulfonates. Les membranes obtenues sont alors constituées d'une phase continue Kynar[®] / PAMPS dans laquelle les groupements sulfonates sont de plus en plus dilués. Cette structuration n'est pas favorable au transport de protons.

Des morphologies de type bicontinu ont également pu être obtenues lors de la protonation de mélanges partiellement miscibles. Nous avons pu montrer que cette morphologie est beaucoup plus efficace pour la conduction ionique que les mélanges homogènes. Cependant cette morphologie n'est pas stable et évolue vers une macro-séparation de phase. Nous n'avons donc par exemple pas pu réaliser de mesure correcte de la perméabilité à la vapeur d'eau de ce type de morphologie.

Par ailleurs, l'analyse morphologique des membranes protonées pourraient être complétée par des mesures de diffraction des rayons X aux petits angles. Cette technique expérimentale peut en effet apporter des informations concernant la composition de l'amorphe ou le degré de séparation de phase. Elle a par exemple permis, dans les membranes TBA⁺ évaporées à 170°C, de mettre en évidence la présence d'hétérogénéités non visibles en microscopie électronique. Elle permet également de distinguer différentes compositions de la phase amorphe par la densité électronique. Un lien entre la densité électronique mesurée et la composition des différents amorphes pourrait d'ailleurs être établi. L'étude en SAXS des membranes protonées permettrait alors de comparer les spectres à ceux obtenus avant protonation.

Enfin, une mesure directe du coefficient de diffusion de l'eau dans les membranes est possible à partir de courbes de sorption ou désorption. Des études plus quantitatives de perméabilité pourraient alors être réalisées. Elles permettraient une caractérisation plus

précise des morphologies ainsi que l'établissement de liens entre perméabilité de l'eau et conductivité ionique.

V.5. Références

- [1] H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, *Thermochimica Acta*, 1998, 308, 3-22
- [2] B. B. Sauer, W. G. Kampert, E. Neal Blanchard, S. A. Threefoot, B. S. Hsiao, *Polymer*, 2000, 41, 1099-1108
- [3] T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud, S. Gottesfeld, *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95, 6040-6044
- [4] H. Yeager, A. Steck, *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, 128, 1880-1884
- [5] B. Flaconèche, J. Martin, M. H. Klopffer, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 2001, 56, 245-259
- [6] ASTM E96-94, “Standard Test methods for Water Vapor Transmission of Materials.”
- [7] *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th edition 1995-1996, CRC Press, p 6-10
- [8] C. E. Rogers, “Permeation of Gases and Vapours in Polymers”, in “Polymer Permeability” edited by J. Comyn, Elsevier Applied Science Publishers, 1986
- [9] R. W. Baker, “Membrane Technology and Applications”, John Wiley & Sons Edition, 2004
- [10] H. B. Hopfenberg, D. R. Paul, in ”Polymer Blends”, D. R. Paul, S. Newman editors, New York: Academic Press, 1978.
- [11] A. Elbaraïchi, A. Daro, C. David, *European Polymer Journal*, 1999, 35, 1217-1228

Chapitre VI

Synthèses de copolymères AMPS-HEAm.

Une réticulation de la membrane est envisagée pour plusieurs raisons :

- limiter le gonflement afin d'assurer une meilleure stabilité dimensionnelle des membranes.
- assurer la stabilité de la composition des membranes (éviter l'extraction du polyélectrolyte lors des traitements de protonation).
- bloquer des morphologies instables comme celles de type bicontinu.

Ainsi des synthèses de copolymères de l'acide acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique (AMPS) avec l'hydroxyéthylacrylamide (HEAm) ont été réalisées. L'étude réalisée sur ces synthèses est résumée dans l'article qui suit (Article 5).

Les masses molaires obtenues pour les copolymères présentés dans l'article sont faibles ($M_w < 250\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en comparaison de celle utilisée précédemment pour le PAMPS. Cependant d'autres synthèses ont également été réalisées. Des paramètres modulables tels que la température de réaction ou la concentration en monomères ont été testés. Ils ont une influence notable sur la masse molaire et la polymolécularité des polymères obtenus : une baisse de la température ou une augmentation de la concentration en monomères entraînent une augmentation des masses molaires.

Les conditions de synthèse peuvent donc être adaptées afin d'obtenir des masses plus élevées. Cependant, une augmentation de masse est souvent accompagnée d'une augmentation de la polymolécularité. Cet effet est principalement dû à une réticulation des groupements hydroxy de l'HEAm. Or les synthèses réalisées mettent en jeu une quantité importante d'HEAm (30% en mole). L'effet sur la polymolécularité pourrait être limité par dilution des fonctions hydroxy en mettant en jeu une quantité plus faible de monomères réticulables (moins de 10% en mole).

La fonction hydroxy de l'HEAm doit permettre la réticulation du système. Cette réticulation peut être réalisée par simple ajout d'un agent réticulant de type diisocyanate ou dialdéhyde. Elle peut par ailleurs être envisagée à différentes étapes du procédé de fabrication de la membrane :

- lors de l'évaporation du solvant : l'agent réticulant est alors ajouté dans la solution du mélange ternaire Kynar[®] / PAMPS / DMF.
- pendant ou après le traitement de protonation : un agent réticulant soluble dans l'eau pourrait être introduit par gonflement de la membrane.

Article 5

STUDY OF THE FREE-RADICAL COPOLYMERIZATION OF A NOVEL HYDROXY-ACRYLAMIDE MONOMER WITH 2-ACRYLAMIDO-2-METHYL-1-PROPANE SULPHONIC ACID

C. M. Gibon, S. Norvez, I. Iliopoulos, J. Goldbach, L. Leibler

INTRODUCTION

Polyelectrolytes have received considerable attention due to their high potential for applications in various materials. They are being used in hydrogels which serve as stimuli-responsive gels for biomedical applications and ion-exchange resins ([1], [2]). Polyelectrolytes are also used as fuel cell membrane component. In particular, poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PAMPS) is a good candidate for this application: the presence of the sulfonic acid groups provides high proton conductivity. PAMPS is being used either in blends ([3]) or as copolymers ([4]).

For fuel cell membrane application, extensive swelling in water has to be prevented. Crosslinkable copolymers were thus investigated. Copolymers of water-swellaible but non hydrosoluble 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and AMPS are described in literature ([4]). Cross-linking of the system is performed with the use of a tertiary comonomer (ethylene glycol dimethacrylate) to form proton-conducting membranes but it could also be performed on the hydroxylated functional group using either dialdehydes ([5], [6]) or diisocyanates ([7], [8]).

We are here interested on AMPS copolymers with hydroxylated comonomers. This kind of system may display high tunability for the cross-linking method without the need of a tertiary monomer. We thus looked at different hydroxylated monomer candidates to copolymerize with AMPS. Besides, the physicochemical properties of polymeric systems depend on the microstructural characteristics of the macromolecular chains which are constructed during the polymerization process. This is particularly relevant in the case of free radical copolymerization reactions when monomers of very different chemical structures and reactivities participate. The control of the copolymer microstructure is then of high

importance. In our case, random copolymerization is sought to insure homogeneous distribution of the hydroxy groups along the chain and uniform membrane cross-linking.

The synthesis of a random AMPS / HEMA copolymer is challenging due to the difference in reactivity between methacrylate and acrylamide ($r_{\text{HEMA}} = 6.81$, $r_{\text{AMPS}} = 0.116$) ([9]). The use of a monomer displaying chemical similarities with AMPS such as hydroxylated acrylamide monomers may then be advantageous for the obtainment of random copolymers. Three hydroxylated acrylamid monomers can be found in the literature. Their copolymerization with AMPS is however not described.

N-methylol acrylamide (NMA) was used in emulsion copolymerization with other vinyl monomers to produce copolymer used in applications such as binders for nonwoven fabrics, protective coatings, latex paints, and adhesives. The use of NMA in small amounts (3-7 wt % of the copolymer) results in “self cross-linkable latexes” which give films with increased tensile strength and abrasion resistance ([10]). Hydroxylated poly(N-isopropylacrylamide) was recently synthesized for copolymerization with poly-NIPAM to obtain thermoresponsive materials ([11]).

Finally, 2-hydroxyethyl acrylamide (HEAm) is a novel hydrosoluble monomer used for the electrophoretic separation of biomolecules ([12], [13]). Gels prepared with this monomer are more stable than standard linear acrylamides or N,N-dimethylacrylamide towards the high pH conditions common in electrophoresis of proteins and nucleic acids. We chose this monomer for the copolymerization with AMPS. Due to its acrylamide nature, HEAm was expected to present a reactivity ratio closer to AMPS than HEMA, allowing the synthesis of a hydrosoluble copolymer with a high ionic content and random distribution of the ionic monomer. The present paper reports the synthesis of the AMPS - HEAm copolymer. The determination of monomer reactivity ratios was also performed.

EXPERIMENTAL

Materials

2-hydroxyethylacrylamide (HEAm) (Duramide® monomer, Cambrex) was received as a 45% w/w aqueous solution. 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS)(Aldrich) was used without purification. 2,2'-azobis-(N,N'-dimethylene isobutyramidine) dihydrochloride (VAZO® 44 WSP), an initiator efficient in aqueous solution, was used at a ratio $r = \text{VAZO44} / \text{monomer} = 0.4\%$. 2-methyl-hydroquinone (Acros Organics) was used as a radical quencher to stop the polymerization reaction after the appropriate time. The water used was Milli-Q purified.

Polymer synthesis

The syntheses were carried out in various solvents at 40°C. All polymerizations were conducted in a three-necked round-bottom flask, equipped with a condenser. The reaction mixture was continuously flushed with nitrogen and strongly stirred.

For homopolymerizations, the monomer solution was introduced in the flask and temperature equilibrated before adding the initiator. For copolymerizations, either the monomer solution was introduced entirely in the flask before the beginning of the experiment, or the AMPS solution was introduced in the flask and the HEAm solution was fed in the reacting medium just after the addition of the initiator solution.

The reacting medium was purified by ultrafiltration (Rayflow® system, using Iris® 3065: PVDF, 40kD membrane). The purified solution was freeze-dried, giving rise to a fluffy white powder.

Gel Permeation Chromatography

GPC analyses were performed using a chromatograph equipped with a pump model Waters 590 and a Waters 717 plus injector. An experimental differential viscometer and a differential refractometer (Waters R410) were used for detection. The columns set was composed of 3 linear Shodex OHpak SB 806 M. The eluent was a 0.5 M LiNO₃ aqueous solution. The flow rate was chosen equal to 0.745 mL.min⁻¹. All experiments were performed at 40°C. The standards used for calibration are pulullanes having molecular weight up to 800 000 g.mol⁻¹. The GPC software used for acquisition and data treatment was the "Multidetector GPC software" written par J. Leseq. The eluent was used as solvent for the preparation of the polymer solutions. Polymer solutions were prepared at 0.1%wt.

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

The evolution of the polymerization was followed by ¹H-NMR. Aliquots of about 0.5 mL were sampled from the reacting medium and diluted with deuterated water containing radical quencher 2-methylhydroquinone (about 0.5 mL). ¹H- and ¹³C-NMR spectra were recorded with a Bruker Avance DRX 400MHz spectrometer, using solutions in D₂O. The ¹H-spectra were obtained using the following sequence: a pulse sequence equivalent to a 30° pulse angle and a repetition time of 4 s were used.

RESULTS AND DISCUSSION

Homopolymerizations.

Homopolymerization reactions were conducted at 40°C in water or in a mixture water / ethanol (50/50 by weight). The presence of ethanol gave rise to a lower polydispersity (2 vs 4 in water) for poly-AMPS. For poly-HEAm, polymerization in water led to extensive cross-linking and dramatic gelification. This cross-linking was attributed to the presence of the hydroxy group on the chain. The presence of this peak may be associated to cross-linking resulting in the formation of ether linkages. N-methylolacrylamide (NMA), a similar hydroxylated monomer is known to self crosslink in water ([10]). The crosslinking mechanism is believed to be thermal or acid catalyzed formation of bis(ethylene ether) by loss of water (Figure 1). Using ethanol as a co-solvent prevented this phenomenon since we could obtain poly-HEAm presenting reasonable characteristics.

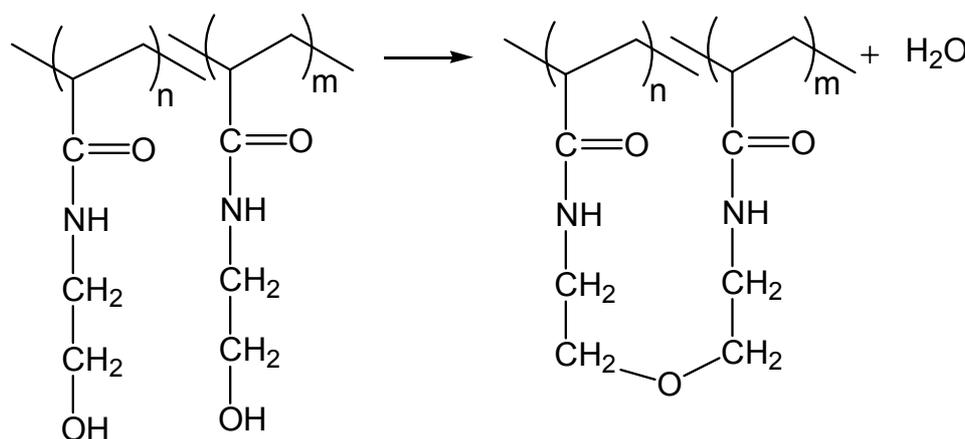


Figure 1: Possible reaction mechanism for HEAm cross-linking.

Table 1 summarizes the results for polymerizations at 40°C with a monomer concentration of 10 wt% for either poly-AMPS or poly-HEAm.

Polymer	Solvent	t (h)	M_w (g.mol ⁻¹)	I_p	Conversion rate (%)
Poly-AMPS	H ₂ O	1	1500000	4	80
	H ₂ O/EtOH(50/50)	4	65000	2	93
Poly-HEAm	H ₂ O/EtOH(50/50)	0.5	110000	3.3	97

Table 1: Homopolymerizations performed for either poly-AMPS or poly-HEAm.

In comparable conditions (water / ethanol, 50/50), the polymerization of HEAm is thus much more rapid than the one of AMPS, contrary to what was expected due to their similar chemical structure. Consequently, a copolymerization route was followed in which the more reactive HEAm monomer was added gradually.

Copolymer synthesis

The chemical structures of both monomers are indicated on Figure 2. For all syntheses, the weight ratio of monomers was equal to 80%wt of AMPS and 20%wt of HEAm (AMPS/HEAm molar composition = 70/30).

For the first copolymerization, a 10%wt total monomer concentration was chosen (same concentration as for the homopolymerizations) and the solvent was a water / ethanol mixture (50 / 50 by weight). The HEAm monomer was fed gradually in the reacting medium. Its addition flow is calculated to last during the time needed to achieve a conversion rate of 75% for the AMPS. This time (2 hours) was measured during the AMPS homopolymerization performed under the same conditions. The reaction lasted 3 hours and a well characterized AMPS-co-HEAm copolymer was obtained ($M_w = 81\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $I_p = 2$).

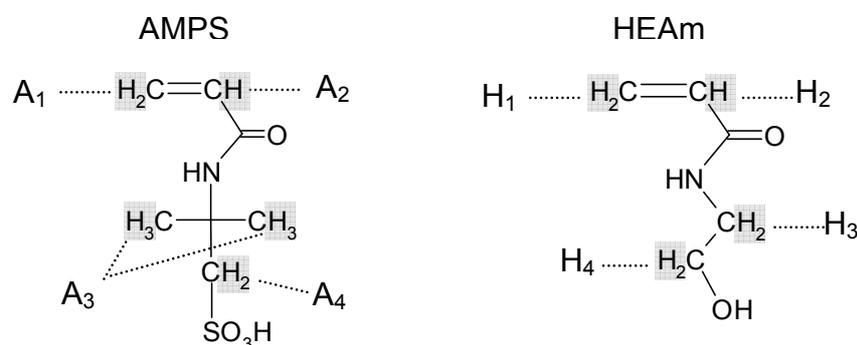


Figure 2: Chemical structure of both monomers. The AMPS and HEAm protons are labeled A_i and H_i respectively.

The synthesis was followed using ¹H-NMR spectroscopy. ¹H-NMR spectra of polymer solutions were initially performed with a pulse sequence equivalent to a 90° pulse angle. This sequence, however, did not allow quantitative integrations of the monomer peaks. It was thus adjusted to allow quantitative measurements and a 30° pulse angle was used. A typical ¹H spectrum of the copolymerization reacting medium is shown in Figure 3. The different groups of peaks corresponding to AMPS and HEAm protons are identified with the labelling used in Figure 2. The HEAm proton labelled H₄ is hidden by one of the peak of ethanol at a chemical shift of 3.5 ppm.

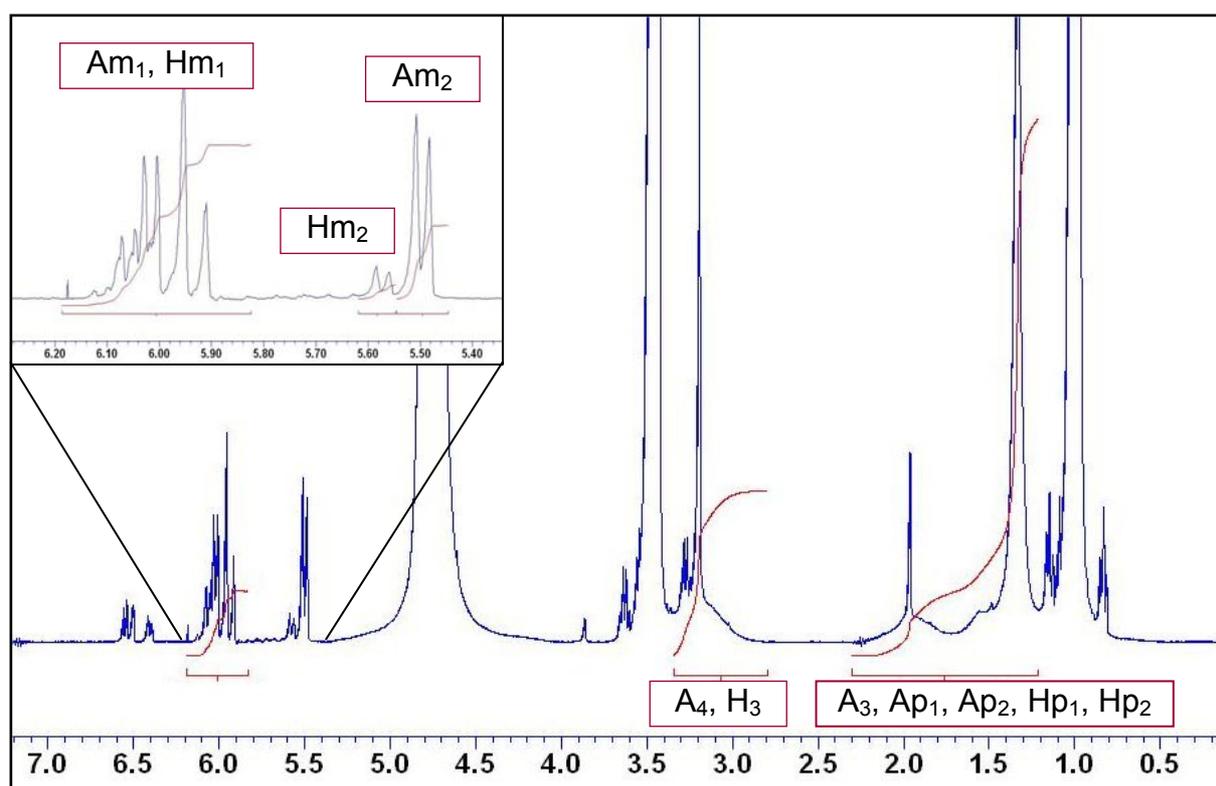


Figure 3: ¹H-NMR spectrum of the copolymer synthesis at reacting time = 60min. The peaks are identified using labelling given in Figure 2. The “m” and “p” indexes refer to peaks respectively assigned to monomers only or polymers only. When neither “m” nor “p” is used, the labelling refers to both monomers and polymers.

The conversion rates of both monomers at different reacting times may be calculated, and thus the evolution of the composition of the solution during the polymerization. We can then deduce the reacted quantities between two successive aliquots, which are directly related to the copolymer composition between these two reacting times.

The copolymer composition and the total conversion rate are plotted in Figure 4 as a function of the reacting time. The copolymer composition given at reacting time t_n is the average composition of the copolymer synthesized between t_{n-1} and t_n . The proportion of copolymer displaying the composition indicated for t_n corresponds to the amount of copolymer synthesized between t_{n-1} and t_n . According to Figure 4, about 90% of the copolymers display an AMPS composition varying between 65 and 75 molar%.

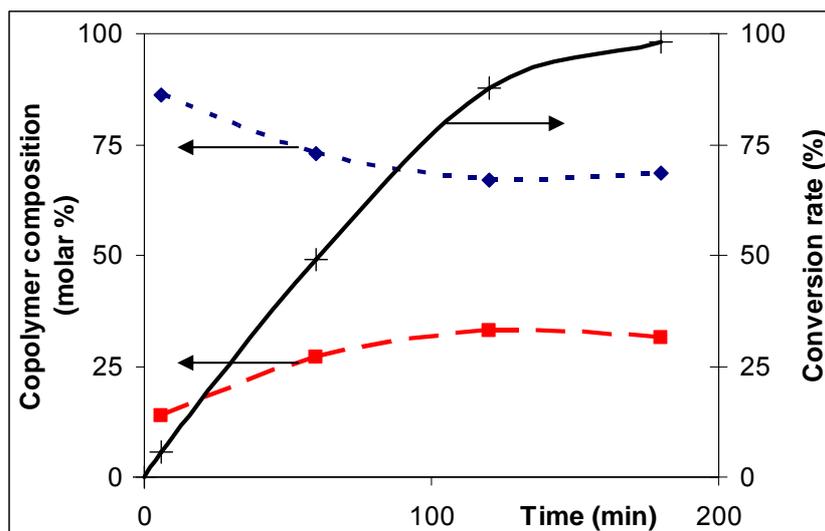


Figure 4: Copolymer composition (— — ◆ AMPS) (— — ■ HEAm) and conversion rate (— — +) as a function of the reacting time for the AMPS - HEAm copolymerization.

After ultra-filtration and freeze-drying, the molar composition of the copolymer was calculated using $^1\text{H-NMR}$ measurements equal to theoretical (AMPS/HEAm 71/29). This may be also confirmed by $^{13}\text{C-NMR}$: a typical spectrum (Figure 5) shows the areas of the carbonyl peaks in an expected ratio. The shape of these peaks, however, is smooth: no fine structure appears that might be associated to triad combination of monomers. Triads signature would have given information about the microstructure of the copolymer. To determine the microstructure, we thus studied the kinetics of the reaction to obtain the reactivity ratios.

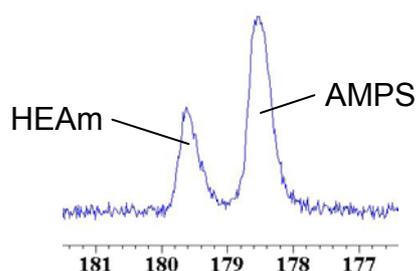


Figure 5: Carbonyl peaks of the $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of AMPS-co-HEAm in D_2O .

The feed route for the copolymerization provided good conditions for the synthesis of random copolymers. This method is, however, not easily adjustable to different copolymerization conditions (variation of monomer concentration, temperature) which could enable the

obtainment of different molar masses. A batch polymerization would have been easier. A second copolymerization method was thus tested.

Reactivity ratio study.

According to the homopolymerization reactions, the reactivity of HEAm monomer seemed to be much higher than the one of AMPS monomer. To overcome this difficulty, a salt (LiNO_3) was introduced in the solvent (0.5M aqueous solution of LiNO_3 / ethanol) (50/50): partial screening of the electrostatic interactions between sulfonate groups would increase the reactivity of AMPS chain end. The synthesis was also followed by $^1\text{H-NMR}$. Under these conditions, the conversion rate versus the reacting time is close for both polymers (Figure 6 b). Consequently, the composition of the copolymer was almost constant over all the reaction time (Figure 6 a). The corresponding copolymer had the following characteristics: $M_w = 222\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $I_p = 3$, A / H %mol = 67/33, conversion rate% A/H = 97/100. This copolymer was synthesized within 2 h using a total polymer concentration of 10%.

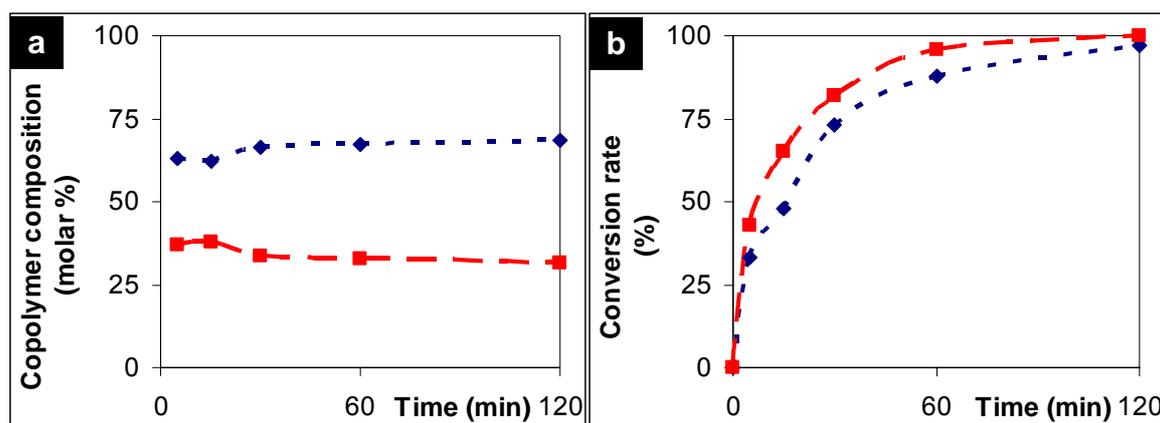


Figure 6: Batch copolymerization: a- Copolymer composition as a function of reacting time, b- Conversion rate as a function of reacting time for AMPS (—◆) and HEAm (—■).

Using less concentrated solution (5%wt total polymer) gave rise in 5h to a copolymer showing lower polydispersity ($M_w = 45\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $I_p = 2$), for a similar conversion rate. This protocol (solvent: mixture of 50%wt of ethanol and 50%wt of an aqueous solution of LiNO_3 0.5M, polymer concentration: 5% by weight) was used for kinetics measurement.

Five syntheses with five different compositions of the reacting medium were performed. The syntheses have to be stopped at low conversion rate to assure that the composition of the reacting medium does not vary. After one minute of reacting time, the polymerizations were stopped by the addition of 2-methylhydroquinone. Aliquots are sampled just after the addition of the hydroquinone, diluted in deuterated water and analyzed by $^1\text{H-NMR}$ to quantify the conversion rate. The reacting medium was then purified by dialysis and the solutions are freeze-dried. The composition of the obtained copolymer was measured from $^1\text{H-NMR}$ spectra of the purified polymer in solution in D_2O . The measured conversion rates, given in Table 2, were already superior to 20% after only 1 minute of reaction.

Composition of the reacting medium (AMPS/HEAm %wt)	Conversion rate
50/50	>30%
60/40	29%
70/30	26%
80/20	19%
90/10	26%

Table 2: Conversion rates of the five syntheses.

The two common methods of Fineman-Ross ([14]) and Kelen-Tudos ([10]) were used for evaluation of the reactivity ratios $r_1 = r_{\text{AMPS}}$ and $r_2 = r_{\text{HEAm}}$. The two methods gave similar results: Finemann-Ross: $r_{\text{AMPS}} = 0.54$, $r_{\text{HEAm}} = 1.09$; Kelen-Tudos: $r_{\text{AMPS}} = 0.53$, $r_{\text{HEAm}} = 1.06$. The reactivity ratios are close to each other, indicating the mostly random sequence of the comonomers in every copolymer chain. The copolymer composition in monomer I (F_i) can be calculated using the measured reactivity ratios ([16]) as described in equation (1).

$$F_1 = \frac{r_1 \cdot f_1^2 + f_1 \cdot f_2}{r_1 \cdot f_1^2 + 2f_1 \cdot f_2 + r_2 \cdot f_2^2} \quad (1)$$

Where f_i is the composition of the feed for the monomer i and r_i is the reactivity ratio.

Even though the monomer AMPS is less reactive than HEAm, each composition gives rise to a copolymer which is not far from a statistical microstructure (Figure 7) so that the

composition of the batch varies only slightly. We can thus consider that the reactivity ratios measurement is a fairly good estimation even if the conversion rate of these last syntheses could not be stopped at low conversion rates.

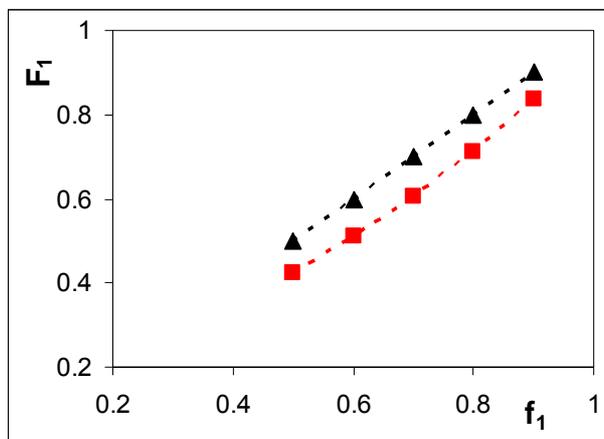


Figure 7: Molar copolymer composition in AMPS (F_1) as a function of the AMPS molar fraction f_1 in the monomer feed calculated for a random (Bernoullian) copolymerization ($r_1.r_2 = 1$) (▲) and for the AMPS – HEAm system ($r_1 = 0.53$, $r_2 = 1.075$) (■).

CONCLUSION

The present paper reports the copolymerization of two acrylamide monomers, one of them being ionic. Despite their similar chemical structures, the ionic monomer (AMPS) displays lower reactivity than the non-ionic monomer (HEAm). This might be attributed to charge repulsion along the PAMPS chain which decreases the monomer reactivity. The feed of the HEAm monomer as well as the addition of a salt in the solvent were the two routes investigated to overcome this difficulty. They both lead to the obtainment of almost random copolymers. These copolymers contain a high amount of sulfonate groups. The hydroxy groups, which might be used for subsequent cross-linking, are uniformly distributed along the chain.

Variation of the feed composition enabled the estimation of the reactivity ratios and the calculation of the theoretical copolymer composition. The copolymerization was found to differ only slightly from the statistical copolymerization.

REFERENCES

- [1] M. B. Huglin, Y. Liu, J. L. Velada, *Polymer*, 1997, 38, 5785-5791
- [2] S. Durmaz, O. Okay, *Polymer*, 2000, 41, 3693-3704
- [3] J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Chemistry of Materials*, 2005, 17, 2413-2421
- [4] C. W. Walker, *Journal of Power Sources*, 2002, 110, 144-151
- [5] J. Bashaw, K. J. Smith Jr., *Journal of Polymer Science: Part A2*, 1968, 6, 1051-1063
- [6] D. W. Sheibley, M. A. Manzo, O. D. Gonzalez-Sanabria, *Journal of the Electrochemical Society*, 1983, 130, 255-259
- [7] D. A. Wicks, Z. W. Wicks Jr., *Progress in Organic Coatings*, 1999, 36, 148-172
- [8] D. A. Wicks, Z. W. Wicks Jr., *Progress in Organic Coatings*, 2001, 41, 1-83
- [9] M. R. Aguilar, A. Gallardo, M. M. Fernandez, J. San Roman, *Macromolecules*, 2002, 35, 2036-2041
- [10] S. Krishnan, A. Klein, M. S. El-Aasser, E. D. Sudol, *Macromolecules*, 2003, 36, 3511-3518
- [11] T. Maeda, T. Kanda, Y. Yonekura, K. Yamamoto, T. Aoyagi, *Biomacromolecules*, 2006, 7, 545-549
- [12] Albarghouthi, M. N., Buchholz, B. A., Huiberts, P. J., Stein, T. M., Barron, A. E., *Electrophoresis* (2002) 23, 1429-1440
- [13] Albarghouthi, M. N., Stein, T. M., Barron, A. E., *Electrophoresis* (2003) 24, 1166-1175
- [14] M. Fineman, S. D. Ross, *Journal of Polymer Science*, 1950, 5, 259-262
- [15] T. Kelen, F. Tüdös, *Journal of Macromolar Science and Chemistry*, 1975, A9, 1-27
- [16] G. Odian, "Principles of polymerization", 1991, 3rd edition, Wiley Interscience Edition

Conclusion

Le système mis en jeu dans cette étude est un mélange de deux polymères : un polymère neutre (le Kynar[®]) et un polyélectrolyte (le PAMPS). Ce système est un matériau potentiel pour membrane électrolyte utilisable en pile à combustible. Le simple mélange du Kynar[®] avec la forme acide du polyélectrolyte donne une membrane présentant une macro-séparation de phase et des propriétés médiocres pour l'application envisagée. Afin de pouvoir satisfaire les propriétés requises pour assurer un fonctionnement efficace en pile, il faut donc éviter la macro-séparation de phase et contrôler la morphologie du mélange. Ceci peut être réalisé en jouant sur la formulation et plus particulièrement sur la nature du contre-ion du polyélectrolyte. On sait qu'un mélange homogène peut être obtenu en utilisant un contre-ion TBA⁺. Les membranes ainsi réalisées doivent alors subir un traitement de protonation afin d'assurer la conductivité protonique dans la membrane. Se posent alors plusieurs questions : un tel traitement peut-il être réalisé facilement ? Peut-il être réalisé sans modifier la morphologie précédemment obtenue ? Et quel type de morphologie faut-il envisager pour avoir à la fois de bonnes propriétés de conduction et de bonnes propriétés mécaniques ? C'est dans ce contexte que se situe notre étude. Il s'agit tout d'abord de maîtriser les formulations, afin de mettre en évidence les paramètres permettant le contrôle des morphologies. La caractérisation des propriétés de transport des membranes est également réalisée afin d'évaluer les performances des mélanges en fonction de leur morphologie.

L'étude a été menée en quatre étapes :

- Le mélange de polymères est réalisé en solution dans le DMF. Nous avons tout d'abord cherché à caractériser la solubilité du mélange en solution et des diagrammes de phase ont été établis.
- Différentes morphologies de membrane sont obtenues en fonction des conditions d'évaporation du solvant et de la nature du contre-ion utilisé pour le polyélectrolyte. Nous avons mis en évidence les paramètres déterminant la morphologie finale du mélange et une caractérisation précise de ces structures a été réalisée.
- Des changements de morphologie des mélanges ont lieu lors du traitement de protonation. Ces changements ont été caractérisés et les propriétés de transport des membranes obtenues ont été mesurées.

- La réticulation du système a finalement été envisagée afin de figer les morphologies obtenues. Des copolymérisations du monomère AMPS avec un comonomère réticulable ont donc été réalisées.

L'étude des diagrammes de phase a été menée sur le système binaire PAMPS / DMF ainsi que sur le système ternaire Kynar[®] / PAMPS / DMF. Elle a permis de mettre en évidence l'importance du contrôle de l'hydratation des polyélectrolytes utilisés pour assurer la stabilité chimique des solutions. La reproductibilité des résultats a pu être largement améliorée grâce à ce contrôle. Le rôle de différents contre-ions (tels que H⁺, TMA⁺ et TBA⁺) dans la solubilité du polyélectrolyte a pu être mis en évidence. Pour le mélange ternaire, un comportement de type LCST a été mesuré. Nous avons également proposé des pistes permettant d'expliquer les comportements de solubilité observés. En particulier, nous montrons que la constante diélectrique du solvant n'est pas un paramètre suffisant pour expliquer les comportements de solubilité observés pour ce système. La dissociation ionique est expliquée en termes d'affinité entre le contre-ion et le solvant et nous mettons en avant plus particulièrement le rôle de la solvation des ions dans la dissociation ionique.

La caractérisation des morphologies des membranes a pu être réalisée à l'aide d'une technique originale en microscopie confocale. Un marquage du polyélectrolyte a été réalisé grâce à l'utilisation de contre-ions fluorescents. Différentes morphologies ont été obtenues : des membranes complètement démixées, partiellement démixées ou complètement homogènes. La caractérisation des morphologies et de la cristallinité du Kynar[®] après l'évaporation du solvant a pu être bien détaillée grâce à des techniques de microscopie électronique et de diffraction des rayons X.

Deux paramètres importants pour la détermination de la morphologie finale du mélange ont été mis en évidence : il s'agit de la température d'évaporation du solvant et de la nature du contre-ion du polyélectrolyte.

L'étude a montré que l'utilisation de contre-ions TBA⁺ permet l'obtention de mélanges thermodynamiquement miscibles (diminution de la température de fusion du Kynar[®]) et des caractéristiques physiques du mélange miscible ont pu être mesurées (T_g, densité de l'amorphe en SAXS). Nous avons également pu mettre en évidence l'influence de la miscibilité du mélange sur la cristallinité du Kynar[®]. Les mélanges partiellement ou complètement miscibles cristallisent dans la phase β tandis que, dans les mêmes conditions d'évaporation, le Kynar[®] pur cristallise dans la phase α. De même lorsque la cristallisation

intervient en présence du polyélectrolyte, comme dans le cas du mélange sous forme acide évaporé à 70°C, la phase obtenue est la phase β . Ainsi, la présence du contre-ion TBA⁺ permet d'assurer la miscibilité du mélange. C'est ensuite la présence du polyélectrolyte dans la phase amorphe du Kynar[®] qui influence sa cristallisation.

La température d'évaporation du solvant a une influence à la fois sur la compatibilité du mélange et sur la cristallisation du Kynar[®]. L'étude des morphologies en microscopie électronique et en diffraction des rayons X aux petits angles a permis de confirmer le comportement de type LCST déjà observé lors des études de diagramme de phase : la miscibilité du système est améliorée lorsque l'évaporation du solvant a lieu à basse température. La température d'évaporation détermine également le processus de cristallisation du Kynar[®], qui a lieu soit en solution à basse température soit à partir du fondu à plus haute température. Ainsi la cristallisation intervient systématiquement après une éventuelle séparation de phase du mélange lorsque l'évaporation a lieu à haute température. Les caractéristiques de la structure cristalline obtenue dépendent alors de la morphologie du mélange. Dans le cas du mélange Kynar[®] / PAMPS sous forme acide, la cristallisation intervient dans un système macro-séparé dont la phase Kynar[®] est pure : les caractéristiques de la phase cristalline sont alors similaires à celles du Kynar[®] pur. L'étude concernant les mélanges sous forme TBA⁺ montre qu'aucun de ces systèmes n'est parfaitement miscible. Des gradients de composition (même faibles) s'établissent au sein de la membrane et la cristallisation du Kynar[®] intervient systématiquement dans un environnement plus riche en Kynar[®] que la composition initiale du mélange. Le signal mesuré en SAXS met en évidence la présence de quantités importantes de PAMPS dans la phase amorphe, cependant les longues périodes mesurées n'apparaissent pas gonflées par la présence du polyélectrolyte. Lorsque l'évaporation a lieu à basse température, la cristallisation du Kynar[®] peut intervenir avant une éventuelle séparation de phase. Cet effet couplé à une plus grande miscibilité des mélanges à basse température aboutit à l'obtention de structures cristallines très différentes de celles obtenues à haute température. Dans le cas du mélange avec la forme acide du polyélectrolyte, le Kynar[®] cristallise majoritairement dans la phase β . Or, dans les mêmes conditions d'évaporation, le Kynar[®] pur cristallise dans la phase α . Cette observation montre que la cristallisation dans le mélange H-70 intervient en partie en présence du polyélectrolyte mais elle n'empêche pas la séparation de phase du mélange. Ces deux événements (séparation de phase et cristallisation) interviennent simultanément. Dans le cas des mélanges sous forme TBA⁺, la composition de l'amorphe est uniforme et les longues périodes mesurées sont

fortement gonflées : la cristallinité du Kynar[®] est, dans ce cas, caractéristique de mélanges parfaitement miscibles.

L'étude réalisée ici a donc permis d'élucider le rôle des processus de cristallisation et de séparation de phase lors de la formation de la membrane en fonction de paramètres tels que la température d'évaporation du solvant et la nature du contre-ion du polyélectrolyte.

Nous nous sommes finalement intéressés à la caractérisation des membranes obtenues après le traitement de protonation. Les membranes n'étant pas réticulées, une estimation de l'efficacité de ces traitements a pu être réalisée. Nous avons également vérifié que le polyélectrolyte n'était pas extrait de la membrane lors de ces traitements. La mesure de la composition de la membrane a permis d'établir que la variation de composition était faible.

Les caractérisations morphologiques des membranes reprotonées mettent en évidence un début de séparation de phase pour les membranes initialement homogènes. Les membranes présentant une miscibilité partielle se réorganisent et des morphologies de type bicontinu peuvent être obtenues. Cependant ces morphologies sont peu stables et évoluent vers des systèmes macro-séparés. De plus, la cristallinité du Kynar[®] dans tous ces mélanges est toujours identifiée majoritairement en phase β mais une nucléation de la phase α semble possible.

La mise au point d'un montage pour la mesure des perméabilités des membranes à la vapeur d'eau a rendu possible la mesure pour une grande gamme de valeurs de perméabilité. Les propriétés de toutes les membranes ont donc pu être caractérisées. Ces caractérisations peuvent également servir d'indicateur à l'élucidation de la structuration des mélanges. De plus, les mesures de conductivité ont permis d'identifier les propriétés caractéristiques pour chaque type de morphologie obtenu. Les morphologies de type bicontinu présentent de meilleures propriétés de conductivité ionique que les mélanges homogènes. Ces propriétés sont équivalentes à celles du Nafion[®].

Lors de cette étude, nous avons donc montré qu'il était possible de générer différentes morphologies avec le système Kynar[®] / PAMPS sous forme TBA⁺ en jouant sur la neutralisation du polyélectrolyte et sur les conditions mises en jeu lors du procédé de fabrication de la membrane. Nous avons également montré qu'une structure co-continue était optimale pour assurer la conduction ionique. Afin de stabiliser cette morphologie, une réticulation semble cependant nécessaire et des premiers essais de copolymérisation avec le PAMPS ont été réalisés dans ce sens. Les copolymérisations d'acide acrylamido-2-méthyl-1-

propane sulfonique (AMPS) avec l'hydroxyéthylacrylamide (HEAm) sont réalisées par voie radicalaire dans l'eau ou en mélange avec l'éthanol. Le suivi des polymérisations montrent que des copolymères statistiques peuvent être obtenus avec un bon contrôle de la polymolécularité.

Perspectives

Nous proposons ici des pistes envisageables afin de compléter les différents axes abordés au cours de l'étude.

Les études de diagrammes de phase pourraient être complétées par des mesures de la dissociation ionique. Ces mesures peuvent être réalisées soit par mesure de conductivité des solutions soit par mesure de pression osmotique. Elles permettraient de vérifier les propositions faites concernant la dissociation des différents contre-ions. De plus, l'hydratation du polyélectrolyte sous forme TMA^+ semble pouvoir jouer un rôle important. Les premiers tests réalisés montrent que le PAMPS sous forme TMA^+ est de plus en plus soluble dans le DMF lorsque son taux d'hydratation augmente. Par ailleurs, dans le cas de l'utilisation d'un copolymère pour le polyélectrolyte, l'influence de la présence du comonomère sur les diagrammes de phase peut être étudiée. Nous avons d'ailleurs déjà vérifié que l'homopolymère PHEAm était complètement soluble dans le DMF.

La structuration des membranes issues de l'étape d'évaporation du solvant a été largement détaillée. L'étude sur des mélanges partiellement miscibles (par exemple contenant un PAMPS neutralisé à 25% avec le TBA^+) et évaporés à 70°C n'a pas été réalisée mais est également possible. Ce type de membrane est, selon les premières observations, très comparable à la membrane 50TBA-170 (partiellement démixée). La mesure de la longue période du Kynar[®] dans ce mélange peut être un bon indicateur des mécanismes prédominant lors de la formation de cette membrane et pourrait compléter l'étude faite en SAXS. Enfin, la mesure du spectre SAXS du film H-70 devrait apporter des informations intéressantes concernant le processus de cristallisation en solvant et l'influence de la compétition mise en jeu dans ce cas avec la séparation de phase.

Par ailleurs, des premiers essais de mélanges de sels tels que TBABr ou TBACl ont été réalisés avec le Kynar[®] afin d'étudier l'influence de ce sel sur la cristallinité. Les mélanges obtenus sont effectivement cristallisés en phase β . Des résultats similaires sont décrits dans la littérature pour des mélanges mettant en jeu d'autres sels (cf Chapitre II). Cependant le rôle de ces sels sur la cristallisation n'est pas explicité et une étude plus approfondie de ces systèmes peut s'avérer intéressante.

La caractérisation des membranes reprotonées pourrait être complétée par des mesures de diffraction des rayons X aux petits angles. Cette technique expérimentale peut en

effet apporter des informations concernant la composition de l'amorphe ou le degré de séparation de phase. Elle a par exemple permis, dans les membranes TBA⁺ évaporées à 170°C, de mettre en évidence la présence d'hétérogénéités non visibles en microscopie électronique. Elle permet également de distinguer différentes compositions de la phase amorphe par la densité électronique. Un lien entre la densité électronique mesurée et la composition des différents amorphes pourrait d'ailleurs être établi. L'étude en SAXS des membranes protonées permettrait alors de comparer les spectres à ceux obtenus avant protonation.

Enfin, des mesures d'isothermes de sorption de l'eau dans les membranes peuvent également être réalisées. Ces mesures donnent accès à la fois au coefficient de diffusion de l'eau et à sa solubilité dans les mélanges pour une humidité relative et une température donnée. Elles permettraient en outre une interprétation plus approfondie des mesures de perméabilité réalisées.

Enfin, l'idéal serait de pouvoir tester ces membranes dans un assemblage de type MEA (Membrane Electrode Assembly) et d'étudier leurs performances en pile.

Annexe : Analyse calorimétrique (TMDSC)

Les mesures en analyse calorimétrique ont été réalisées avec un appareil de type TA instruments Q1000.

Le protocole utilisé pour les mesures d'analyse calorimétrique en modulation de température (TMDSC) est donné ci-dessous.

Une capsule de DSC standard est remplie d'environ 10 mg de membrane. Le protocole suivant est ensuite appliqué :

- 1 : La température est équilibrée à 20 °C pendant 2 minutes.
- 2 : Une rampe de température à 2 °C/min jusqu'à 200°C est appliquée avec une modulation de $\pm 0,32^\circ\text{C}$ toutes les 60 secondes.
- 3 : Une isotherme est effectuée à 200°C pendant 2 minutes.
- 4: Une seconde rampe de température à 2 °C/min jusqu'à -100°C est appliquée avec une modulation de $\pm 0,32^\circ\text{C}$ toutes les 60 secondes.
- 5 : Une isotherme est effectuée à -100°C pendant 2 minutes.
- 4: Une troisième rampe de température à 2 °C/min jusqu'à 200°C est appliquée avec une modulation de $\pm 0,32^\circ\text{C}$ toutes les 60 secondes.

Annexe : Microscopie confocale

Le marqueur fluorescent utilisé pour la microscopie confocale est le complexe $[\text{Ru}(\text{bipyridine})_3, 2\text{Cl}]$ dont la structure du cation est donnée en Figure 8. Le cation fluorescent est utilisé comme contre-ion du polyélectrolyte. La bande d'absorption du $\text{Ru}(\text{bipyridine})_3$ est centrée sur 455 nm. Son spectre d'émission s'étale de 600 à 800 nm (F. G. Gao, A. J. Bard, Journal of the American Chemical Society, 2000, 122, 7426-7427).

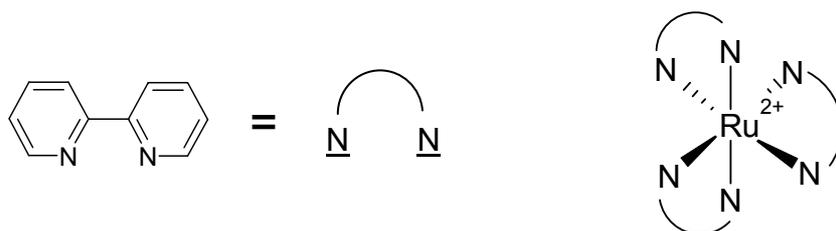


Figure 8: Structure du $\text{Ru}(\text{bipyridine})_3^{2+}$ utilisé pour le marquage en microscopie confocale.

Le microscope utilisé est un Leica LSM510 équipé d'un laser à Argon (puissance 30 mW). La configuration utilisée pour le microscope est décrite dans le schéma ci-dessous (cf Figure 9). Un miroir dichroïque réfléchit la longueur d'onde d'excitation (458 nm) et laisse passer les longueurs d'onde émises par l'échantillon. Un filtre passe-haut est placé après le miroir et sélectionne une gamme de longueur d'onde supérieure à 530 nm.

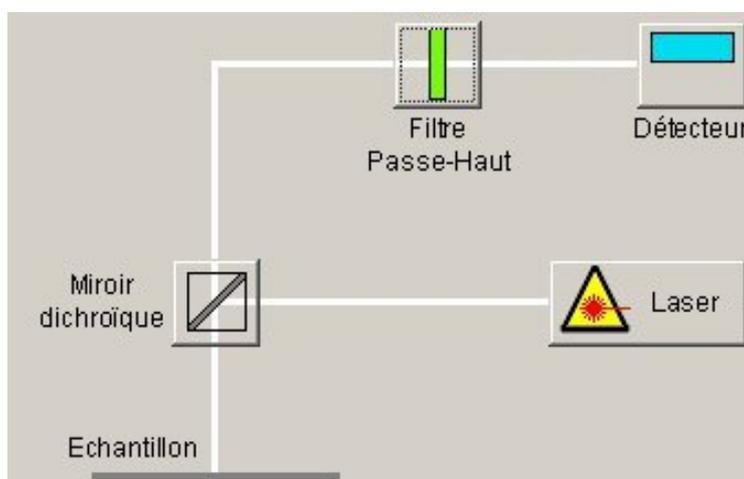


Figure 9: Configuration du microscope confocal.

Les caractéristiques spectrales du montage sont résumées sur la Figure 10.

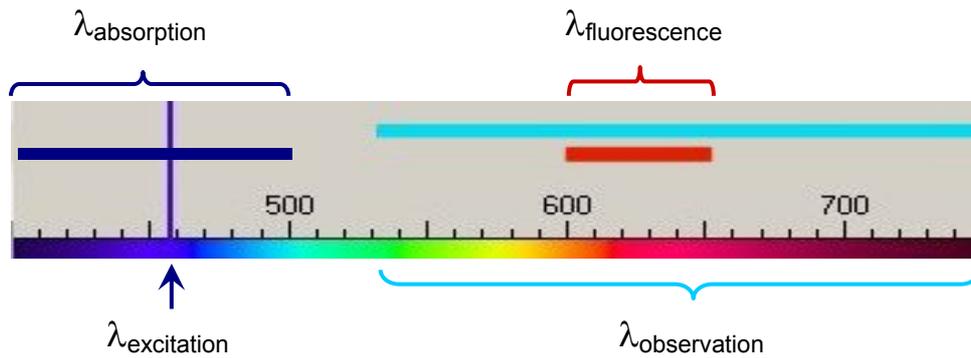


Figure 10: Caractéristiques spectrales du montage en microscopie confocale.

L'utilisation du microscope confocal pour ces systèmes nous permet de visualiser des tranches optiques de la structure interne des membranes. L'épaisseur de ces tranches est typiquement de 1 μm .

Annexe : Diffraction des rayons X.

Les analyses en diffraction des rayons X ont été réalisées au CERDATO par Sylvie Tencé-Girault et Sylvie Lebreton.

Des spectres de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et aux petits angles (SAXS) ont été réalisés sur les membranes. Ils sont réalisés en transmission et à température ambiante.

Un générateur de rayons X de type XRG3D de la marque Inel fournit un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Ce générateur fonctionne à 32 kV et 32 mA. Les spectres aux grands angles sont enregistrés avec un détecteur courbe (CPS120 Inel). Les spectres aux petits angles sont enregistrés sur un détecteur linéaire (LPS50 Inel).

Pour les mesures SAXS, deux distances échantillon – détecteur (70,5 et 191,5 cm) ont été utilisées afin d'élargir la gamme de vecteurs d'ondes (q) mesurés. La gamme en q accessible varie de $0,007 \text{ \AA}^{-1}$ à $0,18 \text{ \AA}^{-1}$.

Pour les mesures SAXS et WAXS, une acquisition d'un spectre à blanc (sans échantillon) est réalisée pendant le même temps de comptage que pour les échantillons. Les corrections classiques sont ensuite appliquées aux différents spectres obtenus ainsi qu'aux « blancs » réalisés. Ces corrections sont décrites ci-dessous. L'intensité du spectre est normalisée par :

- l'intensité du faisceau direct (mesurée sans piège et à travers un atténuateur).
- le temps de comptage (3000 s en WAXS et 50 000 s en SAXS).
- l'épaisseur des échantillons (les membranes sont pliées et superposées pour atteindre une épaisseur d'environ 0,8 mm).
- la transmission de l'échantillon (correspond au rapport entre l'intensité du faisceau direct à travers l'échantillon et son intensité sans échantillon).

Ces quatre corrections sont donc appliquées au spectre obtenu pour l'échantillon et au blanc. Le spectre final correspond à la soustraction des spectres corrigés de l'échantillon et du blanc.

Les spectres réalisés aux grands angles sont traités à l'aide du logiciel Peakoc Inel. Le traitement est réalisé sur un grand domaine angulaire et permet la décomposition des bandes de diffraction en rais fines et larges attribuables respectivement à la phase cristalline ou à l'amorphe (N.S. Murthy, H. Minor, Polymer, 1990, 31, 996-1002). Les profils utilisés pour

l'ajustement de la décomposition des spectres sont de type Pseudo-Voigt. Le taux de cristallinité des échantillons peut alors être mesuré : il est défini comme le rapport des intensités intégrées des raies correspondant au cristal et des intensités totales diffractées.

Les spectres réalisés aux petits angles permettent la mesure de la longue période du Kynar[®] après correction de Lorentz polarization. Le maximum obtenu dans la représentation $q^2.I(q)$ donne donc la valeur de la longue période.

Annexe : Chromatographie d'exclusion stérique.

La chromatographie d'exclusion stérique a été réalisée au laboratoire de Physico-chimie des Polymères et Milieux dispersés (PPMD) à l'ESPCI par Agnès Pallier.

L'appareillage SEC est constitué d'une pompe Waters 590, d'un injecteur automatique Waters 717, d'un viscosimètre différentiel prototype et d'un réfractomètre Waters R410 le tout est associé à trois colonnes à base de copolymères méthacryliques : Shodex OHPak SB-806M HQ 8mm*300mm à lit mélangé couvrant un domaine de masse 10^3 à 10^7 g/mol (cf [Polymer-based GFC Columns: OHPak SB-800 HQ](#)). Les appareillages sont thermostatés à 40°C.

La phase mobile utilisée est une solution aqueuse de LiNO_3 0,5M. Le débit utilisé est égal à 0,75 ml/min. L'éluant est utilisé comme solvant pour la mise en solution des polymères. Des solutions de concentration à 0,1% en poids de polymère sont préparées. Avant l'injection, les solutions sont filtrées sur filtres Millipore HV 0,45 μm . L'acquisition et le traitement des données sont réalisés au moyen d'un logiciel SEC multidéTECTEURS conçu au laboratoire PPMD par James Leseq.

L'étalonnage est réalisé à l'aide de standards disponibles commercialement : les pullulanes (polysaccharides). Cependant leur poids moléculaire n'excède pas 800 000 g.mol⁻¹.

Annexe : Récapitulatif des membranes présentées au chapitre IV.

Le tableau ci-dessous reprend la nomenclature utilisée dans le manuscrit ainsi que la description des caractéristiques des membranes. Tous les mélanges ont la même composition molaire Kynar[®] / PAMPS (85 / 15).

Membrane	Composition massique (%)		Description (taux de neutralisation %)	Conditions d'évaporation (T, durée)
	Kynar [®]	PAMPS		
Ky-70	100	0	Kynar [®] pur	70 °C, 45 min
Ky-170	100	0	Kynar [®] pur	170 °C, 5 min
H-50	65	35	Kynar [®] / PAMPS H ⁺	50 °C, 80 min
H-70	65	35	Kynar [®] / PAMPS H ⁺	70 °C, 45 min
H-100	65	35	Kynar [®] / PAMPS H ⁺	100 °C, 10 min
H-170	65	35	Kynar [®] / PAMPS H ⁺	170 °C, 5 min
50TBA-50	54	46	Kynar [®] / PAMPS TBA ⁺ (50)	50 °C, 80 min
50TBA-70	54	46	Kynar [®] / PAMPS TBA ⁺ (50)	70 °C, 45 min
50TBA-100	54	46	Kynar [®] / PAMPS TBA ⁺ (50)	100 °C, 10 min
50TBA-170	54	46	Kynar [®] / PAMPS TBA ⁺ (50)	170 °C, 5 min
75TBA-50	50	50	Kynar [®] / PAMPS TBA ⁺ (75)	50 °C, 80 min
75TBA-100	50	50	Kynar [®] / PAMPS TBA ⁺ (75)	100 °C, 10 min
75TBA-170	50	50	Kynar [®] / PAMPS TBA ⁺ (75)	170 °C, 5 min
100TBA-70	46	54	Kynar [®] / PAMPS TBA ⁺ (100)	70 °C, 45 min
100TBA-170	46	54	Kynar [®] / PAMPS TBA ⁺ (100)	170 °C, 5 min
120TBA-70	43	57	Kynar [®] / PAMPS TBA ⁺ (120)	70 °C, 45 min
120TBA-170	43	57	Kynar [®] / PAMPS TBA ⁺ (120)	170 °C, 5 min

Annexe : Procédé d'activation du Nafion®

La caractérisation des propriétés des membranes Nafion® est réalisée sur des membranes ayant subi un traitement d'activation. Ce traitement d'activation est décrit ci-dessous :

- Les membranes sont placées entre des grilles de Teflon afin d'assurer une bonne immersion dans les différents bains.
- Elles sont immergées dans l'eau désionisée pendant 10 minutes.
- L'eau est portée à ébullition et l'ébullition est maintenue pendant 30 minutes.
- Les membranes sont ensuite refroidies puis immergées dans l'acide chlorhydrique (HCl) à 1,2 N à température ambiante pour la nuit.
- Elles sont ensuite rincées : deux bains d'eau désionisée de 30 minutes à température ambiante sont utilisés.
- Les membranes sont enfin immergées dans un bain d'acide sulfurique (H₂SO₄) à 1,5 N à température ambiante pendant 45 minutes.
- Des bains de rinçages (au moins trois) dans l'eau désionisée pendant 30 minutes sont ensuite utilisés afin d'éliminer l'excès d'acide. Ces bains sont répétés jusqu'à ce que le pH du bain obtenu après 30 minutes d'immersion du Nafion® soit le même que celui de l'eau désionisée.

Les membranes ainsi obtenues peuvent alors être séchées et conservées dans des sacs plastiques pour une utilisation ultérieure.