

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE BLIDA 1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

en vue de l'obtention du diplôme de Master

Option: Matériaux et Produits Organiques Industriels

THEME

**Synthèse des membranes échangeuses d'anions à base de
SBR et de SBS en vue de leur application pour les
piles à combustibles**

Présenté par:

M^{elle} Toumbar Nesrine Oumayma

Proposé et dirigé par :

Pr.Sâad Moulay

M^{me}.Hassiba Benguergoura

promotion 2013/2014

Remerciement

Tout d'abord, tout remerciement et louange à ALLAH Tout Puissant de m'avoir accordé la volonté, le courage, et la patience de mener à terme le présent travail.

Mes remerciement vont avant tout à mes enseignants qui m'ont transmis cette science et contribué à ma formation depuis l'école primaire.

Je tiens sincèrement à remercier mon promoteur Professeur MOULAY SAAD d'avoir accepté la charge d'encadrer ce travail, et pour ses précieux conseils.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M^{me} BENGUERGUOURA HASSIBA d'avoir assuré mon encadrement et pour son suivi permanent, ses remarques pertinentes et ses critiques enrichissantes.

Je remercie les membres du jury pour l'honneur qu'ils me font de juger mon travail.

Je remercie Mr. BELLAL et l'équipe du laboratoire du département de la chimie à la faculté des sciences pour m'avoir aidé à réaliser ce travail.

Je remercie chaleureusement Monsieur LOTFI.B pour son réconfort dans les moments difficiles et pour ses encouragements.

Je remercie également mes amis pour leurs aides et toutes les personnes qui m'ont aidée de près ou de loin à réaliser ce travail.

Dédicaces

C'est avec un très grand honneur que je dédie ce modeste travail :

A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes chères sœurs Hawa et Radhia

A mes chers frères Redha, Hamza et Chouaib

A mes tantes

A mes cousines Lamia ,Amina , Bahia et Zola

Spécial dédicace à Bakir Zohra

A mes chères amies Djahida ,Saida et Aïda

*A tout mes amis de département de génie des procédés
Radhia, Zineb, Meriem, Sarah, Safia, Amina, Hamza*

A tout ceux qui me sont chers

Oumayma

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail est la réalisation de deux membranes échangeuses d'anions et leurs applications aux piles à combustibles. Pour ce fait, nous avons utilisé deux polymères à savoir le SBR (styrène- butadiène -rubber) et le SBS (styrène-butadiène-styrène)

Dans une première étape, nous avons modifié par greffage de groupements chlorométhylés les noyaux benzénique de ces polymères.

Cette étape a été suivie par une réaction de quaternisation avec la triéthylamine.

Nous avons procédé ensuite à une réticulation des polymères quaternisés pour une meilleure stabilité.

En dernier lieu, nous avons caractérisé ces membranes par spectroscopie infra-rouge, par l'estimation de leur stabilité oxydative, leur capacité d'échange ionique et par les tests de solubilité et de gonflement.

Mots clés : membranes échangeuses d'anions, pile à combustible, SBR, SBS,

chlorométhylation, quaternisation, réticulation.

ABSTRACT

Our work concern the preparation of two anion exchange membranes and their applications in fuel cells. For this, we used two polymers, namely the SBR (styrene butadiene -rubber) and SBS (styrene-butadiene-styrene)

In a first step, we modified by grafting groups chloromethylated the benzene rings of these polymers.

This step was followed by a quaternization reaction with triethylamine.

We proceeded then to crosslinking quaternized polymers for better stability.

Finally, the membrane thus obtained was characterized by infrared spectroscopy, oxidative stability, ion exchange capacity, solubility test and tests of swelling.

Key words: anion exchange membranes, fuel cell,SBR,SBS,chloromethylation,
quaternization,crosslinking

ملخص

ينطوي عملنا على إعداد غشاءين ناقلين للشوارد السالبة بهدف تطبيقهما في خلايا الوقود و لهذا استخدمنا البوليمرات الستيران بتادين و الستيران يتادين ستيران.

في المرحلة الاولى قمنا بالكورومثيلسيون بتطعيم الفئات كلورومثيل بالكورين على حلقة البنزين. و كانت متبوعة هذه المرحلة بالكواترنزسيون بثلاثي اثيل امين. بعد ذلك انتقلنا الى مرحلة تشابك البوليمرات من اجل استقرار افضل.

و في الاخير قمنا بتحليل الاغشية الناتجة بالتحليل الطيفي بالاشعة تحت الحمراء الاستقرار التاكسدي سعة تبادل الايونات اختبار قابلية الدوبان و الانتفاخ.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les membranes	3
I.2. Les membranes échangeuses d'ions MEI.....	4
I.2.1. Définition	4
I.2.2. Les différents types des membranes échangeuses d'ions.....	6
I.2.3. Préparation des membranes échangeuses d'ions	7
I.2.4. Caractérisation des MEI.....	11
I.2.4.1. Capacité d'échange.....	11
I.2.4.2. Résistance électrique.....	12
I.2.4.3. Gonflement des membranes.....	12
I.2.4.4. Exclusion ionique et potentiel de Donnan.....	12
I.2.4.5. Permselectivité.....	13
I.2.5. Quelques applications des MEI.....	14
I.3. La pile à combustible.....	14
I.3.1. Définition	15
I.3.2. Les différents types de piles à combustibles.....	18
I.3.3. Les différents combustibles.....	20
I.4. Les pile à combustibles à membranes échangeuses d'anions.....	20
I.5. Le choix du polymère de base	21
I.6. Les méthodes de chlorométhylation.....	24
I.6.1. Chlorométhylation avec le chlorométhylméthyléther (CMME).....	24
I.6.2. Chlorométhylation par production de CCME in situ.....	25
a/ méthode à base de formaldéhyde.....	25
b/ Chlorométhylation à base de méthylal	25
c/ méthode à baes de chlorure de methoxyacétyle.....	25
I.7. La quaternisation	26

CHAPITRE II MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1.INTRODUCTION.....	28
II.2. Produits utilisés	28
II.3.Mode opératoire.....	29
II.3.1. La chlorométhylation.....	29
II.3.2. La quaternisation.....	30
II.3.3.La réticulation.....	30
II.4. Caractérisation des membranes	31
II.4.1. Testes de solubilités.....	31
II.4.2. Spectroscopie infrarouge	31
II.4.3. Stabilité oxydative.....	32
II.4.4.La rétention d'eau.....	32
II.4.5.La capacité d'échange ionique.....	33

CHAPITRE III RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Caractérisation des membranes résultantes.....	38
III.1.1.Test de solubilité.....	38
III.1.2. Spectroscopie infrarouge.....	40
III.1.2.1. Le spectre FTIR de SBR dans le chloroforme.....	40
III.1.2.2. Le spectre FTIR de SBRC dans le chloroforme.....	42
III.1.2.3. Le spectre FTIR de SBRCQ dans le chloroforme.....	43
III.1.2.4. Le spectre FTIR de SBS dans le chloroforme.....	44
III.1.2.5. Le spectre FTIR de SBSC dans le chloroforme	45
III.1.2.6. Le spectre FTIR de SBSCQ dans le chloroforme.....	46
III.1.3.La stabilité oxydative	49
III.1.4.La rétention d'eau.....	50
III.1.5.La capacité d'échange ionique.....	51

CONCLUSION GÉNÉRALE.....	53
---------------------------------	-----------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXE

Liste des figures

Figure I.1: Représentation schématique d'un échangeur de cation.....	4
Figure I.2 : Schéma général du fonctionnement d'une membrane bipolaire.....	7
Figure I.3 : Préparation d'une MEC homogène.....	9
Figure I.4 : Préparation d'une MEA homogène.....	10
Figure I.5 : Schéma illustrant la distribution des ions entre la solution et la membrane échangeuse de cations, profil de concentration.....	13
Figure I.6 : Principe de la pile à combustible.....	15
Figure I.7 : Représentation schématique de la zone de triple contact.....	17
Figure III.1: Mécanisme réactionnel de la chlorométhylation, quaternisation et de la réticulation de SBR selon le premier procédé.....	35
Figure III.2: Mécanisme réactionnel de chlorométhylation et de la quaternisation de SBR selon le troisième procédé.....	37
Figure III.3 : Spectre infrarouge du SBR dans le chloroforme.....	41
Figure III.4 : Spectre infrarouge du SBRC dans le chloroforme	42
Figure III.5 : Spectre infrarouge du SBRCQ dans le chloroforme.....	43
Figure III.6 : Spectre infrarouge du SBS dans le chloroforme.....	44
Figure III.7 : Spectre infrarouge du SBSC dans le chloroforme.....	45
Figure III.8 : Spectre infrarouge du SBSCQ dans le chloroforme.....	46
Figure III.9 : Le taux de gonflement de la membrane réticulée dans le réactif de fenton.....	50

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les différents types d'échangeurs d'ions.....	5
Tableau I.2 : Les différents types de piles à combustibles.....	19
Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés.....	29
Tableau III.1 : Les propriétés de solubilité du SBR, SBRC, SBRCQ, SBRCQ _{réf}	39
Tableau III.2 : Les propriétés de solubilité du SBS, SBSC, SBSCQ, SBSCQ _{réf}	39
Tableau III.3 : Les propriétés de solubilité de la membrane échangeuse d'anions élaborée par le troisième procédé à partir de SBR.....	39
Tableau III.4: Les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du SBR.....	40
Tableau III.5 : Les fréquences (cm ⁻¹) des bandes observées dans le spectre FTIR des polymères à base du styrène et du butadiène.....	48

Liste des équations

Equation II.1 : La rétention d'eau	32
Equation II.2 : Capacité d'échange ionique.....	33
Equation III.1 : La rétention d'eau.....	51

Liste des abréviations

- AFC : pile à combustible alcaline
- CMME : chlorométhylméthyléther
- CEI : capacité d'échange ionique
- DBFC : pile à combustible à hydrure de bore direct
- DMFC : pile à combustible à méthanol direct
- ddp : différence de potentiel
- FAFC : pile à combustible à acide formique
- FDA : Food and Drug Administration
- FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
- HMDA : l'hexaméthylènediamine
- MAC : chlorure de méthoxyacétyle
- MEC : membrane échangeuse de cation
- MEA : membrane échangeuse d'anion
- MEI : membrane échangeuse d'ions
- MCFC : pile à combustible à carbonates fondus
- mèquiv/g : milliéquivalent gramme
- ppm : partie par million
- PTFE : Poly (Tètra Fluoro Ethylène)
- PE : Poly(Ethylène)
- PEMFC : pile à combustible à membrane échangeuse de proton
- PAFC : pile à combustible acide phosphorique
- PCMEA : pile à combustible à membrane échangeuse d'anions

PCMEP : pile à combustible à membrane échangeuse de proton

SBR : styrène -butadiène rubber

SBS : styrène -butadiène –styrène

SBRC : styrène- butadiène rubber chlorométhylé

SBSC : styrène -butadiène -styrène chlorométhylé

SBRCQ : styrène-butadiène rubber chlorométhylé quaternisé

SBSCQ : styrène-butadiène-styrène chlorométhylé quaternisé

SBRCQ_{rèt} : styrène-butadiène rubber chlorométhylé quaternisé réticulé

SBSCQ_{rèt} : styrène-butadiène-styrène chlorométhylé quaternisé réticulé

SBRC_{rèt}Q : styrène-butadiène rubber réticulé quaternisé

SOFC : pile à combustible à oxyde solide

T_{eb} : température d'ébullition

UV : ultraviolet

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Actuellement le pétrole représente avec le charbon et le gaz naturel environ 86,4 % de la consommation mondiale d'énergie, le nucléaire 5,5 %, l'énergie hydraulique 6 %, et enfin les énergies renouvelables 1,7 %. Mais d'ici quelques années, l'évolution vers une diversification et une décentralisation accrues de la production d'énergie devrait s'accélérer sous la pression conjointe des nouvelles contraintes économiques, écologiques et géopolitiques.

Nous devons donc préparer notre avenir énergétique en faisant appel aux ressources inépuisables dont nous disposons dès aujourd'hui et que nous appelons les énergies renouvelables.

La pile à combustible (PAC) constitue un maillon essentiel de l'économie basée sur l'hydrogène. Mais, en dépit des progrès réalisés depuis 10 ans, ce maillon est encore loin d'être stabilisé sur le plan technologique et souffre encore d'un coût de production trop élevé.

En matière d'énergie l'utilisation des piles à combustible est une solution attrayante. 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. Rappelons qu'il existe différents types de piles à combustible parmi lesquels on cite la pile à membrane échangeuse de protons ou PEMFC qui est la plus développée.

Toutefois, il subsiste beaucoup de limitations réduisant leur généralisation et qui sont difficile à surmonter. Parmi ces limitations, la dépendance du catalyseur qui est un métal noble est la plus critique. Pour résoudre ce problème, les piles à combustible à membranes échangeuses d'anions PCMEA a commencé récemment à attirer l'attention, dont les membranes peuvent être utilisées avec quelques métaux non-nobles ayant une activité cinétique élevée pour l'oxydation de carburant et la réduction de l'oxygène dans un environnement alcalin.

Afin d'assurer le bon fonctionnement de la pile, la membrane doit présenter diverses propriétés, en particulier un transfert efficace des protons de l'anode vers la cathode. En effet, une grande conductivité protonique est requise. De plus, la membrane doit être imperméable aux gaz (l'hydrogène et l'oxygène). Dans le cas des piles à combustible à méthanol direct (DMFC), il est également nécessaire que la perméabilité au méthanol soit minimale. De plus, la membrane doit être stable chimiquement car elle fonctionne en milieu oxydant. Elle doit avoir de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle. 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 l'eau est produite en continu. Enfin, toutes ces propriétés doivent être compatibles avec une température de travail de la pile supérieure ou égale à 80 °C. Aujourd'hui, aucune membrane ne répond parfaitement à toutes ces exigences.

Lors de ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des membranes échangeuses d'anions et leurs applications pour les piles à combustibles, en utilisant deux matrices polymériques le SBR (styrène-butadiène rubber) et le SBS modifiés par chlorométhylation suivie d'une quaternisation et réticulation.

Nous avons organisé notre mémoire en trois chapitres. Le premier chapitre est entièrement consacré à une synthèse bibliographique dans laquelle nous avons rappelé quelques généralités sur les MEI (leurs principales caractéristiques, propriétés physico-chimiques et leurs applications), sur les piles à combustible à membrane échangeuses d'anions PCMEA et sur le choix de polymère et sur les méthodes de chlorométhylation et la quaternisation.

Le second chapitre présente les méthodes, les conditions opératoires et les appareils utilisés au cours des synthèses et les différentes caractérisations physiques et électrochimiques.

Le troisième chapitre est entièrement consacré à l'interprétation des résultats trouvés.

Enfin, une conclusion générale qui résume l'essentiel de notre travail ainsi que les perspectives envisageables.

GENERALITES SUR LES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS

I.1. Les membranes:

Une membrane [1] est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, permselective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare. La force de transfert peut être un gradient de pression, d'activité, de potentiel électrique ou de température. De ce fait, les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structures qui forment autant de possibilités de configuration et de classification.

La structure des matériaux permet de distinguer trois types de membranes : les membranes isotropes, qui ont des propriétés structurales constantes dans toute leur épaisseur ; les membranes anisotropes, dont la structure varie de la surface de la membrane vers l'intérieur ; les membranes liquides, préparées par exemple par immersion d'un support poreux dans un liquide.

Selon la nature des matériaux [2] constitutifs des membranes on parle également de :

a) Membranes organiques : principalement fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polystyrène, polyamides, polytétrafluoroéthène, ...) dont les qualités leur confèrent une grande adaptabilité géométrique. La grande majorité des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration est constituée de membranes organiques.

b) Membranes minérales ou inorganiques : composées de corps entièrement minéraux, principalement de céramiques, de métal fritté ou de verre, elles permettent de travailler dans des conditions extrêmes de température, de pression et d'agression chimique.

c) Membranes composites : caractérisées par une structure asymétrique dont « la peau » est beaucoup plus fine que les membranes classiques.

d) Membranes échangeuses d'ions : introduites en 1950, elles fonctionnent sur le principe d'exclusion de certains ions en fonction de leur charge. Les techniques d'électrodialyse, de dialyse et d'électro-désionisation utilisent ces membranes.

I.2. Les membranes échangeuses d'ions MEI :

I.2.1. Définition :

Une membrane échangeuse d'ions MEI, appelée aussi membrane perméable aux ions ou membrane ionique, est constituée d'un matériau généralement macromoléculaire, plus ou moins réticulé en un réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau, sur lequel sont fixés de façon covalente des groupements fonctionnels ionisés appelés aussi des *ions fixes*, neutralisés électriquement par des ions mobiles de signe opposé appelés ions compensateurs ou *contre-ions*. Ce sont les ions fixes qui sont à la base de la spécificité de la membrane ; s'ils sont de charge négative, la membrane sera sélective aux cations et est dite alors échangeuse de cations (MEC), dans le cas contraire il s'agit d'une membrane échangeuse d'anions (MEA). [2]

Les *co-ions* sont des ions ayant une charge de même signe que les sites fixes. Ils sont idéalement exclus des transferts au travers de la membrane. Les contre-ions et les co-ions sont les ions composants de l'électrolyte (figure I.1).

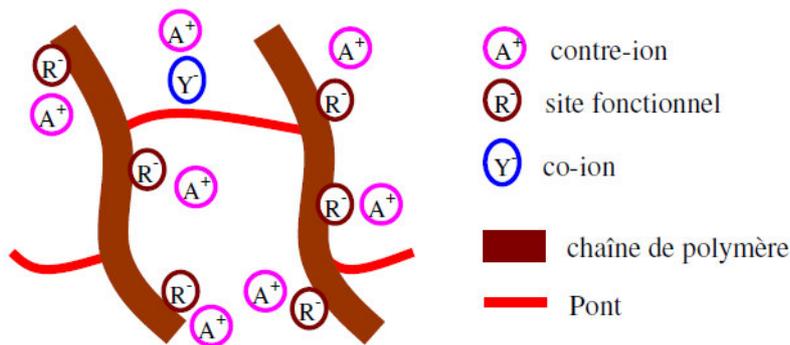


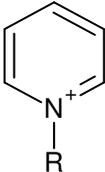
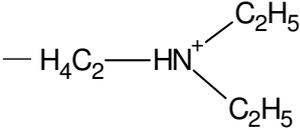
Figure I.1 : Représentation schématique d'un échangeur de cations.

La présence des sites fonctionnels ionisables rend le polymère fortement hydrophile ce qui nécessite souvent une réticulation des chaînes pour éviter leur dispersion en présence de

solutions aqueuses. Ainsi, nous obtenons des poly-ions dont l'électroneutralité est assurée par la présence des contre-ions .[3]

Les groupes échangeurs les plus couramment utilisés dans les MEI sont regroupés dans le tableau I.1 suivant :

Tableau I.1 : Les différents types d'échangeurs d'ions

Echangeurs de cations		Echangeurs d'anions	
Nature de la fonction ionisable : $-R^-$		Nature de la fonction ionisable : $-R^+$	
Acide forte	Acide faible	Base forte	Base faible
Exemple : sulfonique $-\text{SO}_3^-$	Exemple : carboxylique $-\text{CO}_2^-$	Ammonium quaternaire : $-\text{NR}_3^+$ Exemple triméthylammonium : $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ Pyridinium : 	Forme protonnée d'une amine I ^{aire} , II ^{aire} ou III ^{aire} : $-\text{NHR}_2^+$ Exemple : diéthylaminoéthyl ammonium 

Les groupes sulfoniques et ammoniums quaternaires confèrent à la membrane dans laquelle ils sont fixés un caractère respectivement acide et basique forts ; on peut admettre que leur dissociation est complète pour tout pH. Les membranes contenant les groupes carboxyliques et ammoniums secondaires ou primaires sont respectivement cationiques et anioniques à caractère acides faibles et basiques faibles. Les membranes d'électrodialyse sont surtout des membranes ioniques fortes.

I.2.2. Différents types de membranes échangeuses d'ions : [2]

Il existe plusieurs sortes de MEI selon leurs structures et méthodes de fabrication :

a) Les membranes homopolaires et homogènes : obtenues par greffage radiochimique de groupes fonctionnels, tous de même nature, dans une matrice inerte et homogène.

b) Les membranes homopolaires et hétérogènes : obtenues le plus souvent par calandrage de résine (forcément hétérogène) finement broyée dans un liant qui peut être homogène ou hétérogène.

c) Les membranes hétéropolaires : obtenues par association de membranes homopolaires. Elles sont de trois sortes :

* Les membranes bipolaires : résultant de l'association de deux couches échangeuses d'ions d'épaisseur comparables et accolées ; l'une est échangeuse de cations, l'autre échangeuse d'anions. La jonction contient un catalyseur qui sous l'effet d'un champ électrique, assure une protolyse de l'eau et produit sur une face un flux de protons et sur l'autre face un flux d'hydroxyles. Ce type de membranes connaît un développement important en raison de leurs applications en électrodialyse.

*Les membranes mosaïques : sont composées de micro-domaines juxtaposés de matériaux échangeurs de cations et de matériaux échangeurs d'anions. Ces membranes sont essentiellement utilisées en piézodialyse.

*Les membranes modifiées : en surface, afin par exemple de réduire le phénomène de « colmatage ». Ces membranes sont réalisées par un dépôt superficiel de polymères fonctionnalisés dont la charge des sites fonctionnels est opposée à celle de la membrane, permettant la répulsion de contre-ions polyvalents pouvant saturer la MEI.

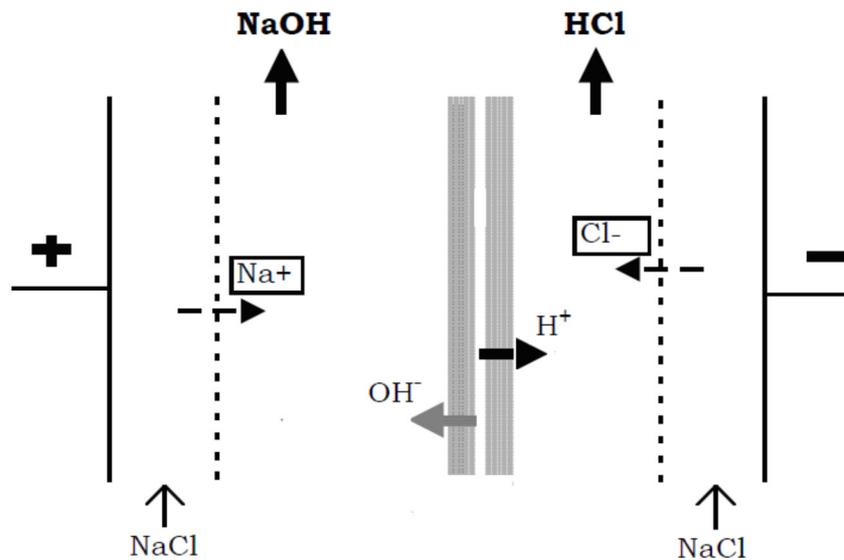


Figure I.2 : Schéma général du fonctionnement d'une membrane bipolaire.

I.2.3. Préparation des membranes échangeuses d'ions:

Les procédés de synthèse de matériaux pour les membranes échangeuses d'ions sont similaires à ceux utilisés pour les résines échangeuses d'ions. De nombreuses combinaisons sont possibles entre différentes matrices polymères et leurs fonctionnalisations.

On distingue généralement deux modes de préparation des MEIs conduisant à des structures soit homogènes soit hétérogènes [4]

a) Membranes hétérogènes :

Les MEIs hétérogènes sont préparées à partir de grains de résines échangeuses d'ions dispersées dans un liant inerte pour former un gel réticulé qui peut être moulé en feuille plus ou moins fines ou enduit sur une trame de renforcement. L'intérêt de ces membranes réside dans leur facilité de préparation mais elles possèdent en général de fortes épaisseurs (de 100 à 500 μm).

Les membranes hétérogènes, qui ont de faibles résistances électriques, contiennent plus de 65% en masse de particules échangeuses d'ions. Cependant, à cause du gonflement de ces particules au contact de solutions aqueuses, il est difficile d'y associer de bonnes propriétés

mécaniques. Aussi, chaque fois que les propriétés mécaniques sont satisfaisantes, les propriétés électriques sont plutôt décevantes et réciproquement. En général, les membranes hétérogènes auront de hautes résistances électriques, toutefois, elles représentent l'avantage d'avoir des coûts de production relativement faibles [5] ce qui les rend compétitives pour certaines applications.

b) Membranes homogènes :

Les MEIs homogènes sont préparées par greffage de groupements fonctionnels d'échange d'ions directement sur les chaînes du polymère. Cela conduit à une distribution plus régulière des groupes chargés sur l'ensemble de la matrice de la membrane.

Dans cette partie nous allons décrire les méthodes de préparation d'une MEC et d'une MEA par copolymérisation styrène-divinylbenzène. Ces membranes sont parmi les premières membranes homogènes à avoir été fabriquées. Elles ont largement été décrites et ont fait l'objet de nombreux dépôts de brevets. [6-11]

Les membranes échangeuses de cations sont généralement obtenues par copolymérisation suivie d'une sulfonation (figure I. 3), alors que les membranes échangeuses d'anions s'obtiennent par chloration suivie d'une amination du copolymère (figure I. 4).

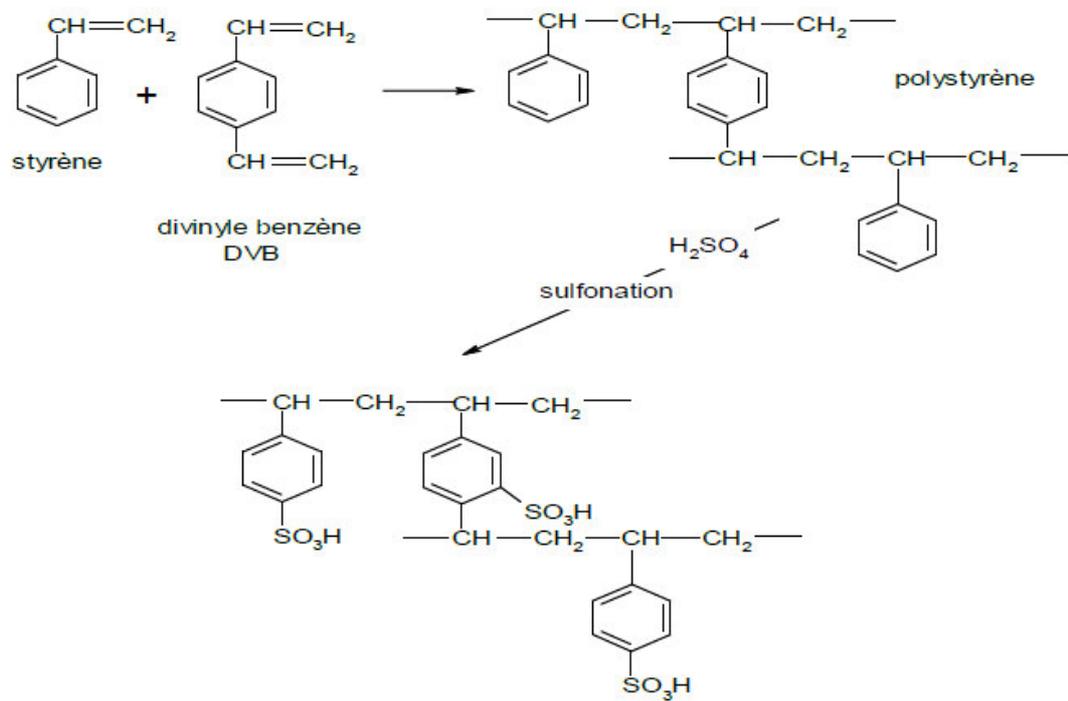


Figure I. 3 : Préparation d'une MEC homogène.

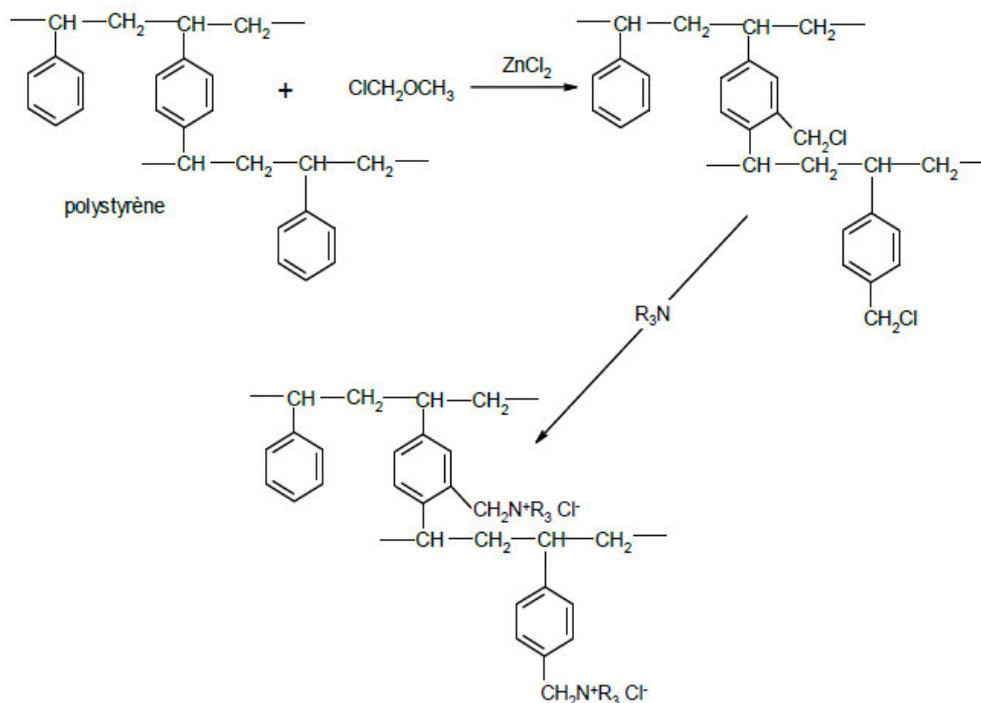


Figure I.4 : Préparation d'une MEA homogène.

Il existe trois méthodes de préparation des membranes échangeuses d'ions : [12]

- **La méthode chimique**, la plus utilisée, qui est mise en œuvre sur un polymère contenant déjà des noyaux aromatiques que l'on fonctionnalise par voie chimique.
- **La méthode radiochimique** qui comporte généralement le greffage, sous l'influence d'un rayonnement (gamma, X ou électronique), d'un composé aromatique sur un support inerte (PE, PTFE).
- **La méthode photochimique** qui nécessite la présence de fonctions photosensibles dans le polymère.

I.2.4. Caractérisation des MEI : [12]

Pour être utilisées dans un procédé électromembranaire, les MEI doivent répondre à certains critères. Différentes propriétés sont prises en considération : structurales, mécaniques et physico-chimiques.

Les propriétés structurales les plus importantes sont : la texture (homogène ou hétérogène), la présence ou non d'une trame armant la membrane et la macro ou la microstructure.

Les propriétés mécaniques sont : l'épaisseur, la résistance à l'éclatement et à la traction, la stabilité dimensionnelle selon le milieu dans lequel la membrane est immergée.

La membrane doit également posséder un ensemble de propriétés physico-chimiques telles que :

- une capacité d'échange suffisamment élevée
- une bonne conductivité électrique : la perméabilité aux contre-ions sous une différence de potentiel donnée doit être aussi grande que possible et la membrane doit avoir une conductivité élevée.
- une perméabilité ionique : la membrane doit être perméable aux contre-ions et aussi imperméable que possible aux co-ions et au solvant (eau).
- Une bonne stabilité chimique et thermique : les membranes doivent fonctionner dans un vaste domaine de pH (1 à 14), en présence d'agents oxydants et d'agresseurs chimiques et biochimiques et à des températures élevées.

I.2.4.1 Capacité d'échange :

La capacité d'échange représente le nombre de groupements fonctionnels que contient un échangeur d'ions par unité de masse de l'échangeur déshydraté. La valeur de la capacité d'échange est théoriquement en relation avec le nombre de sites greffés au sein de la membrane. En réalité, la valeur de cette capacité d'échange peut varier selon l'électrolyte en fonction de paramètres d'ordre stérique contrôlant l'accessibilité des sites fonctionnels de l'ion échangeable. Ces paramètres sont par exemple le taux de gonflement et de

réticulation du faisceau macromoléculaire de la membrane ainsi que la taille des contre-ions échangés.

I.2.4.2 Résistance électrique :

Pour une utilisation dans les procédés électromembranaires, la résistance électrique de la membrane doit être la plus faible possible afin d'éviter des chutes ohmiques élevées. Elle dépend non seulement de la nature des ions qui transportent le courant mais aussi de la nature du matériau polymère, de sa teneur en eau et de son degré de réticulation et de la concentration de la solution dans laquelle la membrane est équilibrée. Il est nécessaire d'effectuer des mesures de la conductivité des membranes dans des conditions exactement identiques afin de comparer les différentes membranes.

I.2.4.3 Gonflement des membranes :

Les MEI sont des matériaux insolubles, mais comme leur réseau macromoléculaire est lacunaire et contient des fonctions hydrophiles (sites échangeurs d'ions), les ions mobiles et le solvant peuvent pénétrer à l'intérieur et provoquer un gonflement. Ce phénomène de gonflement des échangeurs d'ions s'explique par la tendance des ions fixes et mobiles à se solvater. En phase aqueuse, les principaux paramètres qui favorisent le gonflement sont : un faible taux de réticulation, un fort caractère hydrophile du site échangeur d'ion, une forte capacité d'échange, une solvataion importante, une faible valence des contre-ions et une faible concentration de la solution externe. La teneur en eau (le taux de gonflement) peut être exprimée en nombre de molécules d'eau par site ionique ou en masse d'eau par gramme de membrane sèche. Expérimentalement la masse de l'eau dans la membrane est obtenue par la différence entre la masse de la membrane humide et sa masse après séchage à l'étuve jusqu'à l'invariance de sa masse. [13]

I.2.4.4 Exclusion ionique et potentiel de Donnan :

La perméabilité sélective à un seul type d'ions est en grande partie due au phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane cationique, les anions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre (pour assurer l'électroneutralité obligatoire de la membrane) avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus

dans l'électrolyte (co-ions) sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan en référence à celui qui le premier a analysé ce comportement spécifique des MEI.

La concentration des contre-ions dans la membrane est plus élevée que celle dans la solution. Par contre, la concentration des co-ions est plus élevée en solution. Ces gradients de concentration agissent comme forces motrices d'un transport par diffusion des espèces ioniques. D'autres part, cette diffusion des charges dans des sens opposés conduit à la création des charges spatiales qui compensent l'effet du gradient de concentration et établissent un équilibre entre la tentative de diffusion d'un côté et l'établissement d'une différence de potentiel de l'autre. Cette ddp électrique est appelée potentiel de Donnan.

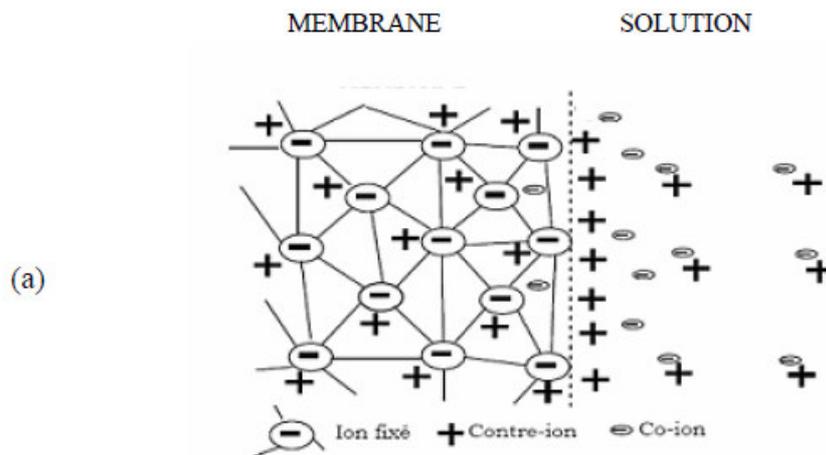


Figure I. 5 : Schéma illustrant la distribution des ions entre la solution et la membrane échangeuse de cations, le profil de concentration [14]

I.2.4.5 Permsélectivité :

Une membrane échangeuse d'ions séparant deux solutions électrolytiques est dite permsélective si elle assure le passage exclusif des contre-ions tout en empêchant la migration des co-ions. La permsélectivité d'une membrane n'est pas constante mais dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations.

I.2.5. Quelques applications des MEI :

Les membranes échangeuses d'ions sont employées dans quatre grands domaines

* La dialyse : transport par diffusion de solutés neutres selon leurs gradients de concentration, à travers une MEI [15].

* L'électrodialyse : technique séparative dans laquelle des espèces ionisées minérales.

* La dialyse de DONNAN ou dialyse ionique croisée : cette méthode consiste à échanger les contre-ions de deux solutions d'électrolytes séparés par une MEI, sous l'effet du gradient de concentration de l'un d'eux, voire des deux électrolytes [16].

* Les piles à combustible : dès le début des programmes spatiaux, notamment lors de la mission Gémini (NASA), les piles à combustible de type polymère-électrolyte solide ont été retenues en raison de leur simplicité de construction et de leur fiabilité de fonctionnement. Les membranes disponibles à cette époque étaient constituées de copolymère polystyrène divinylbenzène inséré dans une matrice fluorocarbonée inerte. Néanmoins, ce type de membrane s'est révélé insuffisant en termes de stabilité dans le temps. Ce n'est qu'avec l'apparition des membranes perfluorosulfoniques de type Nafion®, produites par Du Pont®, que les piles à membranes échangeuses de protons connurent un développement spectaculaire fort prometteur. Ce type de pile à combustible est appelé à constituer un générateur électrique d'autonomie comparable à celle que permettent les moteurs thermiques [17].

I.3. Les piles à combustible :

C'est un peu avant 1839 que Williams GROVE, chercheur amateur en électrochimie, décrit la première pile à combustible. Elle fonctionne à l'hydrogène et à l'oxygène, à basse température, avec des électrodes en platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte [18]. Depuis cette découverte, l'intérêt porté à cette technologie a été très fluctuant mais ravivé récemment par des préoccupations environnementales. Dès 1855, de nouveaux concepts, à haute température, utilisant des électrolytes fondus se sont développés. Les résultats furent modestes.

Pendant les années 1960, les premières applications des piles à combustible à membranes furent développées. En 1973, on a assisté à la découverte des piles à combustible à membrane dans du lithium (solvant) [19]. Depuis 1998, l'offre commerciale est tous les jours plus importante, malgré de nombreux problèmes technologiques restant à résoudre pour qu'elles deviennent fiables et sûres.

Il est à noter l'existence de deux grandes familles de piles à combustible en fonction de leur température de fonctionnement : la famille des piles à haute température (de 600 à 1000 °C), et la famille des piles à basse température (de 80 à 250 °C). Cette température de fonctionnement est l'un des principaux critères de choix de la pile et donc de la membrane à utiliser dans celle-ci.

I.3.1. Définition :

Une pile à combustible est un convertisseur continu et direct de l'énergie chimique du combustible en énergie électrique, en utilisant un procédé électrochimique contrôlé.

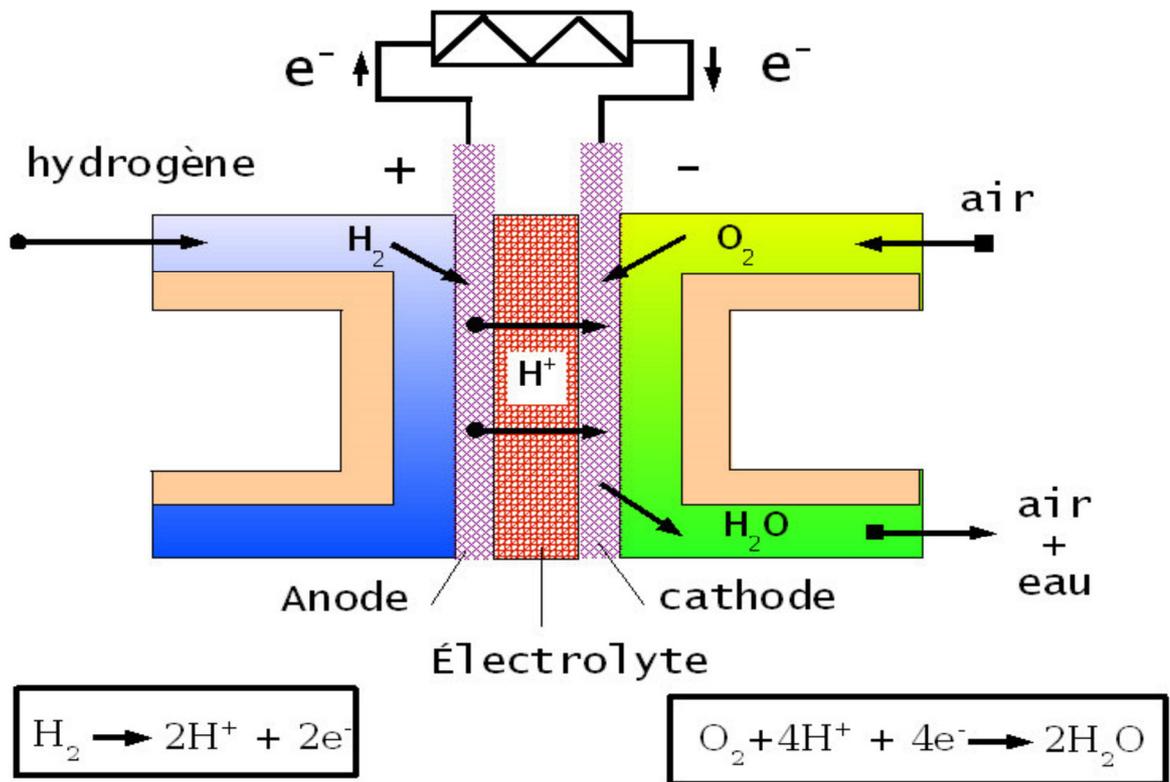


Figure I.6. Principe de la pile à combustible

Les piles à combustible actuelles possèdent un compartiment d'hydrocarbure et une prise d'air pour pomper de l'oxygène vers un second compartiment. Ces deux compartiments sont séparés par un électrolyte ou une membrane qui laisse passer les ions hydronium [20]. Les électrons créés lors des réactions électrochimiques d'oxydo-réduction passent par un circuit électrique extérieur et alimentent une réaction sur l'autre électrode, ce qui produit l'électricité pouvant alimenter par exemple un moteur. La pile à combustible recombine l'hydrogène (qui alimente l'anode, combustible) et l'oxygène de l'air (qui alimente la cathode, comburant) en eau, le sous produit de l'énergie produite en électricité par la pile à combustible est de l'eau extra pure (figure I.6).

Chaque type de pile a sa structure géométrique propre, cependant les composants principaux restent les mêmes. Le cœur de la pile est constitué des électrodes, de l'électrolyte ou de la membrane, des backings (revêtements de diffusion) et des plaques bipolaires. L'agencement exact de ces composants entre eux ainsi que la nature des constituants dépendent du type de pile. Leur rôle reste cependant le même. Les deux réactions d'oxydoréduction se font dans la zone dite de contact triple (figure I.7). Dans cette zone se trouvent l'électrolyte ou la membrane, le catalyseur, les électrodes et l'arrivée des réactifs gazeux.

Les électrodes sont le siège des réactions électrochimiques : une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode. Ces réactions ont normalement une cinétique très lente, qui dépend de l'état de surface des électrodes et de la facilité avec laquelle les réactions se réalisent.



À la cathode, ces protons se combinent électrochimiquement avec l'oxygène pour former de l'eau selon la réaction : $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

La réaction bilan est la suivante : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ [20]

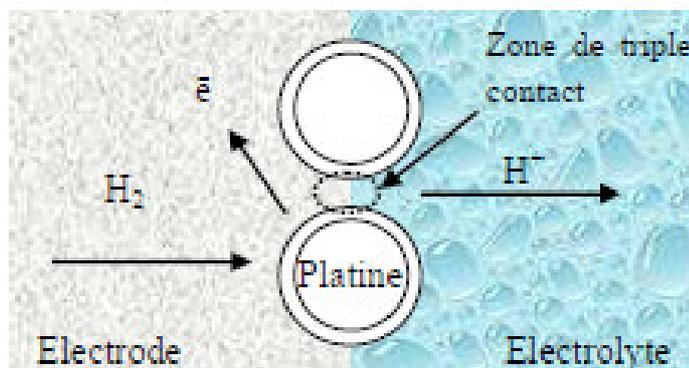


Figure I. 7 : Représentation schématique de la zone de triple contact [21]

Pour que l'hydrogène ou tout autre carburant s'oxyde, un catalyseur est nécessaire pour faciliter les échanges électroniques (étape lente). Il est spécifique à la réaction et à la température de la pile. Pour les piles à basse et moyenne température, on utilise des métaux précieux : platine, rhodium, ruthénium ou palladium. Les métaux précieux sont répartis sur des électrodes en charbon actif de très grande surface spécifique. En ce qui concerne les piles à haute température, on peut utiliser des métaux moins chers que dans le cas précédent, tel que le fer, le nickel et le cobalt.

Les électrolytes utilisés varient en fonction du type de pile, KOH pour les AFC (Alkaline Fuel Cell), une membrane échangeuse de protons pour les PEMFC (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell) ou les DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), l'acide phosphorique pour les PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell). Ces électrolytes permettent le transit des espèces ioniques et déterminent aussi la température de fonctionnement de la pile.

Les plaques bipolaires sont accolées aux supports de l'anode et de la cathode. Leurs rôles consistent à canaliser les gaz venant de l'extérieur, à collecter le courant et à gérer les flux d'eau. Généralement en graphite, ces plaques doivent être conductrices du courant, permettre une diffusion homogène des gaz jusqu'aux électrodes, résistantes aux agressions du milieu (acide ou basique) et être imperméables aux solvants. Ces plaques sont formées de canaux gravés pour permettre le passage des réactifs. Il ne faut pas oublier aussi les réservoirs et pompes pour le carburant et l'eau, le compresseur pour l'air, l'humidificateur, les échangeurs de chaleur pour refroidir la pile et l'onduleur pour transformer le courant continu en sortie de pile.

I.3.2. Différents types de piles à combustibles:

Il existe différents types de piles qui se différencient généralement par la nature de leur électrolyte [22-24]. Une exception dans cette classification est la pile de type DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) qui est en fait une PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), mais utilisant comme carburant du méthanol qui est directement envoyé à l'anode. Une autre caractéristique utilisée pour classer les piles est leur température de fonctionnement. On distingue en effet les piles basses températures PEMFC, DMFC, AFC (alcaline Fuel Cell), FAFC (Formic Acid Fuel Cell), DBFC (Direct Borohydrate Fuel Cell) et PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) et les piles hautes températures SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) et MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) qui fonctionnent entre 600 et 1000 °C [25-28].

Tableau I. 2 : Différents types de piles à combustibles [26]

Type de pile	Nom	Ion mis en œuvre	Température de fonctionnement	Gaz/liquide à l'anode	Oxygène à la cathode	Domaine d'application	Niveau de développement
AFC	Pile à combustible alcaline	OH ⁻	65-90° C	Dihydrogène	Dioxygène	Portable, transport	Utilisé
DBFC	Pile à combustible à hydrure de bore direct	OH ⁻	20à80° C	NaBH ₄ en solution	Dioxygène	Développement	Portable
PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons	H ⁺	60-100° C	Dihydrogène	Dioxygène	Automobile, portable, cogénération, maritime	Prototype et commercial
DMFC	Pile à combustible à méthane direct	H ⁺	90-120° C	Méthanol	Dioxygène	Portable, transport stationnaire	Commercial
PAFC	Pile à combustible acide phosphorique	H ⁺	200° C	Dihydrogène	Dioxygène	cogénération, transport stationnaire	Développement
MCFC	Pile à combustible à carbonates fondus	CO ₃ ⁻²	650° C	Dihydrogène, méthane, gaz de synthèse	Dioxygène	cogénération, production centralisée d'électricité, maritime	commercial
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide	O ⁻²	800-1050° C	Dihydrogène	Dioxygène	Stationnaire	Prototype
FAFC	Pile à combustible à acide formique	H ⁺	90-120° C	Acide formique (Acide méthanoïque)	Dioxygène	Développement	portable

I.3.3. Les différents combustibles : [2]

Si le comburant est toujours de l'air, contenant presque 21 % de dioxygène, le combustible change d'une pile à une autre. Il peut être de l'hydrogène, du gaz naturel, du gaz de ville, du biogaz, du méthanol, de l'éthanol, de l'eau...

L'hydrogène se combine avec l'oxygène pour produire de l'eau et de l'énergie électrique grâce à un processus électrochimique. Donc, l'hydrogène est l'un des éléments essentiels dans une pile à combustible. L'idéal serait de l'utiliser directement, mais malheureusement, on ne le trouve pas à l'état natif. Il faut donc l'extraire d'autres sources de combustibles comme le méthanol, les produits pétroliers, l'ammoniac, la gazéification des déchets.

I.4. Les pile à combustibles à membranes échangeuses d'anions PCMEA

La technologie de pile à combustible de combustible a été reconnue en tant que source d'énergie propre prometteuse dans le futur des systèmes d'énergie, qui avait subi des développements révolutionnaires dans les dernières décennies [29-31]. Parmi les différents types de systèmes de pile à combustible de combustible, la pile à combustible de membrane d'échange de proton (PCMEP) est la plus développée [32.33]. Toutefois, il subsiste beaucoup de limitations réduisant leur généralisation et qui sont difficile à surmonter. Parmi ces limitations, la dépendance du catalyseur qui est un métal noble est la plus critique. Comme nous savons, la membrane Nafion est un acide fort en nature, qui permet seulement aux métaux nobles d'être employés comme catalyseur compatible, de ce fait l'augmentation du coût empêche leur autre application. Pour résoudre ce problème, les piles à combustible à membranes échangeuses d'anions PCMEA a commencé récemment à attirer l'attention, dont les membranes peuvent être utilisées avec quelques métaux non-nobles ayant une activité cinétique élevée pour l'oxydation de carburant et la réduction de l'oxygène dans un environnement alcalin [34.35].

Les membranes échangeuses d'anions MEAs jouent un rôle important dans le développement de la PCMEA. La conductivité élevée des hydroxydes, la bonne stabilité et la force mécanique des membranes échangeuses d'anions sont essentielles pour assurer une opération durable de la PCMEA. Plusieurs MEAs ont été développées [36-41].

Cependant, les membranes échangeuses d'anions synthétisées jusque là souffrent habituellement d'une faible force mécanique étant humidifiée après incorporation des emplacements anioniques par chlorométhylation et quaternization.

Si le degré de quaternization est élevé, en dépit de la conductivité élevée, le polymère obtenu présente des propriétés mécaniques pauvres et devient ainsi instable lors d'une longue opération de pile à combustible. Pour éviter le dilemme entre la conductivité ionique et la stabilité mécanique, deux méthodes sont principalement appliquées comprenant la réticulation, et l'utilisation de support poreux par mise au point d'une membrane composite.

La membrane poreuse de PTFE a été adoptée en tant que matériel de support en raison de sa haute résistance mécanique et thermique ainsi que sa stabilité chimique et dimensionnelle, sans oublier son faible coût et la possibilité d'obtention de films fins.

Sata et al [42] ont rapporté que quand le polymère membranaire est réticulé avec du divinylbenzène et subit une amination dans la solution de diamine, on obtient des membranes avec une résistance électrique élevée et une basse teneur en eau. Ceci a été attribué à la double réticulation de la matrice de polymère avec du divinylbenzène et la diamine. La diamine et le polymère halométhylé ont réagi immédiatement lors du mélange et une réticulation rapide s'est produite.

Dans ce travail, une membrane échangeuses d'anions élaborée par chlorométhylation et quaternisation suivie d'une réticulation. Ainsi nous allons procéder en deux étapes :

- (i) Introduction des groupements chlorométhyles comme substituants pour les noyaux aromatiques. Ceci est réalisé par une réaction du type Friedel-Crafts.
- (ii) Quaternisation par exposition à la triméthylamine, suivie d'une réticulation par traitement avec une diamine ici c'est l'hexaméthylène diamine.

I.5. Choix de polymère de base :

Les propriétés des membranes échangeuses d'ions dépendent essentiellement de deux paramètres à savoir le polymère de base et le type et la concentration des groupes de

charges fixes. Ces derniers déterminent la permselectivité et la résistance électrique de la membrane tandis que le matériau de base détermine la stabilité mécanique, chimique et thermique de la membrane.

Dans ce travail deux polymères ont été utilisés en tant que matrice ; le styrène-butadiène rubber SBR et Le copolymère tribloc styrène-butadiène-styrène (SBS), tous les deux connues pour leurs propriétés physico-chimiques

Le caoutchouc synthétique dénommé SBR (de l'anglais styrene butadiene rubber), est un copolymère de styrène et but-1,3-diène, appelé au moment de sa découverte en Allemagne caoutchouc BuNa-S , le SBR est produit en qualité deux fois plus importante que le caoutchouc naturel [43] . Il existe une gamme très large de SBR préparé avec des proportions différentes de butadiène et de styrène, dans des conditions de polymérisation différentes, plus la quantité de styrène est élevée, plus les propriétés thermoplastique sont marquées à l'état brut. Certains copolymères thermoplastiques, renfermant jusqu'à 85 % de styrène résistent bien à l'oxygène et aux agents chimiques. Le copolymère contenant 76 % de butadiène et 23,5 % de styrène résiste beaucoup mieux aux craquelures par flexions répétées .Sa résistance à l'abrasion et également accrue, mais son coefficient d'échauffement est supérieure à celui du caoutchouc naturel et il a une moins bonne tenue aux agents atmosphériques.

Leur principale domaine d'utilisation est le pneumatique [44] ou ils sont généralement employés en mélange avec le caoutchouc naturelle et le caoutchouc de polybutadiène, ils servent aussi à la fabrication d'articles en caoutchouc : semelles, articles de sports, tuyaux, joints, colles [45] .

Deux sortes de procédés industrialisés de fabrication de SBR sont rencontrées :

*Procédés de copolymérisation en émulsion par voie radicalaire :

Les SBR sont obtenus par copolymérisation en émulsion à chaud (50°C), l'amorçage étant provoqué par décomposition thermique de persulfate de potassium $K_2S_2O_8$, ou à froid (5°C), l'amorçage étant provoqué par système redox, composé de sels de fer et d'hydroperoxyde de paramenthanes , ce dernier étant le plus utilisé et permet d'obtenir de

meilleurs produits. Ainsi les SBR sont classés suivants le type de copolymérisation (à chaud ou à froid) ainsi que leurs taux de styrène [46] .

*Procédés de copolymérisation en solution par voie anionique :

La technique en solution présente l'intérêt d'une grande flexibilité ,car il permet la fabrication soit du SBR , soit du polybutadiène en utilisant des promoteurs de polymérisation à base de lithium [47,48] . Toutefois les SBR en provenance des procédés en solution sont plus difficiles à mettre en œuvre que les polymères en provenance de ceux en émulsion, ce qui rend plus difficile leur utilisation pour pneumatiques.

Le copolymère tribloc styrène-butadiène-styrène (SBS) est un thermoplastique de la famille des élastomères développé par SHELL en 1965 sous l'appellation Cariflex TR. Le SBS est obtenu par copolymérisation de séquences rigides de polystyrène reliées par des séquences souples de polybutadiène ou plus rarement de polyisoprène. Les doubles liaisons des segments polybutadiène ou polyisoprène sont chimiquement fragiles, c'est pourquoi le SBS est sensible aux oxydants (ozone, chaleur et UV). La compatibilité de la phase polybutadiène avec la phase polystyrène dont la température de transition vitreuse est peu élevée rend les SBS particulièrement sensibles à l'élévation de la température. Le SBS présente de nombreux avantages comme son coût, une large plage de dureté, une haute flexibilité et élasticité, de bonnes propriétés électriques et quelques grades répondent à la norme FDA. Cependant, ce matériau possède une résistance limitée au vieillissement UV et ozone ainsi qu'à la chaleur. Ses applications sont nombreuses comme l'industrie, sport et loisirs, automobile, bâtiment et médical.

Le SBS se retrouve principalement dans le bâtiment, l'emballage, l'alimentaire, le médical, les sports et loisirs et l'industrie.

Le SBS peut se mettre en forme par des techniques de transformation classiques des thermoplastiques comme l'injection, le thermoformage ou l'extrusion. Il peut subir une coloration et une irradiation. Le SBS présente de bonnes propriétés mécaniques et une plage moyenne de température d'utilisation. Cependant, il possède une mauvaise résistance aux UV.

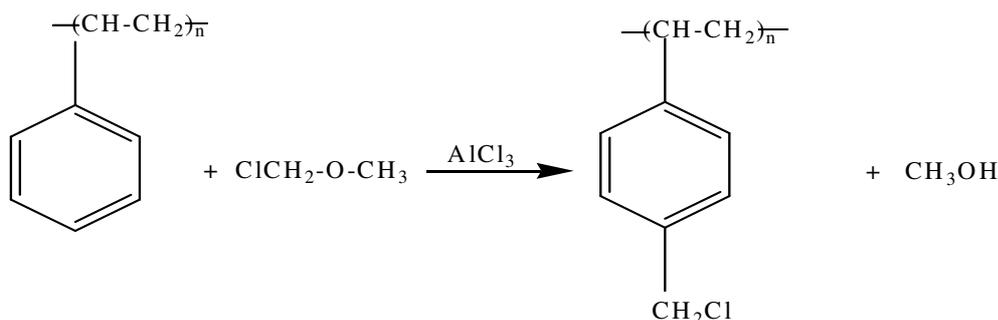
I.6. Méthodes de chlorométhylation :

La réaction de chlorométhylation, est une réaction de substitution électrophile, qui consiste à greffer des groupements chlorométhyles (-CH₂Cl) sur les noyaux aromatiques des chaînes du polymère. Son importance dans la chimie de synthèse réside dans la polyvalence du groupe chlorométhyle qui peut être converti en une large gamme de groupement fonctionnel [49.50] .

La littérature a indiqué que la chlorométhylation est efficace sur la plupart des composés aromatiques, mais délicate dans le cas des composés phénoliques ou aminés car elle donne souvent des polymères [51]. Il existe plusieurs méthodes de chlorométhylation, le but de chaque méthode est d'obtenir un taux de chlorméthylation maximal, en produisant le moins possible de réticulation secondaire.

I.6.1.Chlorométhylation avec le chlorométhylméthylether (CMME)

Cette méthode de chlorométhylation est la plus rependue .elle a été initialement introduit par Mc. Burney et utilise le chlorométhylméthylether(CMME) en présence d'un catalyseur du type acide de Lewis tel que AlCl₃[52] .



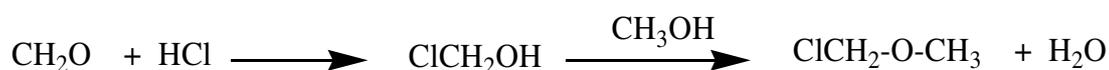
Une teneur élevée en catalyseur, un temps de réactions prolongées et une température élevée sont les conditions qui donnent un taux de chlorométhylation important, mais qui favorisent aussi la réaction secondaire de réticulation [53] .

I.6.2. Chlorométhylation par production du CCME in situ

Ces méthodes ont pour but de réduire les dangers des vapeurs du CMME ($T_{eb} = 58^{\circ}\text{C}$).

a/ méthode à base de formaldéhyde [54]

Le CMME peut être synthétisé à partir d'un mélange de formaldéhyde et de méthanol, en solution aqueuse saturée en acide chlorhydrique.

**b/ Chlorométhylation à base de méthylal**

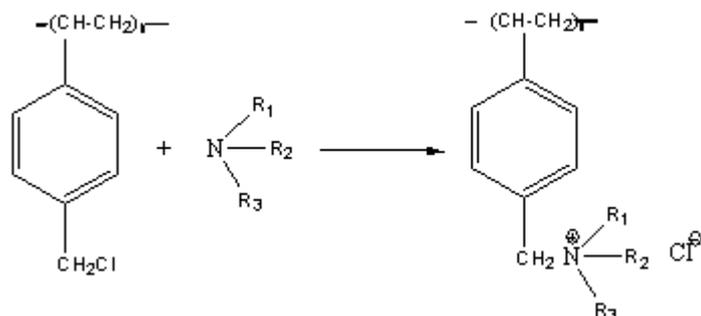
Le diméthoxyméthane (méthylal) constitue l'un des réactifs les plus utilisés pour la chlorométhylation des substances aromatiques, en présence de chlorure de thionyle (SOCl_2) et de tétra chlorure d'étain comme catalyseur.

**c/ méthode à base de chlorure de méthoxyacétyle**

Le chlorure de méthoxyacétyle (MAC) a été initialement utilisé par Mc.Killop[52], pour la chlorométhylation d'un certain nombre de composés aromatiques ayant un bas poids moléculaire, en présence de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) et dans des solvants comme le nitrométhane et le disulfure de carbone.

I.7. La quaternisation :

En principe, le schéma réactionnel est simple et se fait selon la réaction de Menshutkin , et donne des résines échangeuses d'anions . Mais, dans certains cas, le sel d'ammonium quaternaire peut se réarranger en d'autres espèces chimiques.



Les sels d'ammonium quaternaires supportés par le polystyrène sont souvent utilisés comme catalyseurs du transfert de phase dans la synthèse organique [55], tel que la substitution nucléophile, l'oxydation, et la réduction.

II.1. INTRODUCTION :

Notre étude concerne donc l'élaboration de membranes échangeuses d'anions applicables pour les piles à combustibles, en utilisant deux matrices polymériques le SBR (styrène-butadiène rubber) et le SBS modifiés par chlorométhylation suivie d'une quaternisation, et afin de rendre la membrane plus stable et de réduire son gonflement on va procéder ensuite à la réticulation du polymère quaternisé. Dans tout ce qui suit le polymère chlorométhylé SBR ou SBS sera noté SBRC et SBSC respectivement, et après quaternisation on le nommera SBRCQ et SBSCQ respectivement. Pour les membranes réticulées issues de ces deux polymères on utilisera la notation SBRCQ_{rét} et SBSCQ_{rét}.

En ce qui concerne la chlorométhylation nous avons utilisé le mélange paraformaldéhyde/triméthylchlorosilane et tétrachlorure d'étain SnCl₄ autant que catalyseur, selon les travaux réalisés par Avram et al. [56,57]. Nous avons utilisé le rapport molaire unité structurale du polymère/Me₃SiCl/(CH₂O)_n, c'est-à-dire : [St]/[TMCS]/[PF]= 1:3:3, qui d'après les travaux de Mehdi [58] donne un taux de chlorométhylation appréciable.

La quaternisation de ces deux polymères déjà chlorométhylés sera faite par exposition à la triéthylamine. Dans une dernière étape et afin de consolider la membrane nous l'avons réticulé par réaction avec une diamine (l'héxaméthylènediamine).

II.2. Produits utilisés :

Les produits chimiques que nous avons utilisés durant notre étude n'ont subi aucune purification préalable et sont énumérés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés

Produit	Formule chimique	Origine	Caractéristique
Poly(styrène-co-butadiène)	$[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_x$ $[-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2-]_y$ $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_z$	Aldrich chemical company	30% Styrène d=0.94
Chloroforme	CHCl_3	Panreac	Pureté 99.0% d=1.476-1.486
Parformaldéhyde	$(\text{CH}_2\text{O})_n$	Aldrich chemical company	d=0.880 Pureté =95%
Chlorure de triméthylsilane	$\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi}$	Merck	Pureté =99% d=0.859-0.861
Tétrahydrofurane THF	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Panreac Quimica	Pureté =99.5% d=0.888-0.891
Tétrachlorure d'étain	SnCl_4	Acros organics	Pureté =99% d=2.232
Héxaméthylènediamine (Hexane-1,6-diamine)	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$	Aldrich chemical company	Pureté =98% d =0.84

II.3. Mode opératoire :

II.3.1. La chlorométhylation :

La réaction de chlorométhylation des composés aromatique nécessite un agent de chlorométhylation et un acide de Lewis comme catalyseur. Le SBR chlorométhylé (SBRC) est préparé à partir du copolymère SBR on utilisant un mélange de paraformaldéhyde/chlorure de triméthylsilane comme agent de chlorométhylation et du tétrachlorure d'étain comme catalyseur .Le mode opératoire utilisé est le suivant :

Dans un ballon de 50 ml (1g) du copolymère SBR contenant 45% en styrène est solubilisé dans 17 ml du chloroforme sous agitation à température ambiante pendant 2h. On ajoute ensuite les quantités de triméthylchlorosilane et de paraformaldéhyde tout en continuant l'agitation. Après 24h de la réaction (la dissolution totale de paraformaldéhyde) on ajoute le tétrachlorure d'étain après 3h de la réaction. Le SBRC a été obtenu simplement en précipitant le contenu dans le méthanol pour enlever l'excès de l'acide et de

paraformaldéhyde dans le produit. Le précipité blanc obtenue est ensuite séché à l'air libre pendant 24heures.

II.3.2. La quaternisation :

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant, on dissous le SBRC dans 20ml de THF. On ajoute au mélange réactionnel de la TEA et tout est chauffé à 80°C pendant 8h00. le produit de réaction est mis a séché dans une boîte de pétri pendant 24h00.

II.3.3. La réticulation :

Toujours dans un montage à reflux le SBRCQ est solubilisé dans 20ml de THF ensuite la quantité nécessaire de l'héxaméthylènediamine (HMDA) est ajoutée tout en continuant l'agitation. On laisse la réaction à température ambiante pendant 2h.00. on obtient à la fin le SBRCQ_{ré}.

Remarque : nous avons d'abord utilisé le SBR contenant (45% en masse de styrène) et vue que la membrane après réticulation est restée toujours soluble nous avons utilisé le SBS contenant (30% en masse de styrène), en supposant que la tacticité du second favoriserait la chlorométhylation avec un meilleur taux pour permettre ensuite à la fois la quaternisation et la réticulation.

Dans une deuxième voie de synthèse, nous avons procédé d'abords à la réticulation ensuite la quaternisation et ça selon le procédé suivant :

Le SBSC est dissous dans 20ml de THF sous agitation, après la dissolution totale on ajoute la quantité de l'HMDA et on laisse la réaction pendant 4h.00 à température égale à 65°C. Puis, on abaisse la température à 30°C et on ajoute la quantité de TEA et on laisse la réaction pendant 1h.00. On verse ensuite le contenu dans une boîte à pétri et fait sécher ce film à l'air libre.

Nous avons aussi tenté une troisième voie de synthèse basée sur les travaux de Sata et al qui ont préparé des membranes échangeuses d'anions, à partir de membranes de copolymère avec différents taux de réticulation à base de chlorométhylstyrene et le

Divinylbenzène et qui ont été mises à réagir avec le 4-vinylpyridine et puis la triméthylamine.

Nous avons donc dans cette partie utilisé seulement le SBR sous des conditions de chlorométhylation poussée en employant un chauffage jusqu'à 40°C et un rapport $US/Me_3SiCl/(CH_2O)_n = 1/3/3$, pour provoquer la réaction annexe à la chlorométhylation qui est la réticulation via des ponts méthylènes, au bout de dix minutes on obtient un gel qu'on étale sur une boîte à pétri et qu'on laisse sécher à l'air libre afin d'évaporer le solvant. Après séchage on laisse les membranes obtenues séjourner dans des solutions de THF contenant 30% de TEA pendant 48h00 et on les laisse sécher encore une fois à l'air libre.

II.4. Caractérisation des membranes :

Le SBR chlorométhylé, quaternisé et réticulé a été caractérisé par les méthodes suivantes :

II.4.1. Testes de solubilités :

Les propriétés de solubilité du SBR et le SBS ainsi que le produit chlorométhylé SBRC, SBSC et le quaternisé SBRCQ, SBSCQ et le réticulé SBRCQ_{rét} sont testés dans différents solvants polaires et non-polaires.

II.4.2. Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie Infra-rouge est une spectroscopie moléculaire vibrationnelle. Basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques d'identifier les fonctions chimiques présentes.

La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Le SBR, le SBRC (SBR chlorométhylé), SBRCQ (SBR chlorométhylé quaternisé) et le SBRCQ_{rét} (SBR chlorométhylé quaternisé réticulé) ainsi que le SBS, SBSC (SBS chlorométhylé), SBSCQ (SBS chlorométhylé quaternisé) et le SBSCQ_{rét} ont été analysés.

par spectroscopie FTIR sous forme de film homogène sur un appareil de type PARAGAN 1000PC.

II.4.3. Stabilité oxydative :

Il est essentiel que les membranes échangeuses d'ions aient une bonne stabilité oxydante dans l'environnement de fonctionnement dur des piles à combustible.

Pendant un cycle typique d'opération de pile à combustible, les molécules d'oxygène diffusent à travers la membrane et sont partiellement réduites à l'anode de la pile à combustible, provoquant ainsi la formation des radicaux HO et HO₂ qui peuvent induire la dégradation du matériau membranaire.

Par conséquent, Le réactif de Fenton a été adopté pour simuler l'environnement pratique d'opération des piles à combustible. La variation du poids dans le réactif de Fenton une pièce de membrane (3cm/3cm) placée dans le réactif de Fenton (4ppm FeSO₄ dans 3% H₂O₂) à 80°C sous agitation. L'échantillon sera pesé dans des intervalles réguliers de temps.

II.4.4. La rétention d'eau :

La teneur en eau (taux de gonflement) est également une caractéristique importante pour les membranes échangeuses d'ions. Le gonflement de la membrane échangeuse d'ions dépend des caractéristiques de la membrane (nature du film de base, la nature des sites échangeurs ainsi que leurs concentrations, la nature des contre-ions, le degré de réticulation et l'homogénéité de la membrane) et aussi de la composition de la solution en contact avec elle.

La membrane est trempée dans l'eau désionisée à 30°C pendant 48h00, est pesée immédiatement puis, après cela la membrane sera séchée à 60°C. La teneur en eau est exprimée en masse d'eau par gramme de membrane sèche et elle est calculée comme suit :

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_w}{m_s} 100 \quad (\text{II.1})$$

II.4.5. La capacité d'échange ionique :

La capacité d'échange d'une MEI représente le nombre de milliéquivalents d'un ion donné échangé par gramme de l'échangeur sec sous forme acide pour un échangeur cationique et sous forme basique pour un échangeur anionique. Sa détermination requiert un conditionnement de la membrane dans un milieu contenant des contre-ions de nature donnée. Ces contre-ions sont alors échangés contre des contre-ions de nature différente, les ions relargués de la membrane sont ensuite dosés.

Généralement, la membrane échangeuse d'anions est conditionnée sous forme basique, elle est plongée ensuite dans une solution de KOH 1 M, une fois l'équilibre d'échange établi entre l'ion Cl^- et OH^- , on dose la quantité de base échangée avec l'ion hydroxyde par un titrage acido-basique.

La capacité d'échange ionique (CEI) a été estimée par la méthode classique de titrage en retour. La membrane sèche de SBRQ_{ret} est trempée dans 100mL de la solution 0.1M de HCl pendant 48 h pour subir un procédé d'échange ionique.

La solution avec la membrane sera titrée avec une solution de KOH de 0.1M. Les valeurs du CEI (meq g⁻¹) seront calculés à partir de l'équation suivante :

$$\text{C.E.I (méqg)} = \frac{M_{\text{OHCl}} - M_{e \text{HCl}}}{m_d} \quad (\text{II.2})$$

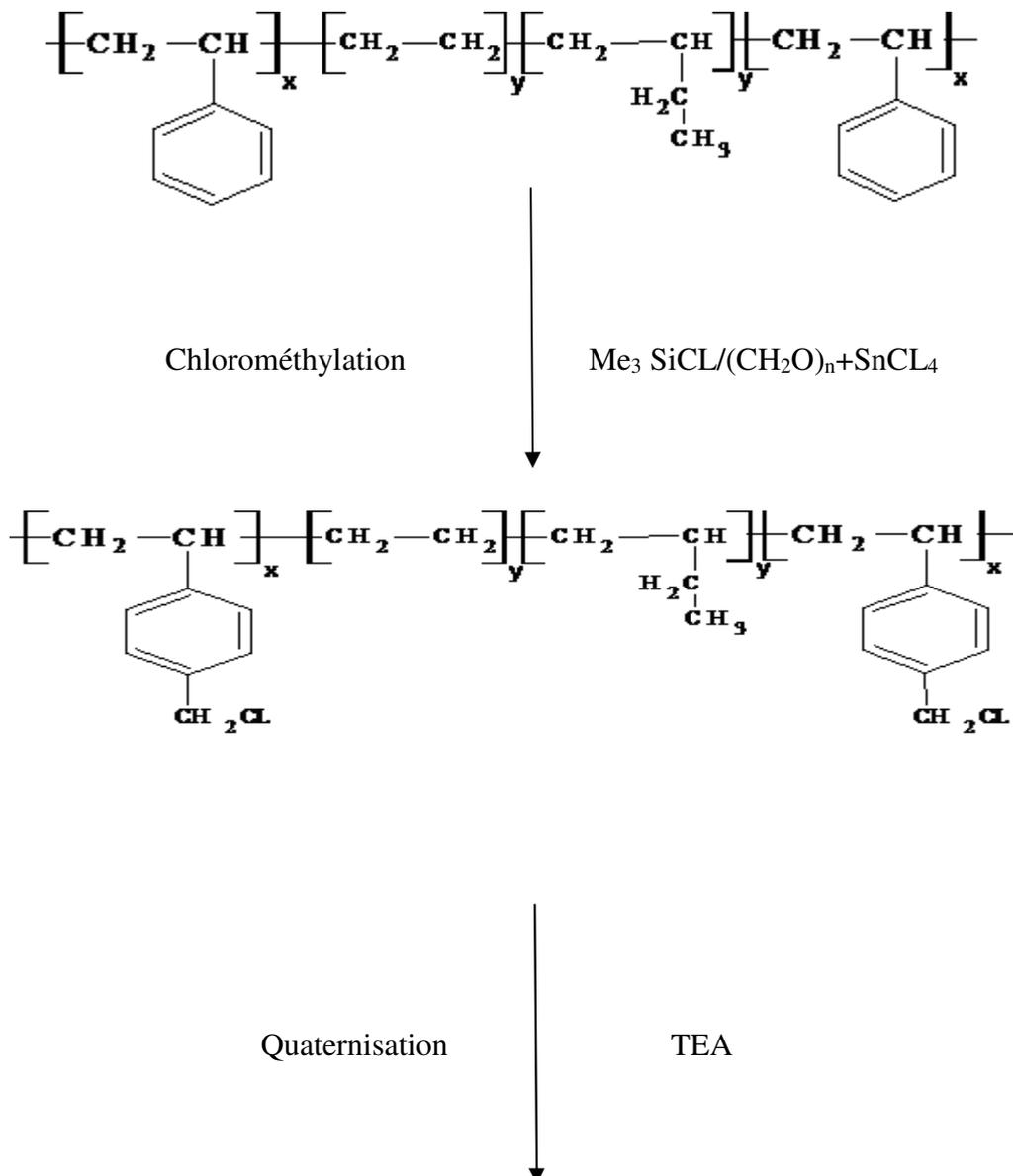
Avec :

M_{OHCl} : Milliéquivalents de HCl avant titrage.

$M_{e \text{HCl}}$: Milliéquivalents de HCl après titrage.

M_d : masse de membrane sèche.

Ce chapitre se rapporte à la caractérisation des produits obtenus au cours des différentes étapes de synthèse de la membrane échangeuse d'anions. Tel qu'il a été précisé précédemment, nous avons eu recours, dans notre travail, à trois voies de synthèse pour l'élaboration d'une membrane échangeuse d'anions à base de SBR et du SBS. Dans un premier lieu nous avons procédé à une chlorométhylation suivie d'une quaternisation et une réticulation en utilisant une diamine, appliquée à ces deux polymères. Dans un second essai nous avons utilisé la chlorométhylation suivie de la réticulation par la diamine et ensuite une quaternisation. Enfin, dans le troisième essai nous avons procédé à la réticulation du SBR par chlorométhylation poussée suivie d'une quaternisation. Les schémas III.1, III.2 représentent ces trois méthodes.



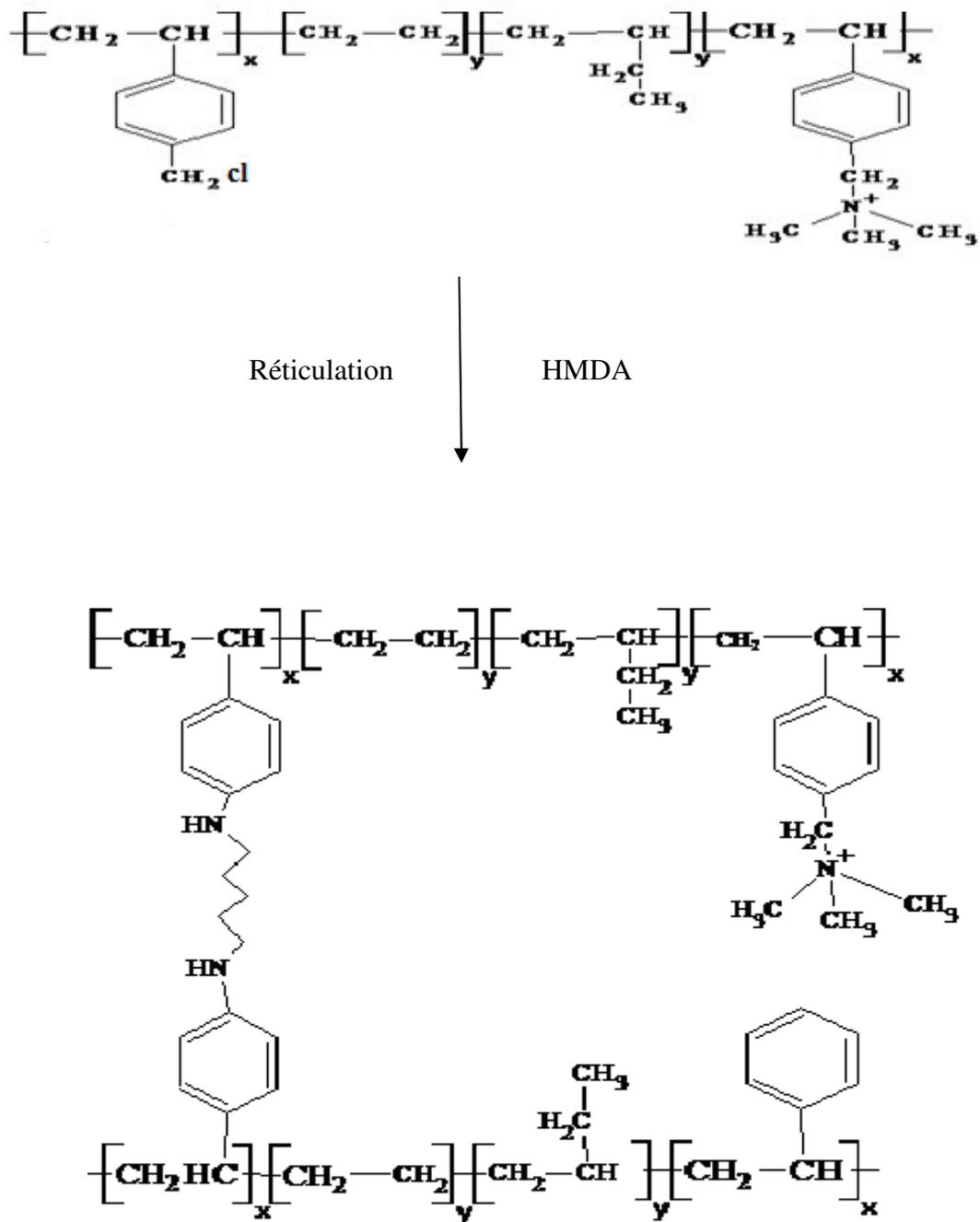


Figure III.1 : réaction de la chlorométhylation ,quaternisation et de la réticulation de SBR selon le premier procédé de synthèse.

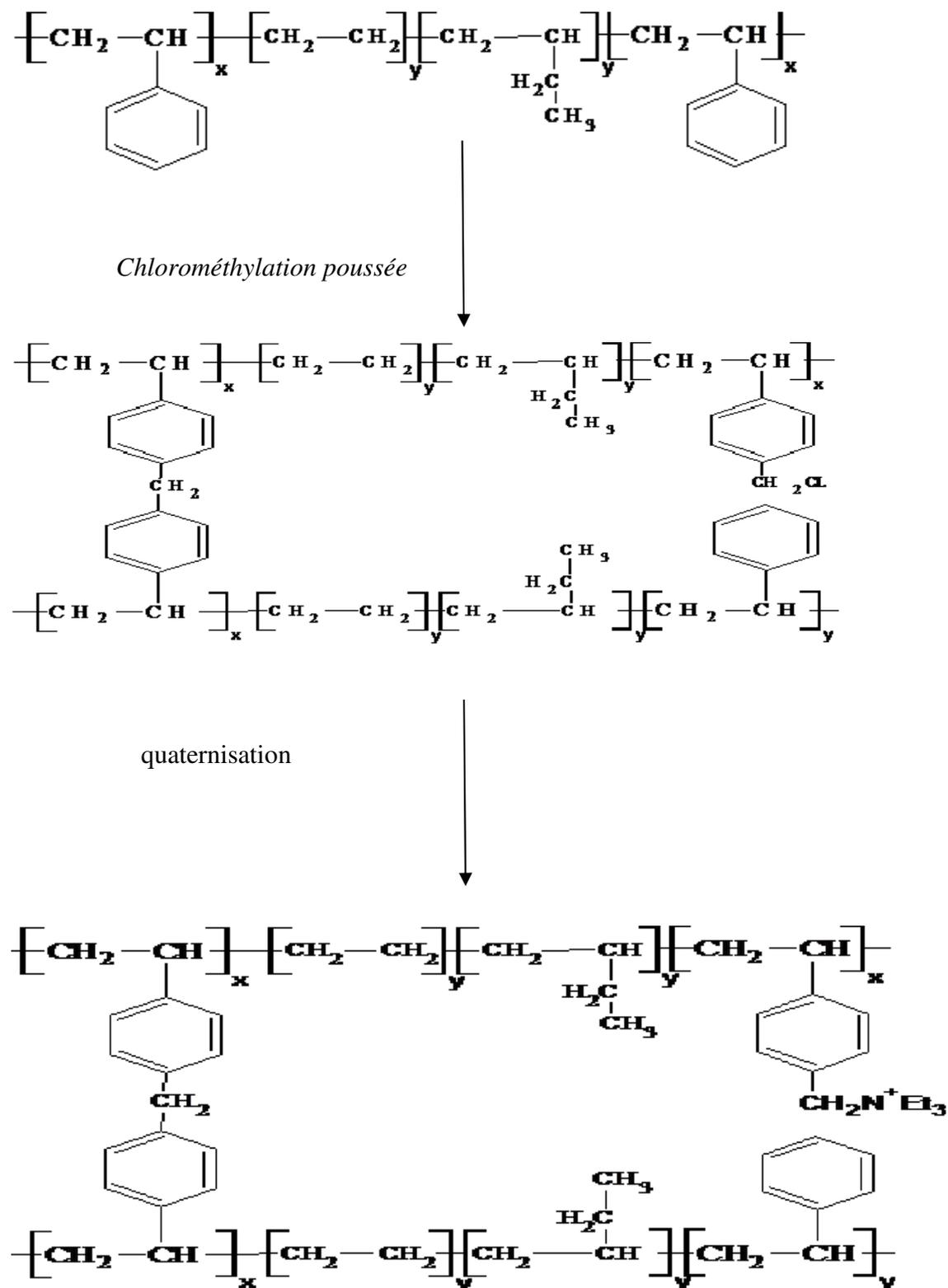


Figure III.2 : réaction de la chlorométhylation et de la quaternisation de SBR selon le troisième procédé de synthèse.

Le groupement styrène subit une réaction de chlorométhylation pour introduire des groupes CH_2Cl , suivie d'une quaternisation par exposition à la triéthylamine TEA pour obtenir des groupements fonctionnels de type $\text{CH}_2\text{N}^+ \text{ET}_3$. A ce stade, une membrane échangeuse d'anions est obtenue. L'originalité de ce travail réside dans l'ajout d'une étape chimique visant à réticulé la membrane au moyen d'une diamine, l'hexaméthylènediamine HMDA. Dans le but d'avoir une membrane échangeuse d'anions insoluble. Dès lors des paramètres tels que le temps d'amination et la concentration de la diamine doivent être optimisés.

III.1. CARACTÉRISATIONS DES MEMBRANES RÉSULTANTES

Nous avons caractérisé les membranes préparées par des tests de solubilités, par spectroscopie infrarouge, nous avons aussi estimé leurs capacités d'échanges d'anions, et leurs taux de gonflement.

III.1.1. Tests de solubilités

Les propriétés de solubilité du SBR et du SBS ainsi que les produits chlorométhylés SBRC, SBSC, et les produits chlorométhylés, quaternisés SBRCQ, SBSCQ puis réticulés $\text{SBRCQ}_{\text{rét}}$, $\text{SBSCQ}_{\text{rét}}$ sont résumées sur le tableau III.1, III.2, III. 3.

Tableau III.1: Les propriétés de solubilité du SBR, SBRC, SBRCQ, $\text{SBRCQ}_{\text{rét}}$:

	Toluène	THF	DMF	Méthanol	CHCl_3	Eau
SBR	+	+	-	-	+	-
SBRC	+	+	-	-	+	-
SBRCQ	+	+	-	-	+	-
$\text{SBRCQ}_{\text{rét}}$	<i>gonflement</i>	<i>gonflement</i>	-	-	<i>Gonflement</i>	-

Tableau III.2: Les propriétés de solubilité du *SBS*, *SBSC*, *SBSCQ*, *SBSCQ_{ré}* :

	Toluène	THF	DMF	Méthanol	CHCl ₃	Eau
<i>SBS</i>	+	+	-	-	+	-
<i>SBSC</i>	+	+	-	-	+	-
<i>SBSCQ</i>	+	+	-	-	+	-
<i>SBSCQ_{ré}</i>	-	-	-	-	-	-

Tableau III.3 : les propriétés de solubilité de la membrane échangeuse d'anions élaborées par le troisième procédé à partir du *SBR*

	Toluène	THF	DMF	Méthanol	CHCl ₃	Eau
<i>SBR</i>	+	+	-	-	+	-
<i>SBR_{ré}</i>	-	-	-	-	-	-
<i>SBR_{ré}Q</i>	<i>gonflement</i>	<i>gonflement</i>	-	-	<i>gonflement</i>	<i>gonflement</i>

- + : soluble
- - : insoluble

III.1.2. Spectroscopie infrarouge :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

III .1.2.1 Le spectre FTIR de SBR dans le chloroforme :

Le spectre FTIR du SBR sous forme d'un film représenté dans la figure (III.3) , regroupe les différentes bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du SBR qui sont rassemblées dans le tableau (III.4) .

Tableau III.4: Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du SBR

Bandes caractéristiques (cm⁻¹)	Attribution
2967,34 - 2891,30 - 2846,49	Elongation des C-C des groupements méthylènes -CH ₂
1703,32 - 1715,37	déformations des groupements C-H aromatiques
1601,17 - 1640,93	Vibration des groupements C=C des alcènes non aromatiques
1442,07-1492,16	Pics caractéristiques du noyau aromatique
912,66 - 968,49	Déformation des groupements C-H des alcènes substitués
767,36 - 669,64 - 553,86	Vibration des groupements =C-H aromatiques

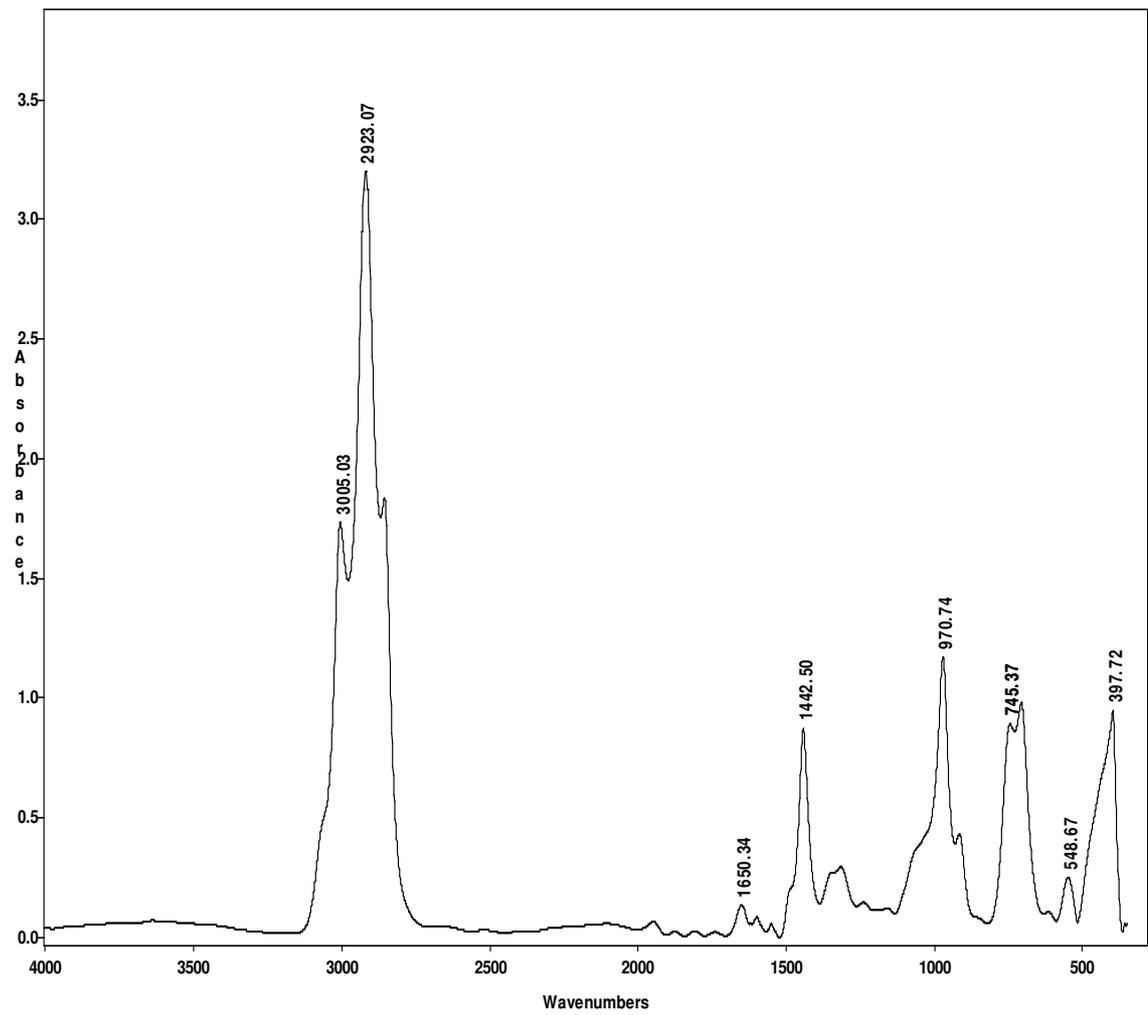
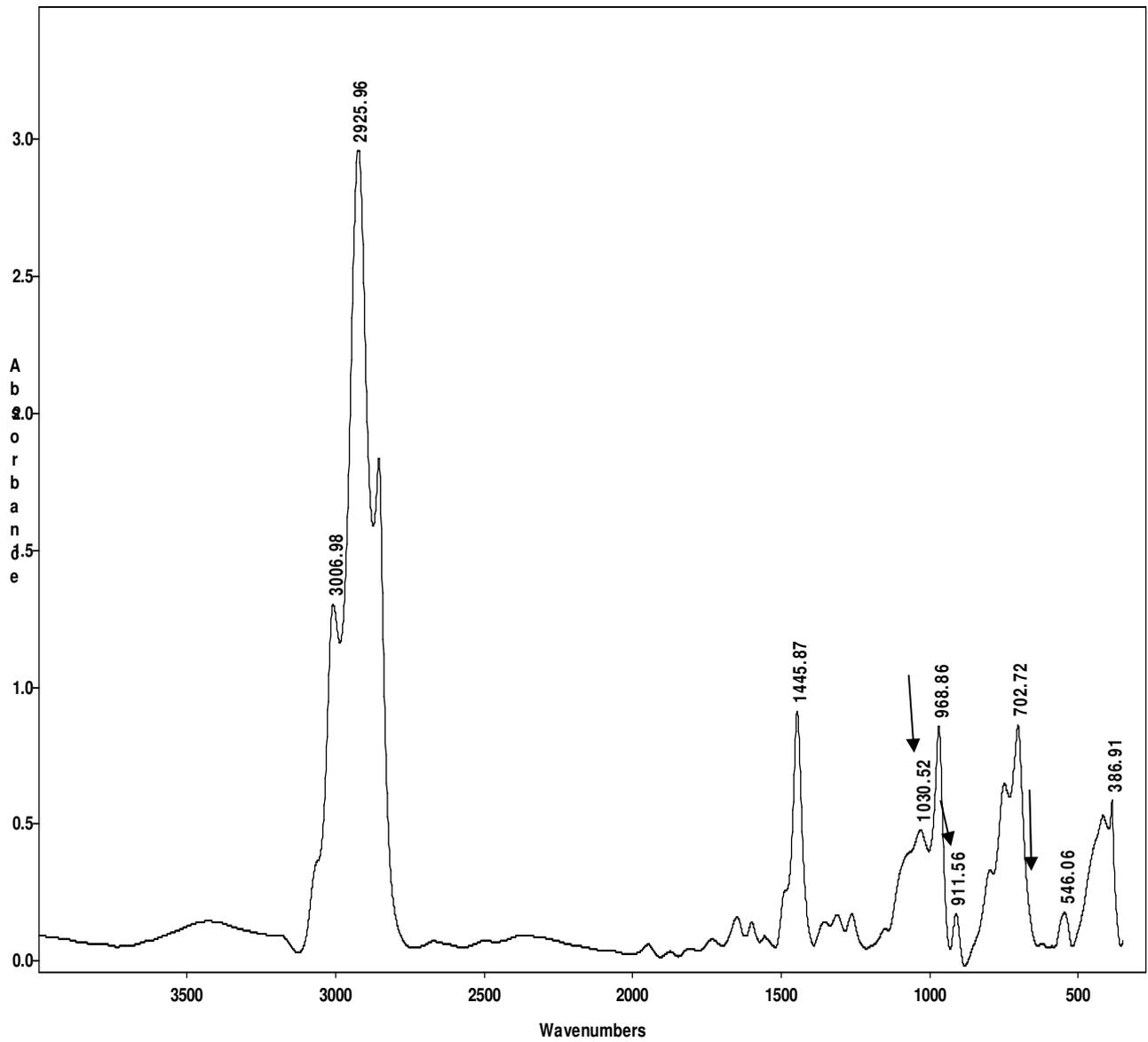


Figure III.3 : *Spectre infrarouge du SBR dans le chloroforme*

III .1.2.2 Le spectre FTIR de SBR chlorométhylé :

Figure III.4 : *Spectre infrarouge du SBR Chlorométhylé*

III .1.2. 3. Le spectre FTIR de SBR chlorométhylè quaternisé :

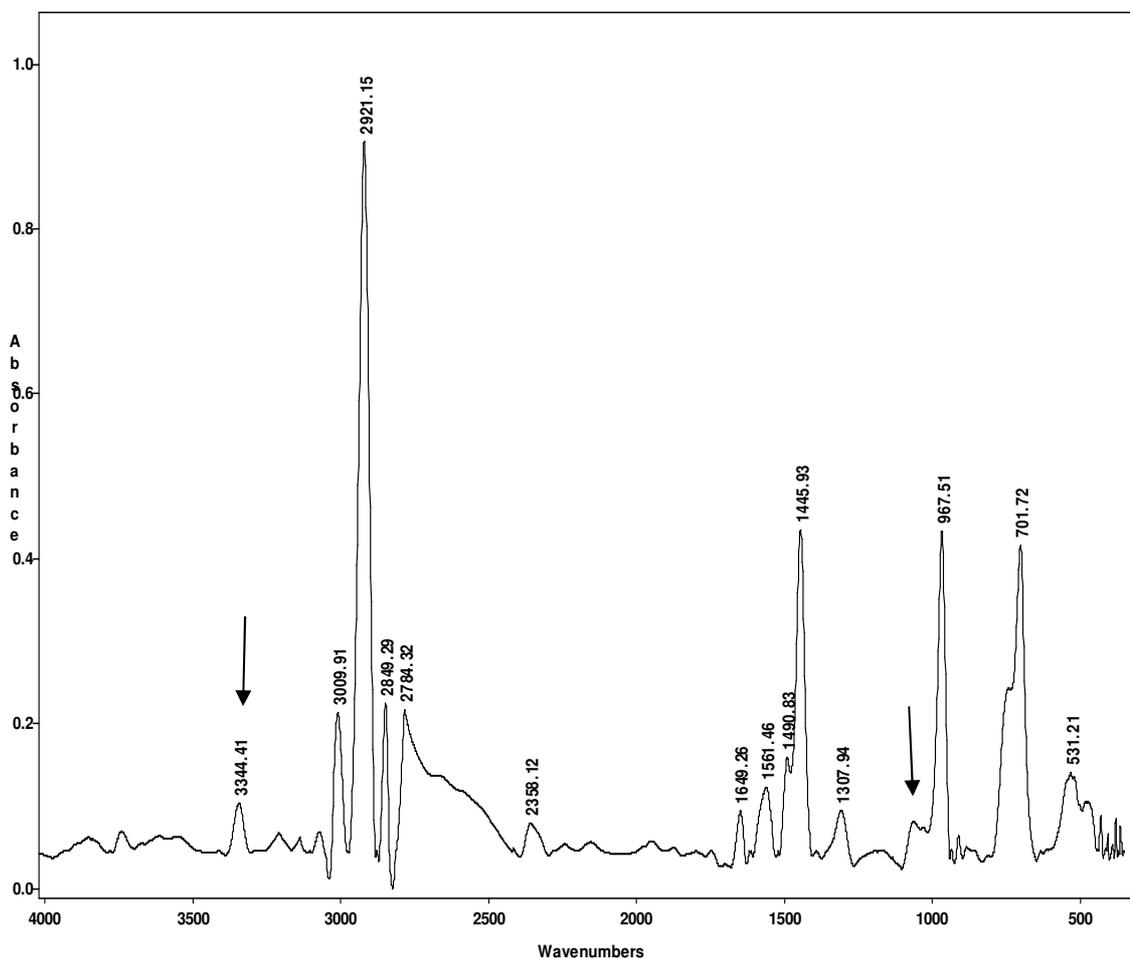


Figure III.5: *Spectre infrarouge du SBRCQ dans le chloroforme*

Les figures III.3, III.4, III.5 représentent les spectres FTIR du SBR, du SBRC et du SBRCQ. Les pics à 3005 cm^{-1} sont associées à la vibration s'élongation des groupes de CH= d'hydrocarbure aromatique. Les pics à 1442 cm^{-1} sont attribués à la vibration s'élongation et de déformation des groupements CH_2- des chaînes aliphatiques, respectivement. Les pics à 1378 et à 966 cm^{-1} sont la vibration de déformation des groupes de CH_3- des chaînes aliphatiques. Deux nouveaux pics apparaissent à 800 et à 1265 cm^{-1} dans le spectre du SBRC sont attribuées - aux groupes de CH_2Cl . Deux pics caractéristiques à 1118 et à 3344 cm^{-1} dans le spectre du SBRCQ, caractéristiques de la quaternisation.

III.1. 2 .4. Le spectre FTIR de SBS dans le chloroforme

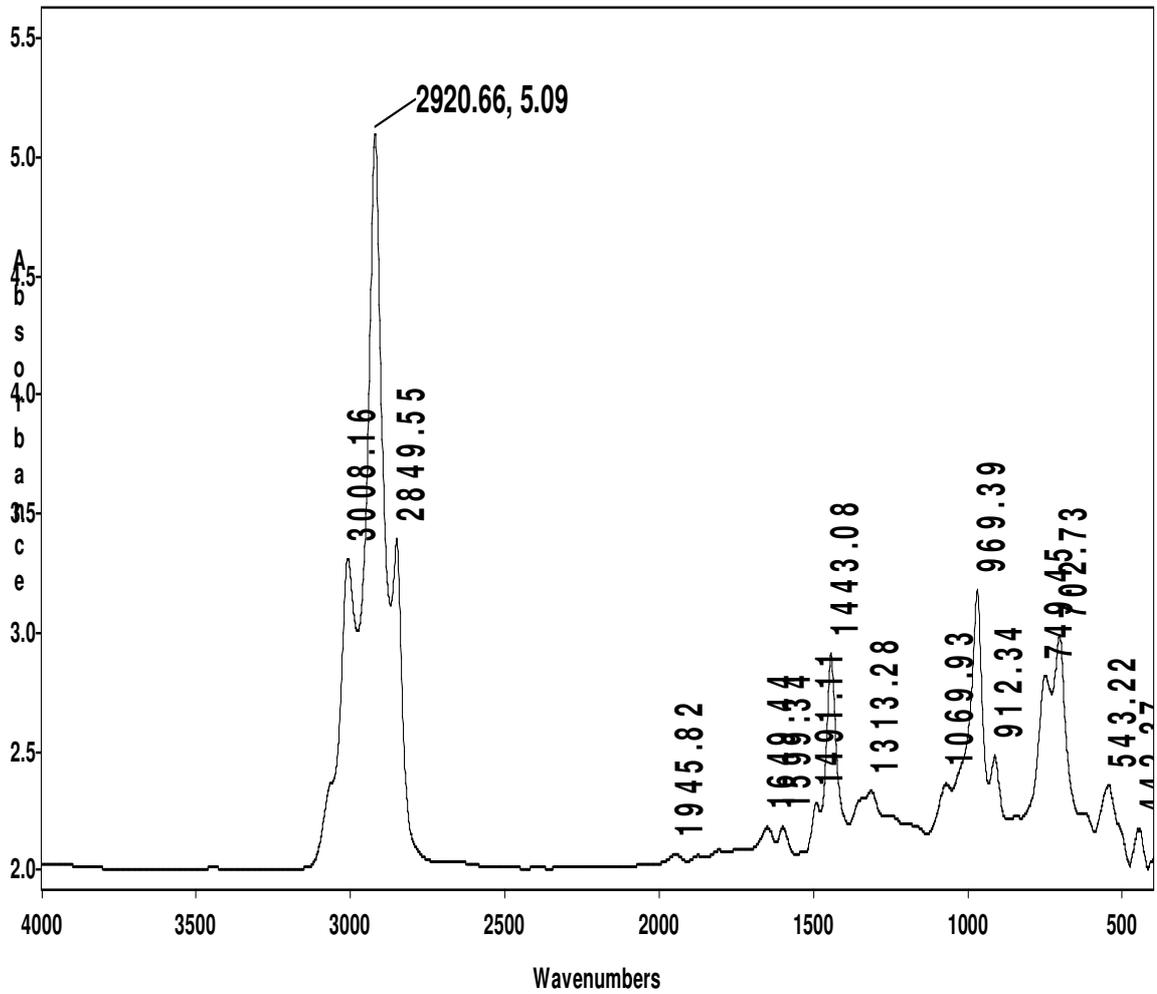


Figure III.6 : Spectre infrarouge du SBS dans le chloroforme

III.1. 2 .5. Le spectre FTIR de SBSC dans le chloroforme :

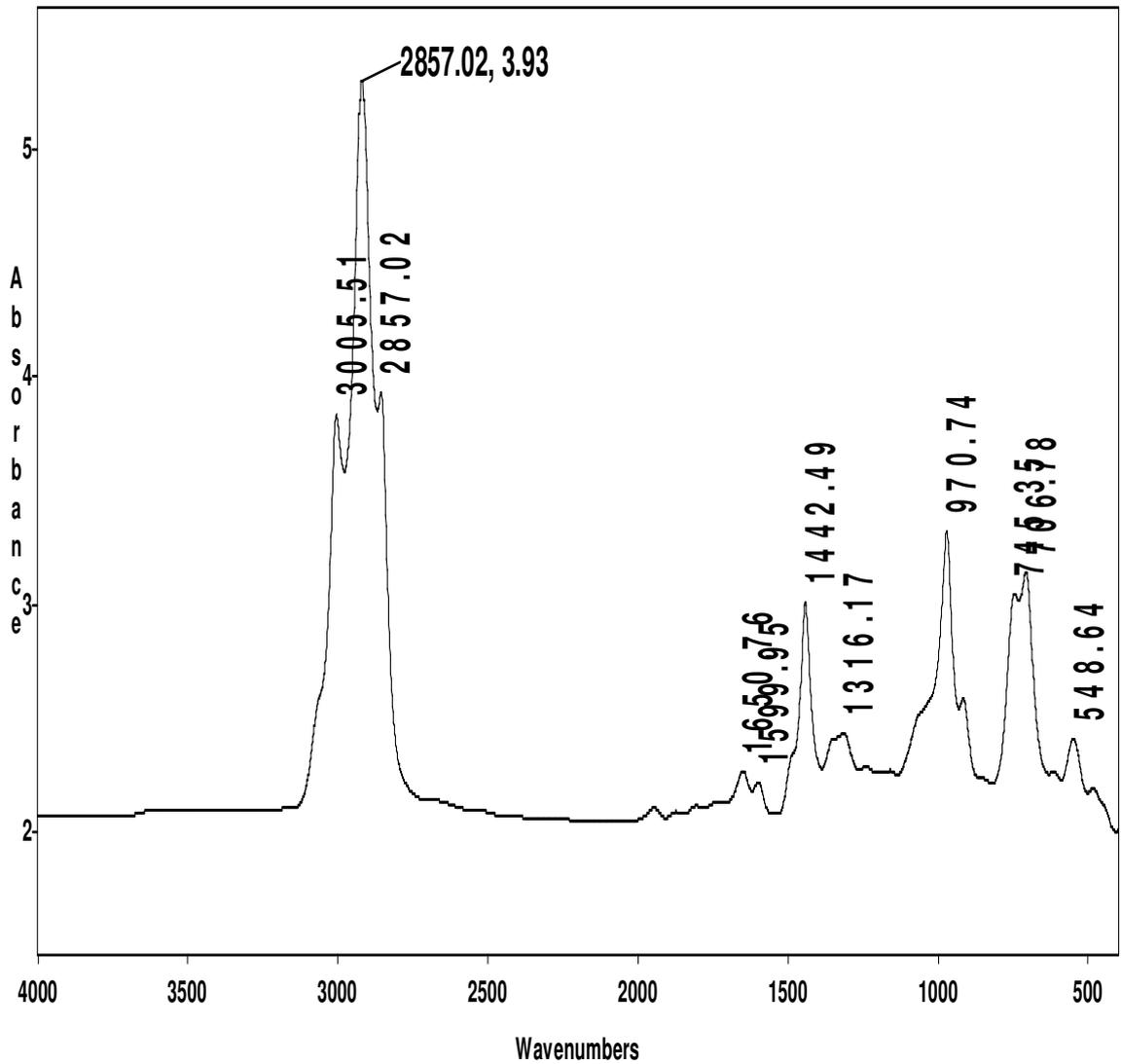


Figure III.7 : Spectre infrarouge du SBSC dans le Chloroforme

III.1. 2 .6. Le spectre FTIR de SBSCQ dans le chloroforme :

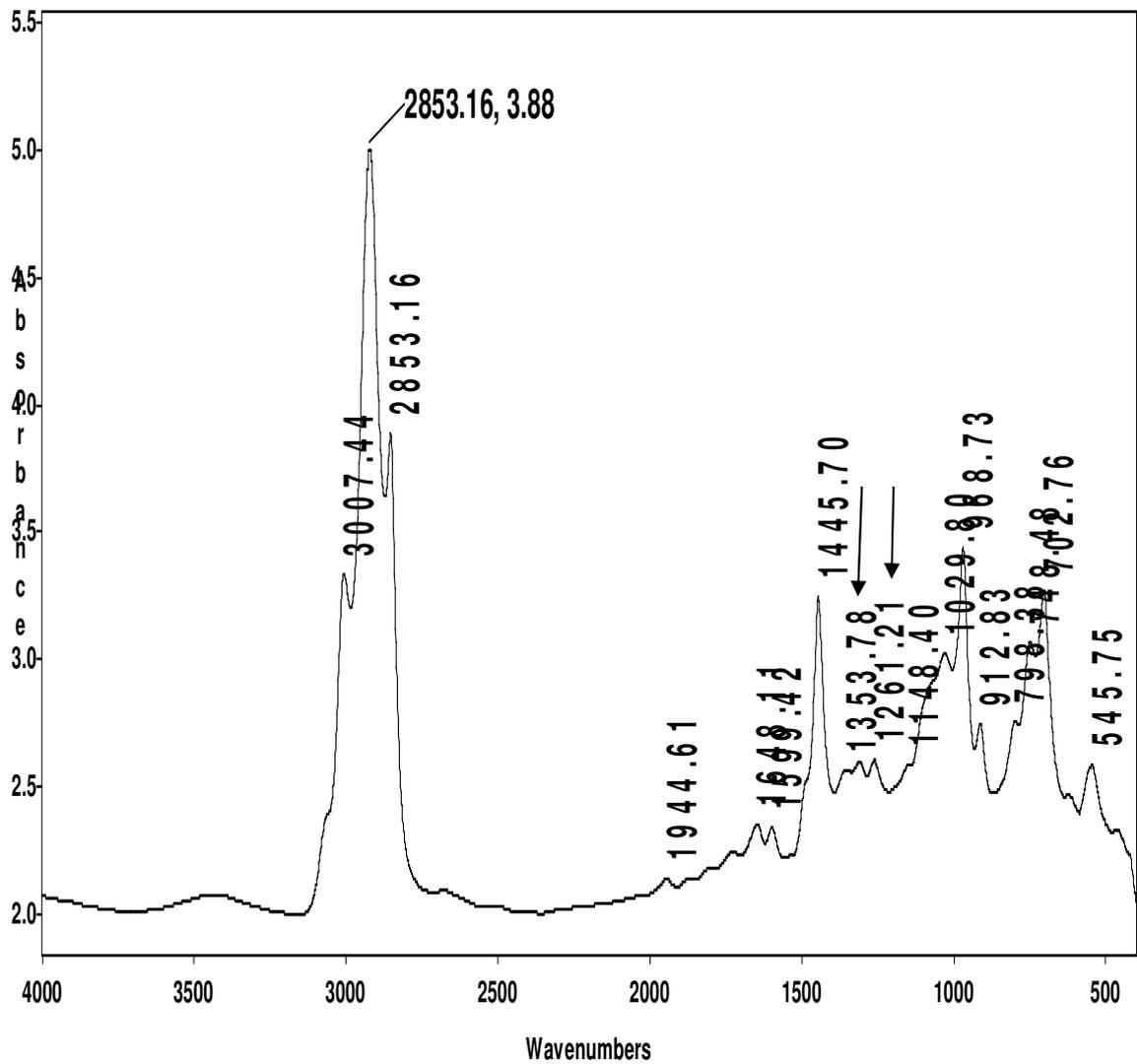


Figure III.8 : Spectre infrarouge du SBSCQ dans le chloroforme

La comparaison entre les spectres FTIR des échantillons de SBS (ou SBR), du SBSC (ou SBRC) et du SBSCQ (ou SBRCQ), confirme la chlorométhylation et la quaternisation. Les conclusions suivantes ont été tirées des spectres obtenus.

Le spectre IR de SBS montre un pic autour de 1650 cm^{-1} a été attribué aux liaisons C=C du noyau aromatique. Le pic entre 1491 et 1443 cm^{-1} a été attribué aux vibrations de déformation qui est due à la présence des liaisons CH aromatiques. Le pic entre 2853.16 cm^{-1} et 2923 cm^{-1} est due à la vibration d'étirement des liaisons CH aromatiques. Et le pic autour de 1313 cm^{-1} à 912 cm^{-1} a été assigné aux déformations hors plan des CH aromatiques.

En raison de la réaction de chlorométhylation, les bandes d'IR de la vibration de déformation des CH aromatiques, sont décalées à une fréquence inférieure de 1445 cm^{-1} . Ceci confirme que la réaction s'est produite sur le noyau aromatique. Le pic à 1261 cm^{-1} prouve la présence du groupe de CH_2Cl du à la chlorométhylation.

En raison de la réaction de quaternisation, des bandes IR pour l'amine tertiaire ne peuvent pas être vues dans le spectre. Le pic autour de 1353 cm^{-1} a été assigné à la vibration d'étirement de la liaison C-N.

En raison du quaternisation un petit pic intense à 3439 cm^{-1} est apparu, qui est la limite d'absorption caractéristique des groupes d'ammonium quaternaire. De toutes ces évidences, il est clair que des réactions de chlorométhylation et de quaternisation sont réalisées avec succès. Toutefois la faible intensité de ces pics indique que le taux de chlorométhylation n'est pas important, ce qui a probablement empêché la quaternisation et surtout la réticulation de ce faire.

La difficulté d'obtention de composés insolubles à partir de ces deux polymères, nous a conduit à conclure que la réticulation par le HMDA n'a pas eu lieu, et pour cette raison nous avons eu recours à un troisième procédé de synthèse ou on employé le SBR seulement, dans ce procédé la réticulation a été faite par chlorométhylation poussée, et la quaternisation est obtenue par exposition de la membrane réticulé à la triéthylamine. Le film obtenu dans ce cas qui été assez épais ne nous a pas permis l'obtention d'un bon spectre infrarouge, néanmoins nous avons pu mettre en évidence l'échange ionique, en

laissant séjourner la membrane dans une solution de AgNO_3 , et après une durée de temps de 48 heures, un trouble blanc est apparu au fond du bécher caractéristique du précipité AgCl , ce qui signifie qu'un échange ionique a eu lieu.

Tableau III.5: Les fréquences (cm^{-1}) des bandes observées dans le spectre FTIR des polymères à base du styrène et du butadiène. [59]

SB-linéaire	SB-étoile	SB-aléatoire	Attributions et observations
540 573 sh	540 573 sh	540-575	-PS unités pour SB-lin l'épaulement est clairement mis en évidence par comparaison avec les autres copolymères
699	698	699	. Sortie du plan de flexion des groupes CH dans le cycle aromatique, tous les atomes de carbone d'oscillation de l'hydrogène en phase. Typique pour cycle aromatique monosubstitué. Fort et bien en évidence dans tous les copolymères.
727	728	699	Vibrations de flexion (remuant) des groupes CH dans les unités cis-PB.
748,755 -839 860 sh	748,755 - 842 -	759 - 821 840 860	Vibrations de déformation des groupes CH dans le cycle aromatique. La bande à 821 cm^{-1} apparaît seulement dans le copolymère statistique (VS-aléatoire). peut-être affectés aux groupes CH dans les unités cis-trans-PB et PB.
911	911	911	Sortie du plan (remuant) vibrations des groupes CH_2 près de la double liaison de la vinyle-PB unités. fort et mis en évidence dans tous les copolymères.
966	965	966	Sortie du plan (remuant) vibrations des groupes CH près de la double liaison en unités trans-PB.
994	992	993	Sortie du plan de flexion de-CH = groupes vinyle-PB unités.
1028	1027	1029	Unités PS et les vibrations d'étirement en unités cis-PB $\nu(\text{C-C})$.
1070	1068	1074	PS
1154 1181	1155 1181	1155 1181	PS PS
1238	1238	1236	Cis-PB.
1266 1311	1266 1312	Sh 1310	PS ou CH_2 torsion vibrations dans le cis-PB unités trans-PB ou. Vibrations de déformation des unités CH $\delta(=\text{CH})$.
1351	1351	1351	Vibrations de déformation (remuant) des groupes CH_2 dans trans et cis-PB-PB unités.

1403	1403	-	Vibrations de déformation en cis-PB unités δ (= CH).
1419 sh	1419 sh	1419	Vibrations de déformation δ (CH ₂ =) dans les unités vinyle-PB.
1451, (1437 sh) 1492	1451, 1437 sh 1492	1450,1437 1493	Fort et mis en évidence dans tous les polymères, doit être attribué aux vibrations de déformation des groupes CH ₂ en cis-PB et PB-unités trans. La bande à 1451 cm ⁻¹ pourrait également être attribué au vinyle-PB δ (CH) dans CH ₂ = CH. les bandes 1451 cm ⁻¹ et 1493 cm ⁻¹ peuvent être attribuées aux vibrations d'étirement des atomes de carbone dans le cycle aromatique.
1583	1582	1582	. Assigné à des vibrations d'étirement des atomes de carbone dans le cycle aromatique .Bien en évidence dans tous les copolymères
1601	1601	1602	. Assigné à des vibrations d'étirement des atomes de carbone dans le cycle aromatique .Bien en évidence dans tous les copolymères
1639	1639	1638	Vibrations étirées ν (C = C) dans le groupe vinyle-PB.
1650	1651	1650 sh	Vibrations étirées ν (C = C) dans le groupe cis-PB.
1666 sh	1666 w	1666	Bien en évidence en particulier dans la norme SB-aléatoire. peut être attribuées Pour la vibration étirement ν (C = C) dans -pb cis ou trans-PB unités.
-	-	1702	Apparaît uniquement pour SB-aléatoire
1941	1941	1940	Unités PS
2848	2848	2848	Vibrations d'étirement symétrique des groupes CH ₂ dans PB-unités ν (CH ₂).
2920	2917	2918	Vibrations d'étirement symétrique des groupes CH ₂ dans PB-unités ν (CH ₂).
2978	2976	2977	vibrations symétrique d'élongation ν (CH ₂ =) dans les unités vinyle-PB.
3005 3024	3005 3024	3001 3025	Ces bandes sont attribuées aux vibrations d'étirement des groupes CH ₂ des unités et des groupes CH PB dans le cycle aromatique. En raison du chevauchement de ces bandes l'assignement est plus difficile.
3060	3060	3061	
3080	3079	3073	Étirement symétrique des vibrations ν (CH ₂ =) dans les unités vinyle-PB.
3104	3104	3102	

III.1.3 Stabilité oxydative :

Il est essentiel que les membranes échangeuses d'ions aient une bonne stabilité oxydante dans l'environnement de fonctionnement dur des piles à combustible.

La Figure III.9, illustre les pertes de poids des membranes en fonction du temps. Une première augmentation de poids peut être détectée approximativement à 2h30min C'est probablement que le gonflement des membranes a empêché la dégradation de membranes. au début.

À mesure que le temps augmente, le poids des membranes diminue graduellement. La perte de poids de la membrane de SBRCQ est plus moins de 50% à moins de 5 h, qui est quelque peu supérieure aux membranes rapporté pour des piles à combustible.

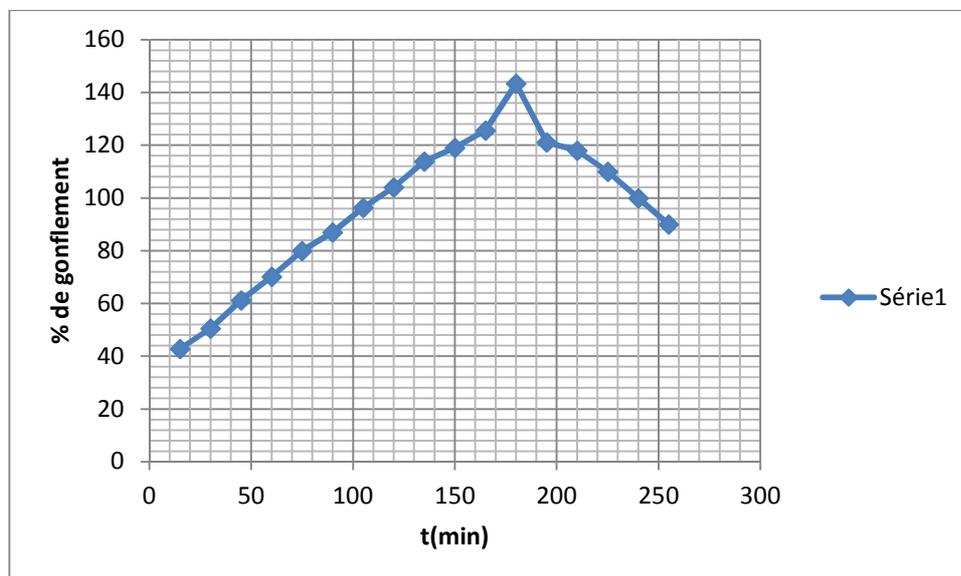


Figure III.9 : le taux de gonflement de la membrane réticulée dans le réactif de Fenton

III.1. 4 La rétention d'eau :

La teneur en eau (taux de gonflement) est également une caractéristique importante pour les membranes échangeuses d'ions. Le gonflement de la membrane échangeuse d'ions dépend des caractéristiques de la membrane (nature du film de base, la nature des sites échangeurs ainsi que leurs concentrations, la nature des contre-ions, le degré de réticulation et l'homogénéité de la membrane) et aussi de la composition de la solution en contact avec elle.

La teneur en eau est exprimée en masse d'eau par gramme de membrane sèche et elle est calculée comme suit :

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_w}{m_s} 100 \quad (\text{III.1})$$

Avec m_w et m_s sont respectivement la masse de la membrane dans l'eau et la masse de la membrane sèche.

La rétention d'eau de la membrane SBR_{rétQ} est égale à 152, 143 % par rapport à celle du SBR pur qui est égale à (0.49%). Cette variation du pourcentage de sorption peut être attribuée à la nature du groupe fonctionnel que chaque polymère porte. Apparemment, SBR_{rétQ} est le polymère le plus polaire, alors que SBR est moins polaire.

Cette absorption d'eau indique que l'introduction du groupe d'ammonium quaternaire convertit le SBR hydrophobe en un polymère hydrophile.

III.1.5 La capacité d'échange ionique :

La capacité d'échange ionique CEI expérimentale a été calculée pour le SBR_{rétQ} par la méthode de titrage en retour tel qu'il a été expliqué précédemment. La CEI peut fournir des informations sur la densité du groupe fonctionnel ionisable dans la membrane. La CEI de la membrane dépend du nombre de canaux ioniques actuels dans la membrane, qui sont à leur tour responsable de la conductivité d'hydroxyle. La capacité d'échange ionique de la membrane préparée est égale à 0.207 méquiv. /g.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail de cette thèse a eu pour objet la synthèse et la caractérisation de nouvelles membranes échangeuses d'anions à base de SBR (styrène-butadiène-rubber) et de SBS (styrène-butadiène-styrène) en vue de leur application pour les piles à combustible.

Dans la partie bibliographique, nous avons décrit succinctement les différents types des membranes échangeuses d'ions et leurs caractérisation (capacité d'échange, résistance électrique, gonflement des membranes, Exclusion ionique et potentiel de Donnan et la perm sélectivité) ainsi que leurs application en particulier pour la pile à combustible .Ensuite on a bien défini les deux matrices polymériques le caoutchouc synthétique dénommé SBR et le copolymère tribloc styrène-butadiène-styrène et leurs propriétés et domaine d'applications à la fin de chapitre on a cité les méthodes de chlorométhylation et la quaternisation.

La réaction de chlorométhylation a été effectuée en utilisant le mélange $(\text{CH}_2\text{O})_n/\text{Me}_3\text{SiCl}$ comme agent de chlorométhylation et le SnCl_4 comme catalyseur.

La quaternisation des deux polymères chloromthylés a été effectuée par l'exposion à la triéthylamine.

La réticulation par l'HMDA des deux polymères(le SBR et le SBS) dans les deux premiers procédés n'a pas eu lieu alors que dans le troisième procédé a eu lieu (l'insolubilité dans différents solvants).L'utilisation du troisième procédé de synthèse impliquant une réticulation par chlorométhylation suivie d'une quaternisation semble donner de bonnes membranes.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a mis en évidence l'apparition des nouvelles bandes qui représentent le phénomène de chlorométhylation, de quaternisation et de réticulation.

La capacité d'échange ionique a été bonne(0,207) et proche de celle dans littérature mais on n'a pas réussi à avoir une bonne stabilité oxydative.

Les résultats montrent que la membrane est potentiellement utile pour l'application à pile à combustible échangeuse d'anions.

Ces résultats sont prometteurs. D'une part, les membranes élaborées peuvent être utilisées dans d'autres applications. D'autre part, l'approche utilisée peut être élargie à d'autres polymères et à d'autres réticulants.

Références bibliographiques

- [1] définition de l'UPAC (www.iupac.org).
- [2] Lobna Chaabane-Dammak 2007 Etude des propriétés physico-chimiques et de la microstructure des membranes échangeuses d'ions, modifiées ou non, en présence d'un solvant mixte eau-méthanol et à différentes températures (thèse de doctorat).
- [3] Y. Mizutani, Structure of ion-exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 49, 121 (1990).
- [4] H. Strathmann, Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, desalination, 264, 268–288 (2010).
- [5] T.W. Xu, Ion-exchange membranes: state of their development and perspective, *J. Membr. Sci.*, 263, 1-29 (2005).
- [6] R.D. Noble, S.A. Stern, Membrane separations technology: principles and applications, Elsevier science B.V. (1995).
- [7] E.A. Murphy, F.J. Paton, J. Ansell, Apparatus for the electrical treatment of colloidal dispersion US Patent 2, 331-494 (1943).
- [8] W.A. McRae, S.S. Alexander, Sulfonating reagent and its use in preparing cation-exchange membranes, US patent 2, 962, 454 (1960).
- [9] T. Sata, K. Kuzumoto, Y. Mizutani, Modification of anion-exchange membranes with polystyrene sulfonic acid, *Polym. J.*, 8, 225 (1976).
- [10] T. Sata, Modification of properties of ion-exchange membranes. IV. Change of transport Properties of ion exchange membranes by various polyelectrolytes, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 16, 1063 (1978).
- [11] T. Sata, Studies on ion-exchange membranes with permselectivity for specific ions in Electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 93, 117 (1994).
- [12] Boulehdid Hanae 2007-2008 Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE (thèse de doctorat)
- [13] B. Auclair, Proposition de normalisation de la capacité d'échange et de la conductivité, club français des membranes.
- [14] V. Voilleau, Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant - applications au lactosérum. Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1999).
- [15] V. Tourreuil. Contribution à l'étude de la diffusion d'un électrolyte fort à travers une membrane échangeuses d'ions. Application à la caractérisation de ces membranes. Thèse de l'université Paris XII-Val de Marne (1997).

- [16] S. Mokrani. Etudes théorique et expérimentale du transfert de matières à travers une membrane échangeuse d'ions. Application à la dialyse ionique croisée. Thèse de l'université Paris XII-Val de Marne (1999).
- [17] C. Gavach. Les utilisations des membranes échangeuses d'ions, Dossier d'actualisation CFE(Centre Français de l'Électricité). 34 (2000).
- [18] M. Ludvigsson. Materials for future power sources. Thèse de l'Universitatis Upsaliensis, Uppsala (2000).
- [19] D. E. Fenton, J.M. Parker and P.V. Wright. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 14, 589 (1973).
- [20] P. M. Urban, A. Funke, J. T. Muller, M. Himmen and A. Docter. Catalytic processes in solid polymer electrolyte fuel cell systems. *Applied catalysis*, 221, 459-470 (2001).
- [21] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Second edition, British Library Cataloguing in Publication Data, 2 (2003) 1-433.
- [22] A. Ayad, J. Bouet, J. F. Fauvarque, *Journal of Power Sciences*, 149 (2005) 66-71.
- [23] E. Agel, J. Bouet, J. F. Fauvarque, *Journal of Power Sources*, 101 (2001) 267-274.
- [24] S. M. Haile, *Acta materials*, 51 (2003) 5981-6000.
- [25] A. L. Dicks, *Journal of Power Sources*, 156 (2006) 128-141.
- [26] *Fuel Cell Handbook* (seventh edition), Department of Energy Office of Fossil Energy, (2004) 26507-0880.
- [27] V. A. Danilov, M. O. Tade, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010), 496-499.
- [28] S. Litster, G. McLean, *Journal of Power Sources*, 130 (2004) 61-76.
- [29] M. Unlii, J. Zhou, P.A. Kohl, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 1299.
- [30] R. Devanathan, *Energy Environ. Sci.* 1 (2008) 101.
- [31] A. Kirubakaran, S. Jain, R.K. Nema, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 2430.
- [32] J.R. Varcoe, R.C.T. Slade, *Fuel Cells* 5 (2005) 187e200.
- [33] L.J.M.J. Blomen, M.N. Mugerwa, *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, New York, 1993.
- [34] L.A. Adams, S.D. Poynton, C. Tamain, R.C.T. Slade, J.R. Varcoe, *ChemSusChem* 1 (2008) 79.
- [35] M. Kumar, S. Singh, V.K. Shahi, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 198.

- [36] J. Pan, S.F. Lu, Y. Li, A.B. Huang, L. Zhuang, J.T. Lu, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 312.
- [37] J. Fang, P.K. Shen, *J. Membr. Sci.* 285 (2006) 317.
- [38] Y. Xiong, Q.L. Liu, Q.H. Zeng, *J. Power Sources* 193 (2009) 541.
- [39] G.G. Wang, Y.M. Weng, J. Zhao, R.R. Chen, D. Xie, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 721.
- [40] L. Wu, T.W. Xu, D. Wu, X. Zheng, *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 577.
- [41] X.M. Yan, G.H. He, S. Gu, X.M. Wu, L.G. Du, H.Y. Zhang, *J. Membr. Sci.* 375
- [42] T. Sata, K. Teshima, T. Yamaguchi, Permselectivity between two anions in anion exchange membranes cross-linked with various diamines in electro dialysis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 34(1996) 1475–1482.
- [43] F. Cardarelli, *materials handbook*. 2000(london).
- [44] G. petittet, M.b., *Materiaux caoutchouteux*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2008: p. 46.
- [45] J.R.White, S.K.D., *Rubber Technologist's Handbook*. 2001. 01: p. 59-61.
- [46] C.Ringot, *tyre with a tread comprising an emulsion sbr having a high trans content*. 2012.
- [47] J.P.Marcier, E.M., *chimie des polymères*. presses polytechniques et universitaires romandes, 1996: p. 82.
- [48] J.R.White, S.K.D., *Rubber Technologist's Handbook*. 2001. 01: p. 59-61.
- [49] Eglington, M., *new studies in aromatic chloromethylation*. Durham these, 1992(5997).
- [50] A.Ravve, *priciples of polymer chemistry*. 2000. 7.
- [51] V.J.C.Lin, R.Y.M.H.e., *separation of liquid mixtures by using polymer membranes, I- Peration of binary organic mixtures through polythylenem*. *J.Membr.Sci*, 12(1987).
- [52] Q.T.Nguyen, K.N., *Extraction of organic contaminants in aqueous by pervaporation*. *J.Membr.Sci*, 1987. 30: p. 11-12.
- [53] C.H.Mckeever, R.C.F.e., *chloromethylation of aromatic compounds*. university of illinois: p. 64-70.
- [54] Tyagi, R., *organic reactions (mechanism with problems)*. 2005. india.
- [55] Li, J.J., *name reactions for carbocyclic ring formations*. 2010. 22.

- [56] E. Avram, polymers with pendant functional groups: VI. A comparative study on the chloromethylation of linear polystyrene with paraformaldehyde/ Me_3SiCl , Polym. Plast. Technol. Eng. **40**, (2001) 275-281.
- [57] Avram, E.; Butuc, E.; Luca, C.; Druta, I, polymers with pendant functional group;3-polysulfones containing viologen group, J Macromol Sci Pure Appl Chem A, 34 (1997) 1701-1714.
- [58] Mehdi Nadia (2005), modification chimique du polystyrène par la pyridine moyennant une voie homolytique (mémoire de magister).
- [59] S. B. Munteanua*, C. Vasile, spectral and thermal characterization of styrene butadiene copolymers with different architectures. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 7, 2005, p. 3135 – 3148.

Annexe 1

Verreries et autres

- Ballon de 50 ml
- Béchers
- Réfrigérant à reflux
- Bain marie
- Boite de pétrie
- Ampoule à décanter
- Fioles
- Erlenmeyer
- Entonnoir
- Papier filtres
- Pipettes
- Spatule
- Tube à essai
- Thermomètres
- Burette

Réactifs et solutions

- Ethanol($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)
- Eau distillée
- Hydroxyde de potassium(KOH)
- Toluène($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)
- N,N Diméthylformamide (DMF) ($(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$)
- Méthanol(CH_3OH)
- Phénophtaléine
- Acide chlorhydrique(HCl)

Annexe 2

Produits obtenus



Membrane SBR chlorométhylé quaternisé réticulé



Membrane SBS chlorométhylé quaternisé