

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعد دحلب - البليدة 1  
Université SAAD DAHLAB - Blida 1



Faculté des Sciences  
Département de Chimie

### Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de **Master**

En : Chimie Moléculaire

Option : Chimie Organique

Thème :

*Synthèse et caractérisation de membranes échangeuses d'ions à base de poly (styrène-b-butadiène-b-styrène) en vue de leur application dans les piles à combustibles*

Présenté par :

M. BENKADI Nesr-Eddine

Soutenu le : **04 novembre 2015**, devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> O. MOHAMMEDI	Professeur	USD Blida 1	Présidente
M. S. MOULAY	Professeur	USD Blida 1	Examineur
M <sup>me</sup> H. BENGUERGOURA	Maitre de conférences	USD Blida 1	Directrice de mémoire

Promotion 2014 - 2015

MA-540-93-1

# Remerciement

*En préambule à ce mémoire, je remercie ALLAH, le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Mes premiers remerciements vont à Mme H. BENGUERGOURA, Maître de conférences à l'université Blida 01, qui a dirigé ce travail. Son ouverture intellectuelle, sa disponibilité et sa passion pour les polymères m'ont permis de progresser et d'apprendre beaucoup en la côtoyant. J'espère que ce travail sera à la hauteur de ses espérances.*

*Mes sincères remerciements s'adressent à Mme O. MOHAMMEDI, professeur à l'université Blida 01, d'avoir accepté de présider le jury.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Mr. S. MOULAY, professeur à l'université Blida 01, qui a bien accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.*

*Et si un jour j'ai pu commencer cette merveilleuse expérience, c'est grâce à Mr. R. BELLAL, professeur à l'université Blida 01, que je remercie infiniment.*

*Je tiens aussi à remercier Mr. A. BOULAHOUACHE, Maître de conférences à l'université Blida 01 et chef de département de chimie, pour ses précieux conseils durant ces années de formation.*

*J'aimerais bien remercier l'ensemble de l'équipe du laboratoire de chimie de la faculté des sciences USD Blida 01 pour leur accueil bienveillant et leur conseils avisés, et cela malgré leur emploi du temps chargé.*

*Je réserve une pensée spéciale à tous les enseignants du Chimie Moléculaire qui ont su nous donner une formation didactique appréciable durant mon cursus, et à la promotion CM 2014/2015 pour la sagesse dont elle a fait preuve. Ce geste sera gravé à jamais dans notre mémoires.*

*Je sais que j'oublie des gens. Mais un fait est certain. Bien que je demeure le principal artisan de ce manuscrit, je ne peux pas ignorer que sa réalisation n'aurait jamais été possible sans la contribution de nombreuses personnes. Je les remercie tous et je souhaite que la lecture qui s'offre à leur curiosité leur procure la satisfaction qu'ils espéraient.*

# *Dédicace*

*Ceux qui sont les plus chers au monde, mes parents :*

*À mon père, pour m'avoir soutenu moralement et matériellement jusqu'à ce jour.*

*Père, ce travail est le vôtre.*

*À ma mère, voici l'aboutissement de tes nombreuses nuits de prières et de ta sagesse pour  
votre petit garçon.*

*Chère mère, cette recherche est les fruits de vos efforts.*

*À mon grand frère Abd-Elwahhab :*

*Tu as contribué en fonction de tes moyens à affermir ma formation. Sincère gratitude.*

*À mon petit frère Saddik :*

*Le chemin est dur et encore long, il faudra du courage et beaucoup de chance, que Dieu te garde.*

*Et je n'oublie jamais ma sœur Manel qui, par son encouragement,  
j'ai pu surmonter tous les obstacles.*

*Chère petite famille*

*Je salue votre soutien moral et financier sans lesquels je n'aurais pas pu continuer  
mes études dans de bonnes conditions.*

*Tout simplement, je voudrais vous dire que je vous aime de tout mon cœur.*

*À mes oncles, tantes, cousins et cousines :*

*Vous avez, de près ou de loin, contribué à ma formation.*

*Affectueuse reconnaissance.*

*À mes ami(e)s d'enfance, mes camarades d'auditoires et ceux de la faculté des sciences de  
l'Université de Saad DAHLAB.*

*En reconnaissance de tous les sacrifices consentis par chacun de vous pour me permettre  
d'atteindre cette étape de ma vie. Avec tout mon respect,*

***"Je vous dédie ce mémoire"***

## Résumé

Ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation de deux types de membranes, la première anioniques à base de copolymère à bloc, poly(styrène-butadiène-styrène) (SBS), et la deuxième cationique, pour valorisation dans les piles à combustibles. La synthèse de la membrane anionique (SBSCQ) a été réalisée en passant par deux étapes, la chlorométhylation et la quaternisation. Pour la membrane cationique (SBSIS), nous avons procédé à la réticulation du polymère par irradiation avec des rayons gamma, suivie d'une sulfonation.

Les membranes anioniques et cationiques ainsi synthétisées, ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'examen de la morphologie de surface de la membrane (SBSCQ) par microscopie électronique à balayage, a mis en évidence la présence de canaux d'échange ionique.

Des propriétés physico-chimiques liées à leur application dans les piles à combustibles ont été déterminées : la solubilité, la stabilité oxydative, le taux de gonflement, la capacité d'échange ionique et la perméabilité. Les membranes (SBSCQ) et (SBSIS) ont montré une bonne stabilité oxydative sans perte de masse. Leur taux de gonflement est de l'ordre de 38,37% pour la membrane (SBSCQ), et de 9,8 à 16,7% pour la membrane SBSIS. La capacité d'échange ionique est de l'ordre de 1,4 méq.g<sup>-1</sup> pour (SBSCQ) et varie de 2,3 à 2,8 méq.g<sup>-1</sup> pour (SBSIS). Ces propriétés comparées avec celles d'autres membranes citées dans la littérature, indiquent que nos membranes sont dotées de bonnes caractéristiques.

**Mots clés :** membrane échangeuse d'anions, membrane échangeuse de cations, piles à combustibles, chlorométhylation, quaternisation, SBS.

## Abstract

This work focuses on the synthesis and characterization of two types of cationic and anionic membranes made from poly(styrene-butadiene-styrene) block copolymer, for fuel cells application. The anionic membrane (SBSCQ) was synthesized through two steps, the chloromethylation and the quaternisation. In the case of the cationic membrane (SBSIS), the polymer was crosslinked by irradiation with gamma rays, followed by sulfonation.

The anionic and cationic membranes thus synthesized were characterized by FTIR spectroscopy. The examination of the surface morphology of the (SBSCQ) membrane by scanning electron microscopy, showed the presence of ion exchange channels.

Physicochemical properties related to their application in fuel cells have been determined : solubility, oxidative stability, swelling extent, ion exchange capacity and permeability. (SBSCQ) and (SBSIS) membranes were found good oxidative stability without loss of mass. Their swelling extent is of the order of 38.37 % for the (SBSCQ) membrane, and this rate ranged from 9.8 to 16.7 % for SBSIS membrane. The ion exchange capacity was in the order of 1.4 meq.g<sup>-1</sup> for (SBSCQ) and varied from 2.3 to 2.8 meq.g<sup>-1</sup> for (SBSIS). These properties compared with other membranes cited in the literature indicate that our membranes exhibit good characteristics.

**Keywords:** anion exchange membrane, cation exchange membrane, fuel cells, chloromethylation quaternization SBS.

## ملخص

يرتكز عملنا على صنع و تحليل نوعين من أغشية تبادل الأيونات، أغشية تبادل للأيونات الموجبة (غشاء كتيوني) واخرى للأيونات السالبة (غشاء انيوني)، باستعمال البوليمر " بولي كتلة من البوليمرات (الستايرين بيوتادين ستايرين)"، والتي تستعمل في بطاريات الوقود. تم صنع أغشية تبادل الأيونات السالبة على مرحلتين، الاولى تسمى كلورومثيلاسيون و الثانية كواترنيزاسيون، أما بالنسبة لأغشية تبادل الأيونات الموجبة فقد لجأنا إلى شبك البوليمر باستعمال أشعة غاما متبوعة بسيلفوناسيون.

قمنا بمعاينة وتحليل هذه الأغشية باستعمال الأشعة تحت الحمراء. وبدراسة مورفولوجية سطح الغشاء المبادل للأيونات السالبة بواسطة المجهر الإلكتروني، أظهر وجود قنوات التبادل الأيوني.

وقد تم تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية المرتبطة باستعمال أغشية تبادل الأيونات في بطاريات الوقود، مثل قابلية الذوبان، الثبات التأكسدي، معدل الانتفاخ، سعة التبادل الأيوني والنفذية. حيث أظهرت الأغشية قدرة جيدة للثبات التأكسدي مع عدم ضياع في الكتلة، أما بالنسبة لمعدل الانتفاخ فكان 38.37% للغشاء الأنوني، وتراوح بين 9.8 إلى 16.7% بالنسبة للأغشية الكاتيونية. وكانت نتائج سعة التبادل الأيوني نحو 1.4 ميلي مكافئ/غ بالنسبة للأغشية الأنيونية، وتراوحت بين 2.3 و 2.8 ميلي مكافئ/غ بالنسبة للأغشية الكاتيونية. هذه الخصائص تمت مقارنتها مع خصائص أغشية اخرى منشورة في مجلات و جرائد علمية عديدة وأثبتت أن الأغشية التي قمنا بصناعتها تحمل خصائص جيدة.

**الكلمات المفتاحية:** أغشية تبادل أنيونية، أغشية تبادل كاتيونية، بطاريات الوقود، كلورومثيلاسيون، كواترنيزاسيون، بولي كتلة من البوليمرات (الستايرين بيوتادين ستايرين).

## Liste des abréviations

- A : Surface de l'échantillon.
- AFC : *Alcaline Fuel Cell* (Pile à combustible alcaline).
- ATG : Analyse thermogravimétrie.
- BCME : *bis*-chlorométhyléther.
- CEI : Capacité d'échange ionique.
- cm : Centimètre.
- CMME : Chlorométhylméthyléther.
- CPG : Chromatographie en phase gazeuse.
- DBFC : *Direct Borohydride Fuel Cell* (Pile à combustible à hydrure de bore direct).
- DMF : Diméthylformamide
- DMFC : *Direct Methanol Fuel Cell* (Pile à combustible à méthanol direct).
- FAFC : *Formic Acid Fuel Cell* (Pile à combustible à acide formique).
- FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.
- g : Gramme.
- h : Heure.
- kGy : Kilogray
- L : Epaisseur.
- m : Masse.
- M : Masse molaire.
- MCFC : *Molten Carbonate Fuel Cell* (Pile à combustible à carbonates fondus).
- MEA : Membrane échangeuse d'anions.
- MEB : Microscopie électronique à balayage.
- MEC : Membrane échangeuse de cations.
- MEI : Membrane échangeuse d'ions.
- Méq : Milliéquivalents.
- méq.g<sup>-1</sup> : Milliéquivalents par gramme.
- min : Minute.
- mg : Milligramme.
- ml : Millilitre.
- PAFC : *Phosphoric Acid Fuel Cell* (Pile à combustible acide phosphorique).
- PCMEA: Piles à combustible à membrane échangeuse d'anions.

PCMEP : Pile à combustible de membrane échangeuse de protons.

PE : Polyéthylène.

PEMFC : *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (Pile à combustible à membrane échangeuse de protons).

PF : Paraformaldéhyde.

pH : Potentiel hydrogène.

ppm : Partie par million.

PTFE : Polytétrafluoroéthylène.

R : Résistance.

s : Second.

SBS : Copolymère à bloc poly (styrène-butadiène-styrène).

SBSC : Copolymère à bloc poly (styrène-butadiène-styrène) - chlorométhylé.

SBSCQ : Copolymère à bloc poly (styrène-butadiène-styrène) - chlorométhylé - quaternisé.

SBSI : Copolymère à bloc poly (styrène-butadiène-styrène) - irradié.

SBSIS : Copolymère à bloc poly (styrène-butadiène-styrène) - irradié - sulfoné.

SOFC : Pile à combustible à oxyde solide.

St : Styrène.

St-DVB : Styrène - divinylbenzène

t : Temps.

T : Température.

T<sub>E</sub> : Température de l'échantillon.

TEA : Triéthylamine.

T<sub>g</sub> : Température de transition vitreuse.

THF : Tétrahydrofuranne.

TMCS : Triméthylchlorosilane.

T<sub>R</sub> : Température référence.

UV : Ultraviolet.

Vol. : Volume.

(v/v) : Volume par volume.

°C : Degré Celsius.



## Liste des figures

Figure I.1	: Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cations.....	04
Figure I.2	: Préparation des MEC par polycondensation.....	06
Figure I.3	: Mécanisme réactionnel de synthèse des MEC par copolymérisation.....	07
Figure I.4	: Mécanisme réactionnel de synthèse des MEA.....	08
Figure I.5	: Préparation des MEC à partir de feuilles de polyéthylène.....	09
Figure I.6	: Préparation des MEA à partir de feuilles de polyéthylène.....	09
Figure I.7	: Préparation des MEC par sulfonation d'une chaîne polymère.....	09
Figure I.8	: Schéma général du fonctionnement d'une pile à combustible.....	13
Figure I.9	: Représentation schématique de la zone de triple contact.....	15
Figure I.10	: Mécanisme réactionnel de la chlorométhylation.....	20
Figure I.11	: Réaction de quaternisation de polystyrène chlorométhylé.....	21
Figure I.12	: Les équilibres de divers électrophiles.....	22
Figure I.13	: Mécanisme réactionnel de la sulfonation d'un noyau aromatique.....	22
Figure I.14	: Mécanisme principale de transformation du chlorure de sulfonyle en acide sulfonique.....	23
Figure II.1	: SBSC dans le méthanol avant la filtration.....	26
Figure II.2	: SBS chlorométhylé dans une boite à petri.....	26
Figure II.3	: SBS Chlorométhylé quaternisé dans une boite à petri.....	27
Figure II.4	: Représentation chimique de SBS irradié par rayon Gamma.....	28
Figure II.5	: La représentation chimique des produits obtenus lors de la sulfonation directe de SBS.....	29
Figure II.6	: L'équation de la réaction de sulfonation.....	30
Figure II.7	: Filme SBS dans 1% de l'acide chlorosulfurique.....	30
Figure II.8	: Film SBS dans 2% de l'acide chlorosulfurique.....	30
Figure II.9	: Le dispositif expérimental utilisé lors du teste de perméabilité de membrane au méthanol.....	34
Figure II.10	: L'appareil de CPG utilisé lors de la détermination de concentration de méthanol dans le compartiment dilué.....	35
Figure II.11	: Photo de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier utilisé.....	36
Figure II.12	: Schéma simplifié des interactions électron- matière.....	36
Figure II.13	: Photo du microscope électronique à balayage utilisé.....	37

Figure II.14: Photo à l'intérieur du microscope électronique à balayage utilisé.....	37
Figure II.15: Schéma simplifié d'un échantillon préparé pour le MEB.....	38
Figure III.1 : Perte de poids de la membrane SBSCQ dans le réactif de Fenton.....	41
Figure III.2 : Perte de poids des membranes SBSIS de différentes doses d'irradiation dans le réactif de fenton.....	41
Figure III.3 : Taux de gonflement du SBS, SBSC et SBSCQ dans l'eau désionisé à 30°C pendant 48h.....	42
Figure III.4 : Taux de gonflement du SBSI et SBSIS de différente dose d'irradiation dans l'eau désionisé à 30°C pendant 48h.....	43
Figure III.5 : La variation du pourcentage volumique du méthanol dans le compartiment A après perméation à travers la membrane SBSCQ en fonction du temps.....	45
Figure III.6 : Précipitation de chlorure d'argent, (A) AgCl avant exposition à la lumière (B) AgCl après exposition à la lumière.....	46
Figure III.7 : Spectre FT-IR de poly(styrène-bloc-butadiène-bloc-styrène) dans le chloroforme.....	47
Figure III.8 : Spectre FT-IR de poly(styrène-bloc-butadiène-bloc-styrène) chlorométhylé...	48
Figure III.9 : Spectre FT-IR de SBSCQ synthétisé selon la première méthode.....	49
Figure III.10 : Spectre FT-IR de SBSCQ synthétisé selon la deuxième méthode.....	49
Figure III.11 : Spectre FT-IR de SBS irradié à 50kGy.....	50
Figure III.12 : Spectre FT-IR de SBS irradié à 100kGy.....	50
Figure III.13 : Spectre FT-IR de SBS irradié à 150kGy.....	51
Figure III.14 : Superposition des spectres des membranes SBS irradiées de 50 à 150kGy..	51
Figure III.15 : Spectre FT-IR de SBSIS (50kGy).....	52
Figure III.16 : Spectre FT-IR de SBSIS (100kGy).....	53
Figure III.17 : Spectre FT-IR de SBSIS (150kGy).....	53
Figure III.18 : Images MEB de membrane SBS Chlorométhylé à différents grossissement (a) 1600x, (b) 6000x, (c) 12000x.....	54
Figure III.19 : Images MEB de membrane SBS Chlorométhylé-Quaternisé à différents grossissement : (a) 1600x, (b) 6000x.....	55

## Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux types des ions fixes utilisés dans les MEI.....	03
Tableau I.2 : Différents types de piles à combustibles.....	16
Tableau II.1 : Liste des produits utilisés.....	24
Tableau III.1: Les propriétés de solubilité du SBS, SBSC, SBSCQ <sub>1</sub> et SBSCQ <sub>2</sub> dans différents solvants.....	39
Tableau III.2: Les propriétés de solubilité du SBSI et SBSIS dans différents solvants.....	40
Tableau III.3: Les valeurs de capacité d'échange ionique de membranes synthétisées.....	44

# *Table des matières*

Remerciement.

Dédicace.

Résumé en français.

Résumé en anglais.

Résumé en arabe.

Liste des abréviations.

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Introduction générale..... 01

## Chapitre I : Etudes bibliographiques

I. Généralités sur les membranes échangeuses d'ions (MEI).....	03
I.1. Définition.....	03
I.2. Fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions .....	04
I.3. Différents type de membranes échangeuses d'ions.....	05
I.3.1. Les membranes homopolaires et homogènes.....	05
I.3.2. Les membranes homopolaires et hétérogènes.....	05
I.3.3. Les membranes hétéropolaires.....	05
I.4. Synthèse des membranes échangeuses d'ions.....	06
I.4.1. La méthode chimique.....	06
I.4.1.1. Les membranes homogènes.....	06
I.4.1.2. Les membranes hétérogènes.....	10
I.4.2. La méthode radiochimique.....	10
I.4.3. La méthode photochimique.....	10
II. Caractérisation des MEI.....	10
II.1. Capacité d'échange ionique.....	11
II.2. Gonflement des membranes.....	11
II.3. Résistance électrique.....	12
II.4. Permsélectivité.....	12
II. Quelques applications des MEI.....	13

IV. Les piles à combustible.....	13
IV.1. Définition.....	13
IV.2. Différents types de piles à combustibles.....	15
IV.3. Les piles à combustibles à membranes échangeuses d'anions (PCMEA).....	17
V. Choix de polymère de base.....	18
VI. Réactions mises en jeu.....	19
VI.1. La chlorométhylation .....	19
VI.2. La quaternisation.....	21
VI.3. La réticulation par irradiation.....	21
VI.4. La sulfonation.....	22

## Chapitre II : Matériels et méthode expérimentales

I. Introduction.....	24
II. Produits et matériels utilisés.....	24
III. Mode opératoire.....	25
III.1. Synthèse des membranes échangeuses d'anions.....	25
III.1.1. La chlorométhylation.....	25
III.1.2. La quaternisation.....	26
III.1.2.1. Méthode (1).....	26
III.1.2.2. Méthode (2).....	27
III.2. Synthèse des membranes échangeuses de cations.....	28
III.2.1. Méthode (1).....	28
III.2.1.1. L'irradiation par rayons Gamma.....	28
III.2.1.2. La sulfonation.....	29
III.2.2. Méthode (2).....	30
IV. Caractérisation des membranes.....	31
IV.1. Caractérisation statistique et dynamique des MEI.....	31
IV.1.1. Testes de solubilités.....	31
IV.1.2. Stabilité oxydative.....	31
IV.1.3. La rétention d'eau.....	31
IV.1.4. La capacité d'échange ionique.....	32
IV.1.5. La perméabilité d'une MEI.....	33

IV.2. Caractérisation structurale.....	35
IV.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	35
IV.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	36

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

I. Caractérisation statistique et dynamique des MEI.....	39
I.1. Testes de solubilités.....	39
I.2. Stabilité oxydative.....	40
I.3. La rétention d'eau.....	43
I.4. La capacité d'échange ionique.....	44
I.5. La perméabilité d'une MEI.....	45
I.6. Mise en évidence de l'échange ionique.....	46
II. Caractérisation structurale.....	46
II.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	46
II.1.1. Membrane échangeuses d'anions.....	48
II.1.2. Membrane échangeuses de cations.....	50
II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	54
Conclusion générale.....	56

Références bibliographiques.

Annexes.

# *Introduction générale*



Depuis une cinquantaine d'années, les procédés à membranes échangeuses d'ions (MEI), dont la fiabilité s'accroît constamment, prennent de plus en plus d'importance dans divers domaines tels que l'industrie chimique, l'industrie pharmaceutique, la médecine, la dépollution, la protection de l'environnement, la production et le stockage de l'énergie, le traitement d'effluents liquides, le recyclage des eaux résiduaires, la production d'eau potable à partir de sources naturelles, l'électrosynthèse organique ou minérale... L'intérêt majeur de l'utilisation de ces procédés est dû essentiellement à des avantages par rapport aux procédés conventionnels, tels que la précipitation, la distillation, la déshydratation de mélanges azéotropiques...

En général, les procédés membranaires sont plus efficaces, plus économiques, et écologiquement plus propres. Néanmoins, les techniques membranaires restent parfois plus onéreuses en investissement et/ou en entretien que certaines techniques conventionnelles, ce qui a sans doute limité la généralisation de leurs applications.

Lors des deux dernières décennies, les procédés membranaires ont été appliqués avec succès dans les piles à combustible.

Dans notre travail de recherche, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation de membranes échangeuses d'ions et leurs applications dans les piles à combustibles, en utilisant le copolymère à bloc poly (styrène-*b*-butadiène-*b*-styrène) (SBS) modifiée par chlorométhylation suivie d'une quaternisation pour les membranes échangeuses d'anions, et la seconde modifiée par irradiation par rayons Gamma (réticulation par rayons gamma) suivie d'une sulfonation pour les membranes échangeuses de cations.

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, leurs préparation et quelque applications), sur les piles à combustible à membrane échangeuses d'anions (PCMEA) et à membrane échangeuse de cations (PCMEP), sur le choix de polymère, et sur les réactions réalisées sur notre polymère (la chlorométhylation, la quaternisation, la réticulation par rayons gamma et la sulfonation).

Le second chapitre comporte deux volets. Le premier volet présente les différentes méthodes utilisées dans la synthèse de membranes anioniques et cationiques, et le deuxième présente les caractérisations physiques et électrochimiques de membranes synthétisées.

Le dernier chapitre est entièrement consacré à l'interprétation des résultats obtenus lors de la caractérisation de membranes synthétisées.

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

*Chapitre I :*  
*Etudes bibliographiques*

Une membrane est une barrière, de très faible épaisseur à travers laquelle on fait passer, de manière sélective, des fluides ou des solutions, sous l'effet d'une force de transfert qui 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.

## I. Généralité sur les membranes échangeuses d'ions (MEI) :

### I.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. [1]

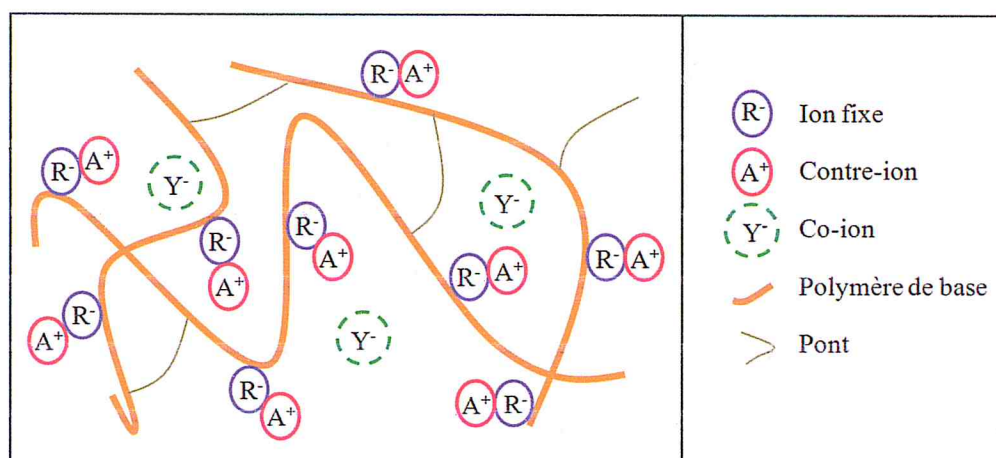
Ce sont les ions fixes qui sont à la base de la spécificité de la membrane ; s'ils sont de charge négative, la membrane sera sélective aux cations et est dite alors échangeuse de cations (MEC), dans le cas contraire il s'agit d'une membrane échangeuse d'anions (MEA). Les groupements échangeurs les plus couramment utilisés dans les MEI sont regroupés dans le Tableau I.1.

**Tableau I.1** : Principaux types des ions fixes utilisés dans les MEI. [2]

Type de membrane			
MEC		MEA	
Nature de groupement ionique	Caractère conféré à la membrane	Nature de groupement ionique	Caractère conféré à la membrane
Sulfonique $-\text{SO}_3^-$	Acide fort	Alkylammonium $-\text{NR}_3^+$ , $-\text{NHR}_2^+$ , $-\text{NH}_2\text{R}^+$	Base forte
Phosphorique $-\text{PO}_3^{2-}$		Alkylsulfonium $-\text{SR}_2^+$	
Carboxylique $-\text{COO}^-$	Acide faible	Alkylphosphonium $-\text{PR}_3^+$	Base faible
Arsénique $-\text{AsO}_3^{2-}$		Vinylpyridinium $-\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$	

Les groupements 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 groupements carboxyliques et ammoniums secondaires ou primaires sont respectivement cationiques et anioniques à caractère acide faible et basique faible. Les membranes d'électrodialyse sont surtout des membranes ioniques fortes [1].

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 [3] (figure I.1).



**Figure I.1** : Représentation schématique d'une membrane échangeuse 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[4].

## I.2. Fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions [5]:

Lorsque la membrane est au contact d'une solution d'électrolyte et solidaire de la matrice polymère qui permet à la membrane de faire une sélection des ions mis en mouvement grâce à un champ électrique. Selon la nature des groupements fixes (charges), les ions traversent la membrane ou sont arrêtés. Les ions échangeables, les contre-ions, sont de signe opposé au groupement fonctionnel fixé sur le matériau et peuvent circuler de site en site.

Les co-ions, sont normalement rejetés de la membrane par répulsion électrostatique mais une forte concentration de la solution au contact de la membrane amène parfois certains d'entre eux à tout de même y pénétrer.

### **I.3. Différents types de membranes échangeuses d'ions :**

Il existe plusieurs sortes de MEI selon leurs structures et méthodes de fabrication [6]:

#### **I.3.1. Membranes homopolaires et homogènes :**

Obtenues par greffage radiochimique de groupements fonctionnels, tous de même nature, dans une matrice inerte et homogène.

#### **I.3.2. 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.

#### **I.3.3. Membranes hétéropolaires :**

Obtenues par association de membranes homopolaires. Elles sont de trois sortes :

- a- 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.
- b- 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.
- c- 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.

#### I.4. Synthèse des membranes échangeuses d'ions:

Les procédures de synthèses des membranes échangeuses d'ions (MEI) sont étroitement liées à celles des résines échangeuses d'ions. De nombreuses de combinaisons impliquant différentes matrices polymères et leurs fonctionnalisations peuvent exister. Des essais avec des matériaux inorganiques type zéolithes existent mais sont peu cités actuellement.

Il existe trois méthodes de préparation des membranes échangeuses d'ions [1]:

##### I.4.1. La méthode chimique :

La plus utilisée, qui est mise en œuvre sur un polymère contenant déjà des noyaux aromatiques qu'on fonctionnalise par voie chimique, sont des MEI généralement homopolaire.

On distingue généralement deux grandes familles de MEI homopolaires selon leur mode de fabrication : les membranes homogènes et les membranes hétérogènes [7].

##### I.4.1.1. Les membranes homogènes :

Sont obtenues par greffage d'un groupement fonctionnel sur un support inerte qu'est le polymère en générale. Les sites ioniques sont répartis de façon uniforme sur toute la matrice polymère, et l'échangeur d'ions est disposé en une phase continue sous forme de film.

Les différentes méthodes de préparation peuvent être classées en trois catégories :

##### a- Polymérisation et polycondensation de monomères :

- Polycondensation phénol-formaldéhyde :

Le phénol est traité par l'acide sulfurique concentré pour donner de l'acide para-phénolsulfonique qui réagit avec le formaldéhyde dans l'eau :

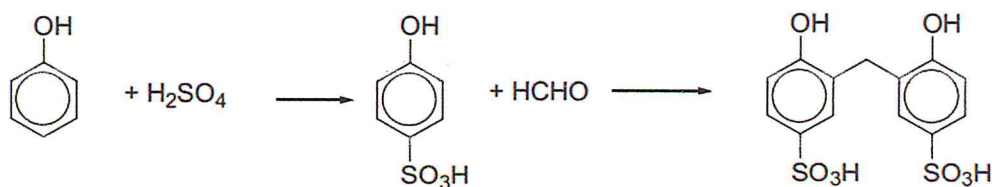
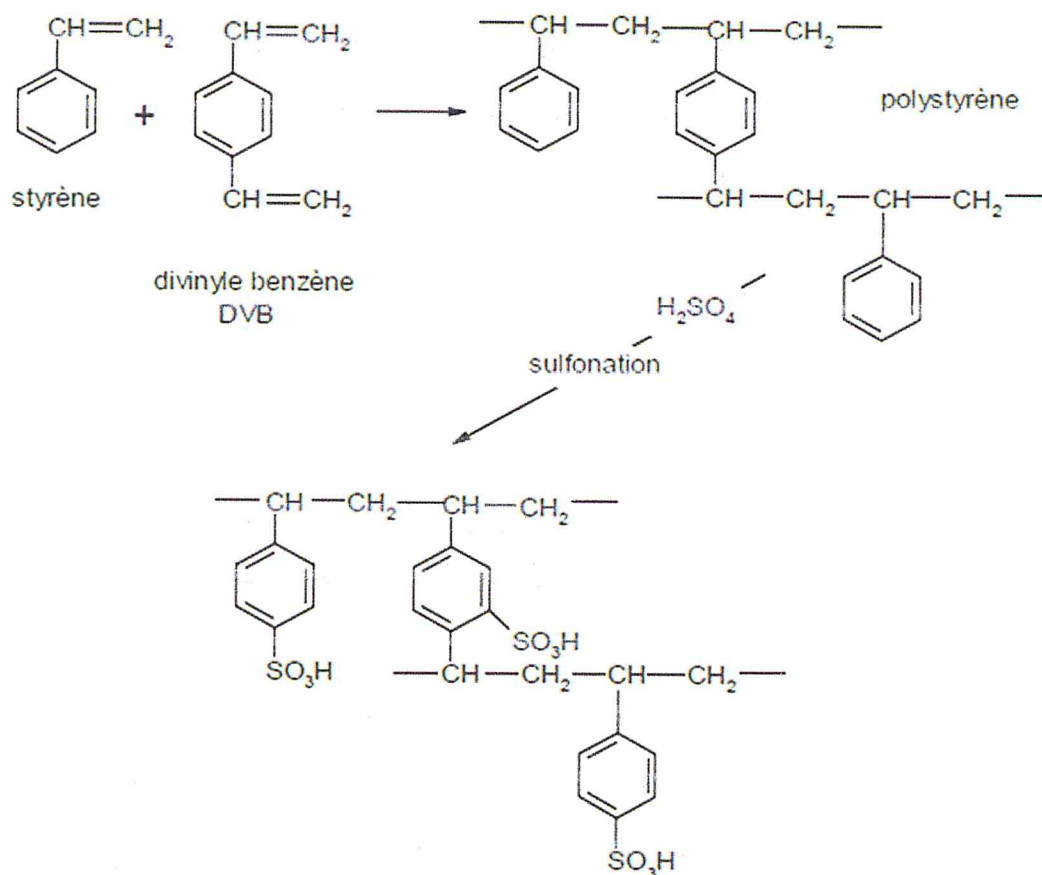


Figure I.2 : Préparation des MEC par polycondensation [5].

La solution est coulée sur une plaque et polymérisée à température ambiante.

- Copolymérisation styrène-divinylbenzène :

Les membranes échangeuses de cations sont généralement obtenues par copolymérisation suivie d'une sulfonation (figure I.3).



**Figure I.3 :** Mécanisme réactionnel de synthèse des MEC par copolymérisation [5].

Alors que les membranes échangeuses d'anions s'obtiennent par chloration suivie d'une amination du copolymère (figure I.4).



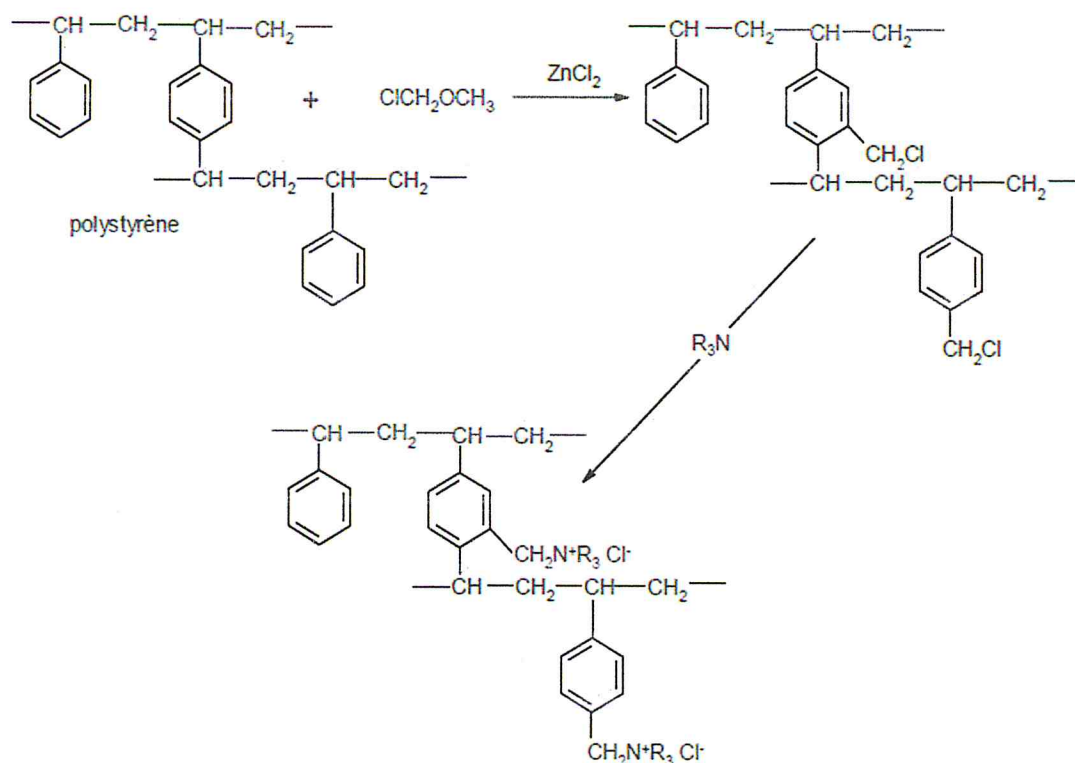


Figure I.4 : Mécanisme réactionnel de synthèse des MEA [5].

Ce sont les premières membranes à avoir été fabriquées : elles sont largement décrites et font l'objet de nombreux dépôts de brevets [8].

#### b- Introduction de groupements anioniques ou cationiques dans un film solide préformé :

Commencer par un film rend la préparation plus aisée : le matériau de départ pourrait être une cellulose ou un alcool polyvinylique hydrophile. Aussi, sont utilisés régulièrement des polymères hydrophobes comme le polyéthylène ou le polystyrène.

- Sulfonation et amination de feuilles de polyéthylène :

Ces membranes combinent une faible résistance électrique à une bonne perméabilité, tout en ayant d'excellentes propriétés mécaniques.

Les MEC sont obtenues en exposant un film de polyéthylène à un mélange gazeux  $\text{SO}_2/\text{Cl}_2$  à la température ambiante sous radiations ultraviolettes.



Le polysulfone sulfoné, une fois mis sous forme de film, mène à une membrane dont les stabilités chimique et mécanique sont excellentes.

#### **I.4.1.2. Les membranes 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.

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 [9] ce qui les rend compétitives pour certaines applications.

#### **I.4.2. La méthode radiochimique :**

Cette méthode comporte généralement le greffage, sous l'influence d'un rayonnement (gamma, X ou électronique), d'un composé aromatique sur un support inerte (PE, PTFE).

#### **I.4.3. La méthode photochimique :**

C'est une méthode qui nécessite la présence de fonctions photosensibles dans le polymère.

## **II. Caractérisation des MEI :**

Pour être utilisées dans un procédé électromembranaire, les MEI doivent répondre à un certain nombre de critères. Différentes propriétés sont prises en considération : structurales, mécaniques et physico-chimiques [1].

#### **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 permselectivité 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.

#### **II.1. Capacité d'échange ionique:**

La capacité d'échange ionique 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 [1]. On peut remarquer que la valeur de la capacité d'échange dépend des conditions expérimentales car le poids de la membrane sèche dépend de la nature du contre – ion [5].

#### **II.2. 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 [10]:

- Un faible taux de réticulation.
- Un fort caractère hydrophile du site échangeur d'ion.
- Une forte capacité d'échange.
- Une forte tendance à la solvataion des sites fixes ionisés.
- Une faible valence des contre-ions.
- Une faible concentration de la solution externe.

Le gonflement est limité par la réticulation chimique entre les chaînes polymériques hydrophobes qui constituent la trame de la membrane [5].

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 [11].

### **II.3. 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 [1].

### **II.4. 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 [1].

### III. Quelques applications des MEI :

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

- a- **La dialyse** : transport par diffusion de solutés neutres selon leurs gradients de concentration, à travers une MEI [12].
- b- **L'électrodialyse** : technique séparative dans laquelle des espèces ionisées minérales ou organiques dissoutes sont transportées à travers des membranes ioniques sous l'effet d'un champ électrique [13].
- c- **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 [14].
- d- **Les piles à combustible** : décrites pour la première fois peu avant 1839 par Williams Grove, depuis l'intérêt porté récemment aux procédés œuvrant pour la protection de l'environnement a donné un véritable essor à ce type de membranes. Dans ce qui suit un aperçu sur les différentes membranes pour piles à combustibles.

### IV- Les piles à combustible :

#### IV.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.

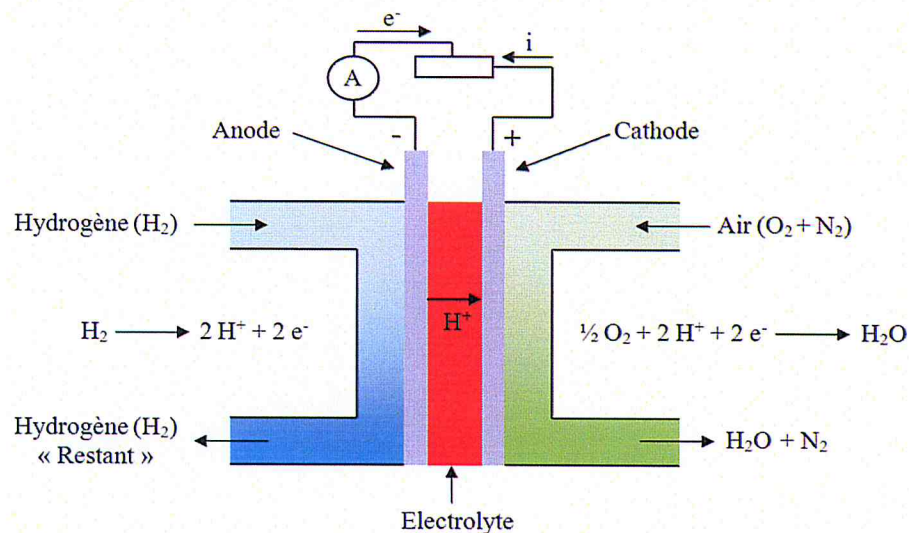


Figure I.8 : Schéma général du fonctionnement d'une pile à combustible.

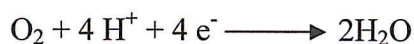
Les piles à combustible actuelles possèdent un compartiment d'hydrocarbure et une prise d'air pour pomper de l'oxygène vers un second compartiment. Ces deux compartiments sont séparés par un électrolyte ou une membrane qui laisse passer les ions hydronium [15]. Les électrons créés lors des réactions 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.8).

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.9). 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.

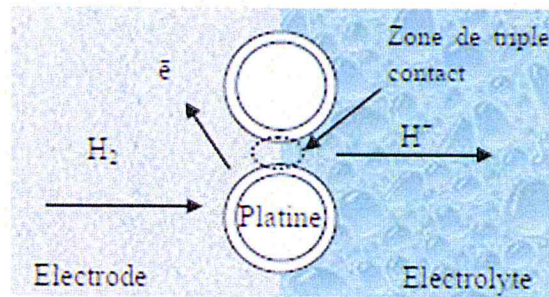


À la cathode, ces protons se combinent électrochimiquement avec l'oxygène pour former de l'eau selon la réaction :



La réaction bilan est la suivante :





**Figure I.9 :** Représentation schématique de la zone de triple contact [16].

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, généralement en graphite, 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. 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.

#### IV.2. Différents types de piles à combustibles :

Il existe différents types de piles, tableau I.2, qui se différencient généralement par la nature de leur électrolyte [17-19]. 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 (*alkaline 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 [20-23].

**Tableau I. 2 :** Différents types de piles à combustibles [21].

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 <sup>-</sup>	65-90° C	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Portable, transport	Utilisé
DBFC	Pile à combustible à hydrure de bore direct	OH <sup>-</sup>	20-80° C	NaBH <sub>4</sub> en solution	O <sub>2</sub>	Développement	Portable
PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons	H <sup>+</sup>	60-100° C	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Automobile, portable, cogénération, maritime	Prototype et commercial
DMFC	Pile à combustible à méthane direct	H <sup>+</sup>	90-120° C	Méthanol	O <sub>2</sub>	Portable, transport stationnaire	Commercial
PAFC	Pile à combustible acide phosphorique	H <sup>+</sup>	200° C	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	cogénération, transport stationnaire	Développement
MCFC	Pile à combustible à carbonates fondus	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	650° C	H <sub>2</sub> , méthane, gaz de synthèse	O <sub>2</sub>	cogénération, production centralisée d'électricité, maritime	commercial
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide	O <sup>-2</sup>	800-1050° C	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Stationnaire	Prototype
FAFC	Pile à combustible à acide formique	H <sup>+</sup>	90-120° C	Acide formique (Acide méthanoïque)	O <sub>2</sub>	Développement	portable

### IV.3. Les piles à combustibles à membranes échangeuses d'anions (PCMEA) :

La technologie de pile à 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 [24].

Parmi les différents types de systèmes de pile à combustible, la pile à combustible à membrane échangeuse de cations, celle échangeuse de protons (PCMEP) est la plus développée [25]. 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 membrane échangeuse 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 [26].

Les MEA 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 MEA ont été développées [27]. Cependant, les membranes échangeuses d'anions synthétisées jusque là souffre habituellement d'une faible force mécanique étant humidifiée après incorporation des emplacements anioniques par chlorométhylation et quaternisation.

Si le degré de quaternisation 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 (polytétrafluoroéthylène) 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 [28] 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.

### **V- 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 perméabilité 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 le copolymère tribloc styrène-butadiène-styrène (SBS) été utilisés en tant que matrice, c'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.

Dans ce travail, nous avons procédé à la synthèse de deux types de membranes :

- a- Une membrane échangeuse d'anions élaborée par chlorométhylation suivie d'une quaternisation.
- b- Une membrane échangeuse de cations (protons), ou nous avons réticulé le polymère par exposition aux rayons gamma, suivie d'une sulfonation par l'acide chlorosulfurique.

## VI- Réactions mises en jeu :

### VI.1. la chlorométhylation :

La réaction de chlorométhylation est une réaction de substitution électrophile qui consiste à greffer des groupements chlorométhyles ( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) sur les noyaux aromatiques. Son importance dans la chimie de synthèse réside dans la polyvalence du groupement chlorométhyle qui peut être converti en une large gamme de fonctions organiques [29].

Les groupements chlorométhyles étaient le plus souvent introduits par une alkylation de *Friedel-Crafts* avec le chlorométhylméthyléther (CMME) en présence d'un catalyseur du type acide de Lewis [30]. Mais depuis qu'on s'est rendu compte des propriétés cancérigènes de ce dernier et de son contaminant inévitable le *bis*-chlorométhyléther (BCME), un composé encore plus cancérigène, de nombreuses recherches ont été entreprises qui ont abouti au développement de plusieurs autres méthodes moins dangereuses et plus adaptées à des chlorométhylations ponctuelles à l'échelle de laboratoire. Le but de chaque méthode est d'obtenir un taux de chlorométhylation maximal, en produisant le moins possible de réticulation secondaire.

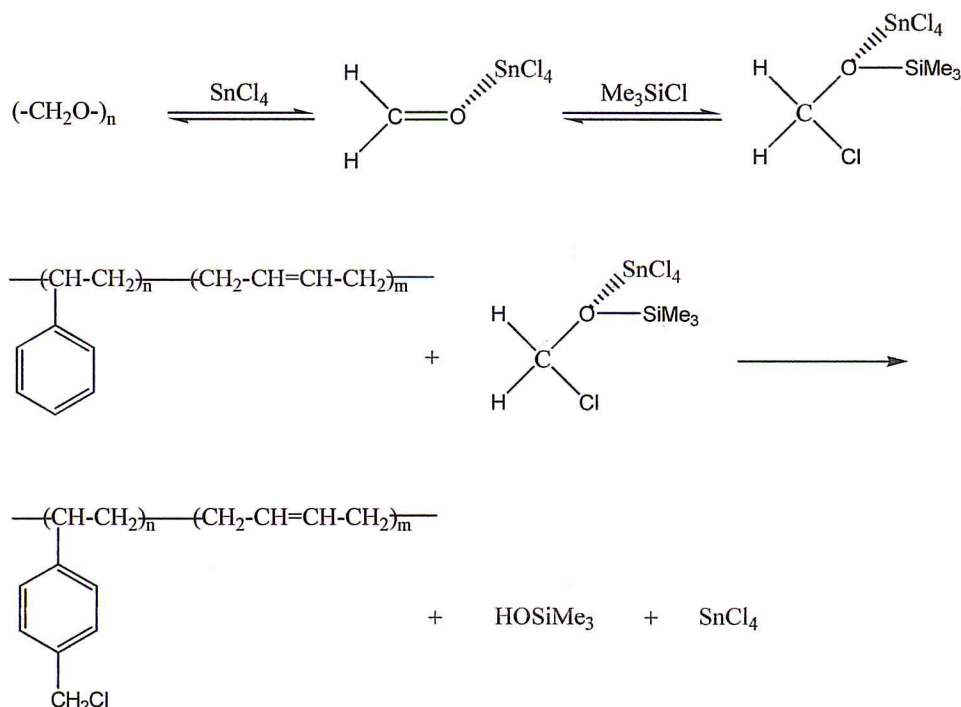
Une de ces méthodes modifiées consiste en l'utilisation du chlorométhylalkyléther ayant de longues chaînes alkyles telles que le chlorométhyl-octyléther, dont le point d'ébullition est beaucoup plus élevé que celui du CMME. Une autre méthode alternative consiste en l'emploi de chlorure de méthoxyacétyl, initialement utilisé par Mc.Killop [31], en présence d'un acide de Lewis, produisant CMME et le monoxyde de carbone. On a également rapporté que le système «diméthoxyéthane/chlorure de thionyle/un acide de Lewis constitue une autre méthode de chlorométhylation des résines polystyrènes [32].

Ford et al. [33] ont mis au point une approche intéressante de la chloration des groupes méthyliques de poly (4 - méthylstyrène) avec de l'hypochlorite de sodium aqueux sous des conditions de transfert de phase.

Une approche plus récente a été développée par Itsuno et autres [34] qui ont étudié la chlorométhylation des résines polystyrènes avec un réactif différent fait à partir du triméthylchlorosilane (TMCS) et du trioxane en présence de  $\text{SnCl}_4$  comme catalyseur.

Le mélange paraformaldéhyde commercial  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  avec une quantité équimolaire de TMCS et  $\text{SnCl}_4$  autant que catalyseur, a été employé pour la chlorométhylation des polymères linéaires [35]. Ce réactif a été également employé avec succès dans fonctionnalisation des copolymères St-DVB macroporeux, et comme précurseurs dans la synthèse de quelques échangeurs anioniques forts macroporeux [36].

Les membranes SBS élaborées dans ce travail ont été sujettes à des conditions de chlorométhylation par l'emploi du paraformaldéhyde, le triméthylchlorosilane et le tétrachlorure d'étain comme catalyseur, selon les travaux réalisés par Avram et al. [35,37] et ceux réalisés au sein de notre laboratoire [38-39]. La réaction a eu lieu selon le mécanisme schématisé dans la Figure I.10.



**Figure I.10 :** Mécanisme réactionnel de la chlorométhylation.

## VI.2. La quaternisation :

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

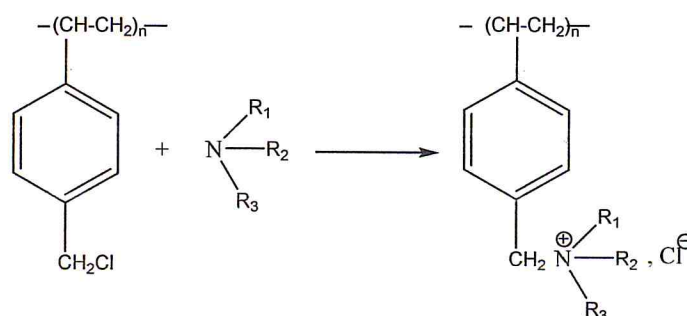


Figure I.11 : Réaction de quaternisation de polystyrène chlorométhylé.

## VI.3. La réticulation par irradiation :

L'introduction de groupements acide sulfonique en excès dans le copolymère en bloc SBS à pour effet d'augmenter la conductivité ionique et d'altérer les propriétés mécaniques en raison du fort gonflement en eau. Par conséquent il serait judicieux de procéder à la réticulation du copolymère avant la sulfonation, pour maintenir la stabilité dimensionnelle et la force mécanique du bloc sulfoné du SBS.

Parmi les diverses méthodes de réticulation on peut utiliser la voie chimique, les rayons UV, la chaleur, et le rayonnement [40]. En général, pour la réticulation, on utilise des rayonnements à grande énergie et fort pouvoir de pénétration. Cette méthode, très commode et efficace, comparée au autres procédé de réticulation, car elle présente plusieurs avantages tels qu'une réactivité élevée et rapide et l'absence de contamination par les initiateurs [41-44].

La réticulation des matériaux polymère induite par radiation est, la plupart du temps, effectuée par un rayon gamma généré par des isotopes comprenant  $\text{Co}_{60}$  et  $\text{Cs}_{137}$ , ou un faisceau d'électrons produit par des accélérateurs d'électrons. Un rayon gamma se compose de rayonnement électromagnétique de haute énergie, et un faisceau d'électrons se compose d'un flux fortement accéléré d'électron. Par conséquent, un rayon gamma a une capacité plus

élevée de pénétration qu'un faisceau d'électrons, tandis qu'un faisceau d'électrons peut agir l'un sur l'autre avec la matière plus facilement qu'un rayon gamma [45-46].

#### VI.4. La sulfonation :

La sulfonation de composés aromatiques [47] conduit à des acides arylsulfoniques  $\text{ArSO}_3\text{H}$ . La réaction peut avoir lieu avec l'acide sulfurique, l'oléum ( $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  en excès), l'anhydride sulfurique,  $\text{SO}_3$ , l'acide chlorosulfurique,  $\text{ClSO}_3\text{H}$ . Dans tous les cas, l'électrophile est  $\text{SO}_3$  sauf pour  $\text{ClSO}_3\text{H}$  mais il est vraisemblable que selon les conditions expérimentales de la réaction, d'autres électrophiles peuvent intervenir comme  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (solution concentrée à 80-85 %), et  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$  pour des concentrations supérieures à 85 %.

Les divers électrophiles sont issus des équilibres suivants, (figure I.12) :

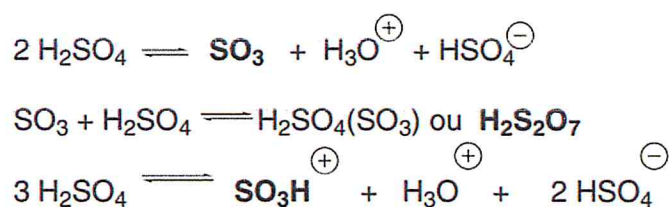


Figure I.12 : Les équilibres de divers électrophiles [47].

L'anhydride sulfurique est un bon électrophile car le soufre est soumis à l'action de trois atomes d'oxygène, élément très électronégatif. C'est l'électrophile le plus actif de ceux possibles dans cette réaction.

Le mécanisme principal proposé pour la sulfonation est le suivant, figure I.13

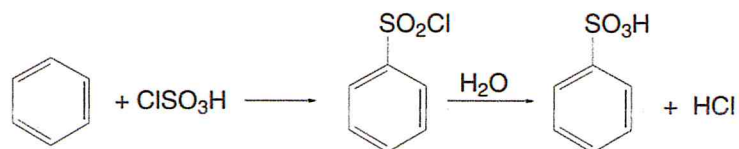


Figure I.13 : Mécanisme réactionnel de la sulfonation d'un noyau aromatique [47].

La sulfonation a lieu avec des dérivés du benzène : arylamines et arylamides, phénols, acides arylcarboxyliques et sulfoniques, aryléthers, cétones aromatiques, dérivés aromatiques nitrés.

La sulfonation du benzène par l'acide sulfurique fournit aussi des traces de sulfone,  $C_6H_5-SO_2-C_6H_5$ , qui résultent de l'action d'une molécule d'acide sulfurique sur deux molécules de benzène.

L'utilisation de l'acide chlorosulfurique  $ClSO_3H$  conduit à un chlorure de sulfonyle qui, s'il est mis en présence d'eau, est transformé en acide sulfonique [47], figure I.14.



**Figure I.14** : Mécanisme principale de transformation du chlorure de sulfonyle en acide sulfonique [47].



## *Chapitre II :*

# *Matériels et méthodes expérimentales*

## I. Introduction :

Ce chapitre est constitué de deux parties : la première se rapporte à la description des différentes étapes de synthèse de membranes échangeuses d'ions, et la deuxième se focalise sur les caractérisations réalisées sur les membranes synthétisées.

On utilise donc une matrice polymérique qui est le SBS modifié par chlorométhylation suivie d'une quaternisation pour la membrane échangeuse d'anions, et le SBS réticulé par irradiation par rayons Gamma suivie d'une sulfonation pour la membrane échangeuse de cation, Dans tout ce qui suit le polymère chlorométhylé SBS sera noté (SBSC), et après quaternisation on le nommera (SBSCQ), et pour tout ce qui suit le polymère irradié SBS sera noté SBSI, et après sulfonation on le nommera (SBSIS).

## II. Produits utilisés :

Tableau II.1 : Liste des produits utilisés.

Produit	Formule chimique	Origine	Caractéristique
Poly (styrène-butadiène-styrène) block (SBS)	$[-CH_2CH(C_6H_5)-]_x$ $[-CH_2CH=CH_2-]_y$ $[-CH_2CH(C_6H_5)]_z$	<i>Aldrich chemical company</i>	30% Styrène d = 0,94
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	<i>Panreac</i>	Pureté = 99% d = 1,481
Parformaldéhyde	(CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	<i>Aldrich chemical company</i>	Pureté = 95% d = 0,880
Chlorure de triméthylsilane	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> ClSi	<i>Merck</i>	Pureté = 99% d = 0,860
Tétrahydrofurane (THF)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	<i>Panreac Quimica</i>	Pureté = 99,5% d = 0,889
Tétrachlorure d'étain	SnCl <sub>4</sub>	<i>Acros organics</i>	Pureté = 99% d = 2,232
Acide chlorosulfurique	HSO <sub>3</sub> Cl	<i>Panreac Quimica</i>	d = 1,75
1,2-dichloroéthane	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>Riedel-de Haën</i>	Pureté = 99% d = 1,25
Triéthylamine (TEA)	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub>	<i>Panreac Quimica</i>	Pureté = 99,5% d = 0,726

### III. Mode opératoire :

#### III.1. Synthèse des membranes échangeuses d'anions :

##### III.1.1. La chlorométhylation :

La réaction de chlorométhylation, est une réaction de substitution électrophile, qui consiste à greffer des groupements chlorométhyles (-CH<sub>2</sub>Cl) sur les noyaux aromatiques des chaînes du polymère.

Dans ce travail, nous avons utilisé le mélange paraformaldéhyde, triméthylchlorosilane et tétrachlorure d'étain SnCl<sub>4</sub> autant que catalyseur, selon les travaux réalisés par Avram et al. [35-37]. Nous avons utilisé le rapport molaire unité structurale du polymère/Me<sub>3</sub>SiCl/(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, c'est-à-dire : [St]/[TMCS]/[PF] = [1:3:3], qui d'après les travaux de Mehdi [48] donne un taux de chlorométhylation appréciable.

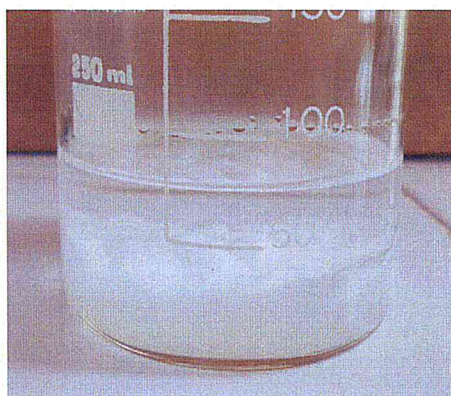
Dans un ballon de 100 ml on introduit 1g de poly(styrène-butadiène-styrène) block copolymère (SBS) et 35 ml de chloroforme et un barreau magnétique puis on déclenche l'agitation pendant 1h à 1h30min (jusqu'à la dissolution complète de SBS).

Après la dissolution totale de SBS dans le chloroforme on ajoute un volume calculé de chlorure de triméthylsilane (1,6 ml) et une quantité suffisante de paraformaldéhyde (0.382g), puis on met le mélange sous agitation pendant 24h.

Pendant ce temps, on prépare une solution de chlorure stannique (SnCl<sub>4</sub>) à 1% dans le chloroforme, on dilue 1 ml de chlorure stannique dans 100 ml de chloroforme.

Après la formation d'un mélange homogène (la dissolution totale du paraformaldéhyde), on ajoute 2 ml de la solution diluée de chlorure stannique (chlorure d'étain), puis on met le ballon dans un bain de glace et sous agitation pendant 30min.

On introduit le mélange réactionnel dans un bécher de 250 ml, et on ajoute un volume de méthanol égal à trois fois le volume de notre mélange réactionnel (donc environ 60 ml à 80 ml de méthanol), on le laisse reposer quelques minutes. (figure II.1)



**Figure II.1 :** SBSC dans le méthanol avant la filtration.

En suite, on filtre le précipité blanc par filtration simple, puis on le met dans une boîte de Petri et on la laisse à l'air libre pour que le précipité sèche. (figure II.2)



**Figure II.2 :** SBS chlorométhylé dans une boîte de Petri.

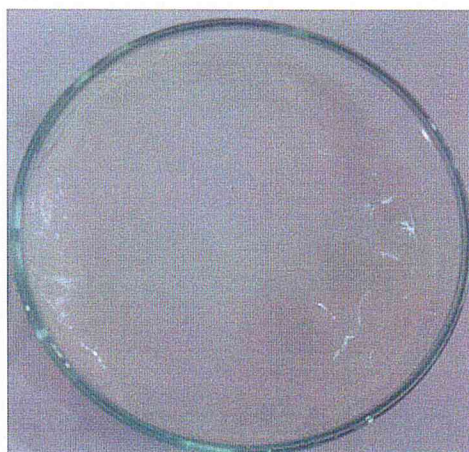
### III.1.2. La quaternisation :

#### III.1.2.1. Méthode 1 :

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant à boules, une plaque chauffante et un barreau magnétique, on dissout le SBSC dans 20ml de THF.

Après la dissolution de notre SBSC, on ajoute au mélange réactionnel de la TEA et on chauffe jusqu'à 80°C pendant 8h.

Le produit obtenu de la réaction est mis a séché dans une boîte à pétri pendant 24h par simple évaporation à température ambiante. (figure II.3)



**Figure II.3 :** SBS Chlorométhylé quaternisé dans une boîte de Petri.

### III.1.2.2. Méthode 2 :

Dans un ballon de 100 ml, on dissout la masse de SBSC préparée dans 20 ml de THF sous agitation à température ambiante.

Après la dissolution totale de SBSC dans le THF, on ajoute 1 ml de TEA dans le mélange réactionnel et on le met sous agitation pendant 90 sec.

On met la solution obtenu dans une boîte de Petri et on la sèche dans l'étuve à 70°C pendant 24h.

### III.2. Synthèse des membranes échangeuses de cation :

#### III.2.1. Méthode 1 :

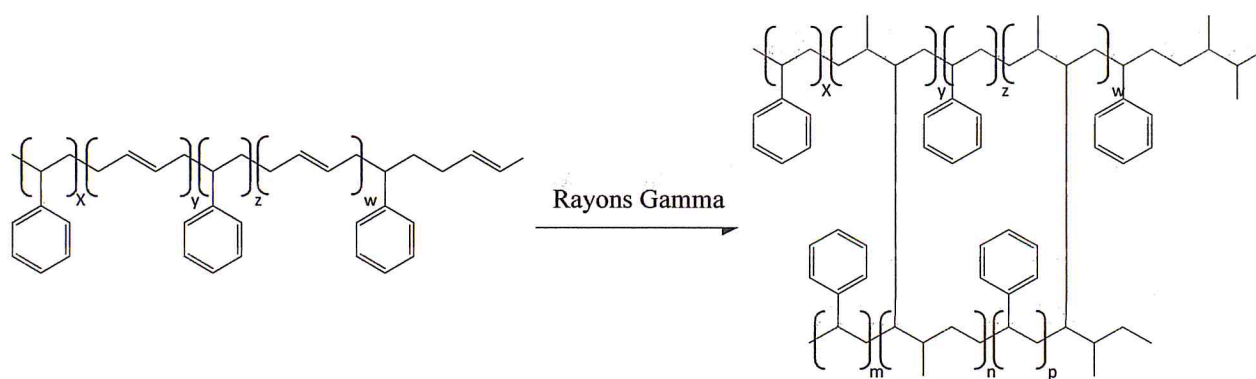
##### III.2.1.1. L'irradiation par rayons Gamma :

Dans un ballon monocol, on dissout 5g de copolymère SBS dans 50ml de chloroforme sous agitation constante pendant 6h à température ambiante.

Après la dissolution totale de SBS, on coule la solution sur des plaques en verre ou des boîtes de Petri en verre et on les sèche par une simple évaporation à l'air libre (sous la hôte et à température ambiante) pour obtenir des films SBS.

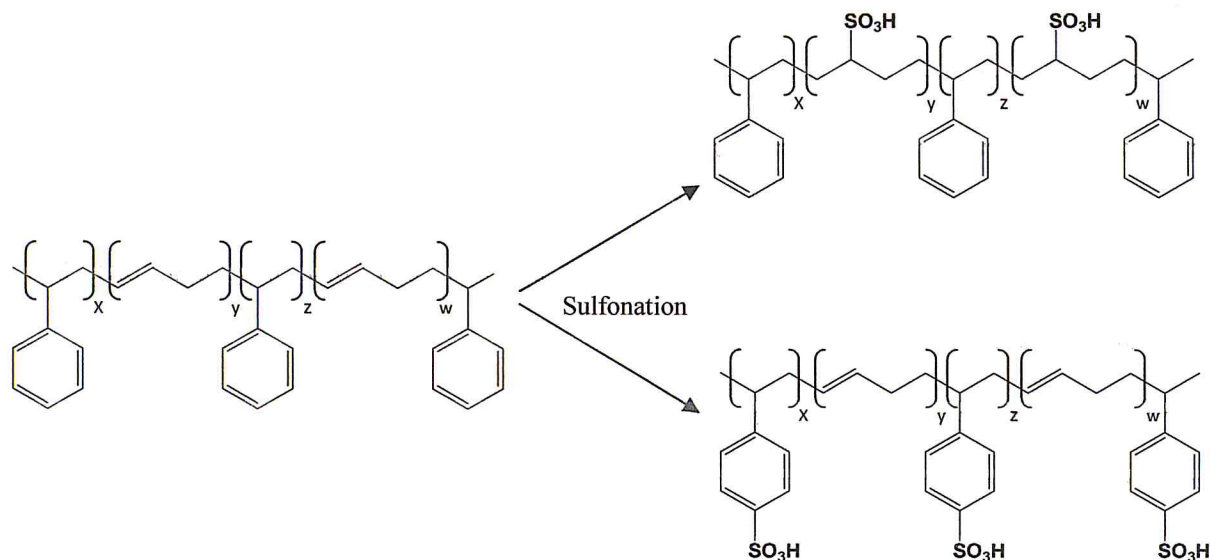
Les films séchés ont été coupés en des morceaux de 7cm x 7cm de taille, ensuite on les scelle individuellement dans un emballage en papier aluminium.

Par la suite, les échantillons préparés ont été irradiés à des doses totales absorbées de 25, 50, 100, 200, et 250 kGy par un rayon gamma (un taux de 10 kGy / h de dose).



**Figure II.4 :** Représentation chimique de SBS irradié par rayon Gamma

Si on n'a pas irradié les films de SBS par rayon Gamma, lors de la sulfonation on obtient deux possibilités de fixation de la fonction sulfate (figure II.5), la première est l'attachement de la fonction avec l'unité butadiène et la deuxième est l'attachement de la fonction avec le noyau styrène (en position para).



**Figure II.5 :** La représentation chimique des produits obtenus lors de la sulfonation directe de SBS

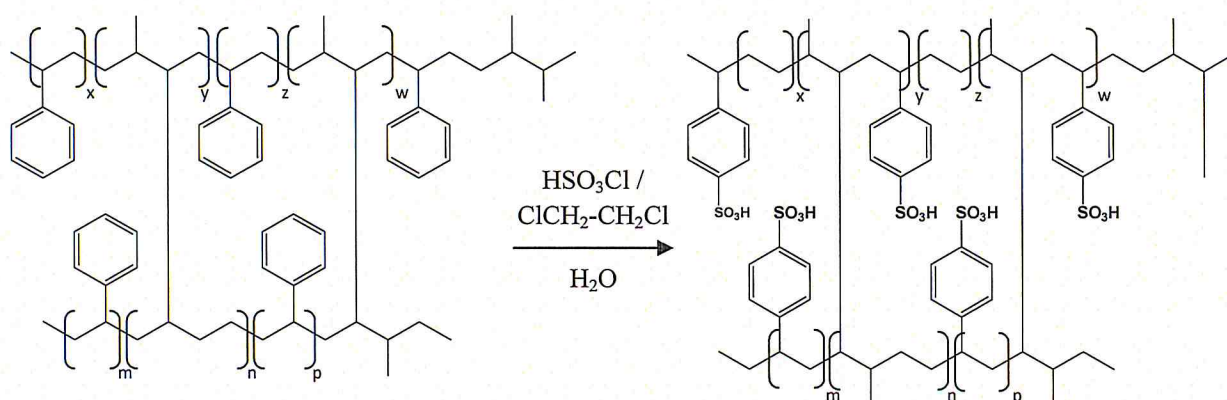
### III.2.1.2. La sulfonation :

La sulfonation, de films de SBS irradiés par rayons gamma (SBSI), a été réalisée selon la méthode suivante :

Les films SBSI préparés (98% des teneurs en gel) ont été trempés dans des différentes concentrations d'une solution diluée de l'acide chlorosulfurique avec du 1,2-dichloroéthane (0,1 à 2% en vol. de l'acide chlorosulfurique dans le 1,2-dichloroéthane) pendant 24 h.

Après on lave les films avec du 1,2-dichloroéthane suivi par de l'eau distillée à plusieurs reprises avant les hydrolyser dans l'eau distillée à  $80^\circ\text{C}$  pendant 12 h.

Après l'hydrolyse, les membranes ont été lavées avec de l'eau distillée, puis séchées à  $60^\circ\text{C}$  pendant 12 h dans une étuve à vide.



**Figure II.6 :** L'équation de la réaction de sulfonation

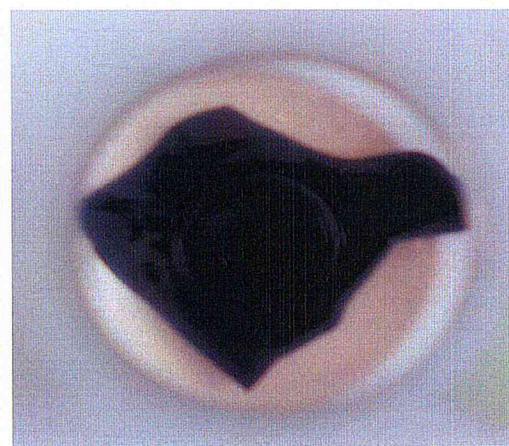
### III.2.2. Méthode 2 :

On a essayé la sulfonation directe des films de SBS, on a préparé deux solutions de l'acide chlorosulfurique dilué dans le 1,2-dichloroéthane, la première solution est de concentration égale à 1% (v/v) (figure II.7) et la deuxième de 2% (v/v) (figure II.8).

On fait plongé les films de SBS (2,5 cm x 2,5 cm) dans les solutions préparés pendant 15 à 30 min, après on les lave avec de l'eau distillée.



**Figure II.7 :** Filme SBS dans 1% de l'acide chlorosulfurique



**Figure II.8 :** Film SBS dans 2% de l'acide chlorosulfurique



## IV. Caractérisation des membranes :

### IV.1. Caractérisation statistique et dynamique :

#### IV.1.1. Tests de solubilités :

Les propriétés de solubilité du SBS ainsi que le produit chlorométhylé SBSC, le quaternisé SBSCQ, l'irradié SBSI et le sulfoné SBSIS sont testés dans différents solvants polaires et non-polaires.

#### IV.1.2. 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, provoquant ainsi la formation des radicaux  $\text{HO}^\circ$  et  $\text{HO}_2^\circ$  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. On étudie donc la variation du poids d'une pièce de membrane (3x3cm) placée dans le réactif de Fenton (4 ppm de sulfate de fer ( $\text{FeSO}_4$ ) dans 3% de l'eau oxygéné ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )) à 80 °C sous agitation. L'échantillon sera pesé dans des intervalles réguliers de temps [49].

#### IV.1.3. 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 [1].

La membrane est trempée dans l'eau désionisée à 30 °C pendant 48 h 00, et pesée immédiatement puis, après cela elle est séchée à 60 °C [49]. La teneur en eau est exprimée en masse d'eau par gramme de membrane sèche et elle est calculée comme suit :

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{masse de la membrane humide}}{\text{masse de la membrane sèche}} \cdot 100 \quad (\text{II.1})$$

#### IV.1.4. 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  $\text{Cl}^-$  et  $\text{OH}^-$ , 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 SBSCQ est trempée dans 100 ml de la solution 0,1 M de HCl pendant 48 h pour subir un procédé d'échange ionique [49].

La solution avec la membrane sera titrée avec une solution de KOH de 0,1 M [49]. Les valeurs du CEI ( $\text{még.g}^{-1}$ ) seront calculées à partir de l'équation suivante :

$$\text{C.E.I (még.g}^{-1}\text{)} = \frac{M_{\text{OHCl}} - M_{\text{e HCl}}}{m_d} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$M_{0\text{HCl}}$  : Milliéquivalents de HCl avant titrage.

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

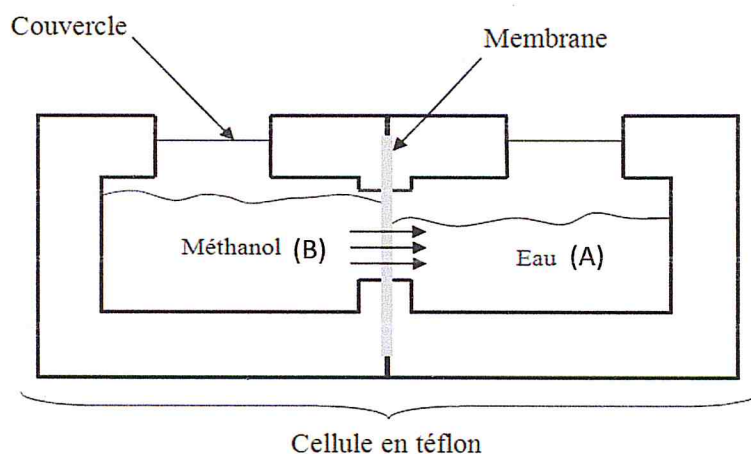
$m_d$  : masse de membrane sèche.

#### IV.1.5. La perméabilité d'une MEI :

Toute membrane échangeuse d'ions réelle laisse passer des ions et des solvants de différentes natures. Nous parlons alors de la perméabilité de diffusion ionique et de la perméabilité aux solvants. La perméabilité de diffusion ionique, comme la conductivité membranaire, est une grandeur largement utilisée pour la caractérisation des MEI. Toutefois, la perméabilité aux solvants ne s'est développée que ces dernières années avec la prise de conscience de l'importance du transfert de solvant dans la limitation des rendements des opérations d'électrodialyse ou dans la contamination des catalyseurs des piles à combustibles par le méthanol.

La détermination de la perméabilité au méthanol repose sur le suivi de l'évolution de la concentration de la solution diluée en fonction du temps. Cette solution diluée est souvent constituée d'eau désionisée. Il existe deux manières de suivre cette variation, soit en continu en introduisant un capteur dans le compartiment dilué soit en discontinu en analysant la concentration du même compartiment à la fin de l'expérience ou par des prélèvements ponctuels.

La cellule en téflon (la seule qu'on a trouvé) représentée dans la figure II.9, est constituée de deux parties assemblées entre elles par l'intermédiaire de quatre tiges filetées de diamètres 6 mm, à l'extérieur des deux compartiments. La membrane étudiée est placée dans l'épaulement central de la cellule. L'un de ces deux compartiments (compartiment A) contient 40 cm<sup>3</sup> d'eau désionisée et l'autre (compartiment B) le même volume de méthanol. On prélève une très petite quantité chaque heure pendant 4 h.



**Figure II.9 :** Le dispositif expérimental utilisé lors du test de perméabilité de membrane au méthanol.

La méthode de détection doit être précise et sensible car, pour les faibles concentrations du côté concentré, les concentrations mesurées du côté dilué sont très faibles [50]. Les méthodes les plus usuelles sont les méthodes potentiométriques, spectrophotométriques ou conducti-métriques. Une méthode simple semble être envisageable pour déterminer le titre volumique du méthanol dans l'eau est la chromatographie en phase gazeuse.

La chromatographie en phase gazeuse utilisée généralement pour les dosages de solvants dans des solutions mixtes. C'est une méthode qui permet de doser des espèces en phase vapeur, tels que les solvants ou les molécules organiques. L'appareil de chromatographie en phase gazeuse utilisé est un SHIMADZU modèle GC-17A (figure II.10), muni d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne du type SE30, et utilisant l'azote comme gaz vecteur.

Les conditions d'analyses sont comme suit :

- la température de la colonne 60 °C.
- La température de l'injecteur 250 °C.
- La température du détecteur 260 °C.
- Le débit du gaz vecteur 60 ml / min.



**Figure II.10 :** L'appareil de CPG utilisé lors de la détermination de concentration de méthanol dans le compartiment dilué.

Pour estimer la teneur en méthanol passée dans le compartiment A, d'après les analyses faites par CPG, nous avons tracé une courbe d'étalonnage, représentant la variation des aires des pics chromatographiques en fonction de la teneur en méthanol, nous avons alors travaillé avec des solutions eau/méthanol dans un domaine de pourcentages volumiques allant de 20 à 80%. Les chromatogrammes, ainsi que la courbe d'étalonnage figurent en annexe de ce document.

#### **IV.2. Caractérisation structurale :**

Les polymères synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

##### **IV.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :**

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 [1].

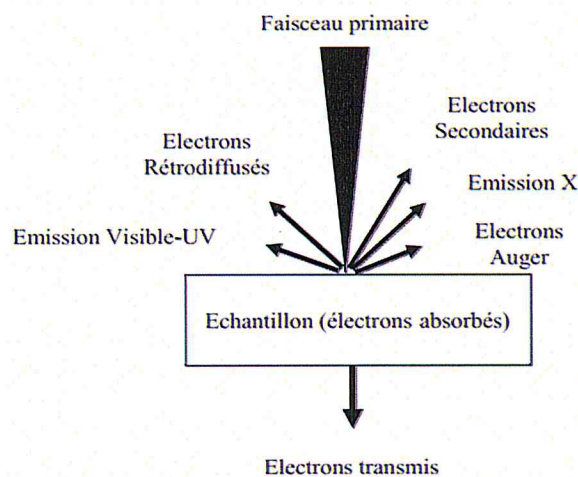
Les analyses FT-IR ont été effectuées avec un JASCO FT/IR 4100. Les bornes des bandes d'adsorption ont été fixées par défaut entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  et le nombre de balayage est égal à 2.



**Figure II.11** : Photo de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier utilisé.

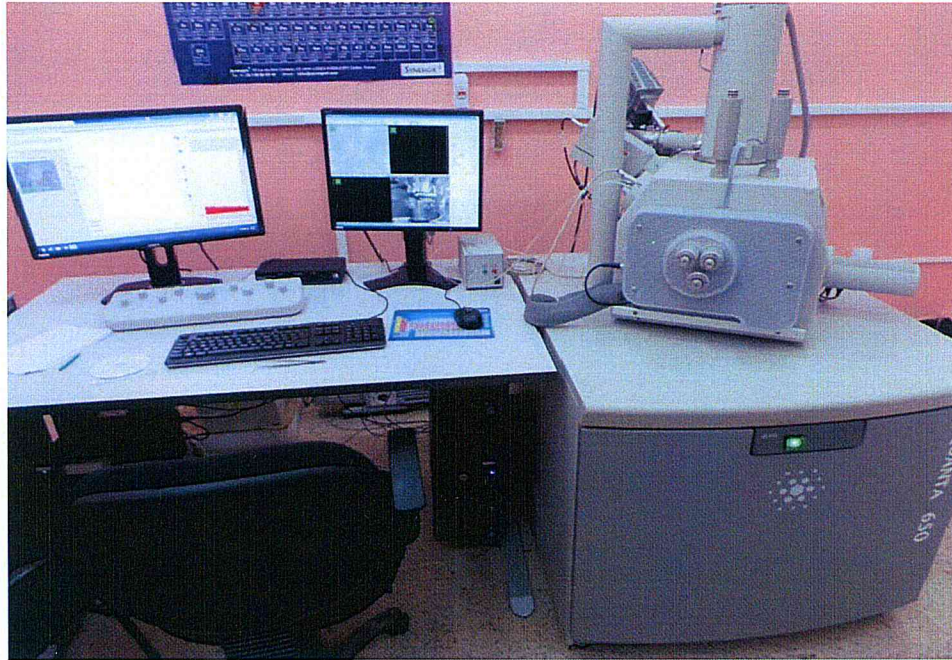
#### IV.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy*) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière (figure 12). Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface [36].

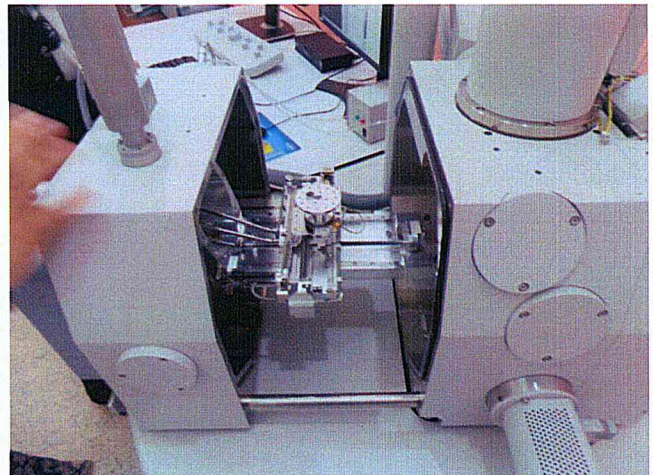
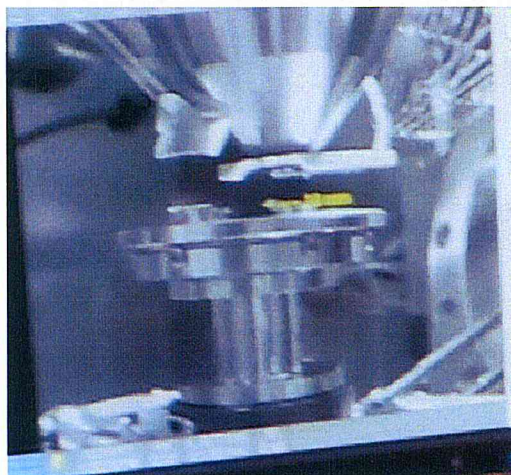


**Figure II.12** : Schéma simplifié des interactions électron- matière.

Le MEB permet d'obtenir des informations sur la morphologie (géométrie et taille) des éventuels défauts sur la surface ou dans la tranche des membranes échangeuses d'ions. L'appareil utilisé est un QUANTA modèle 650.

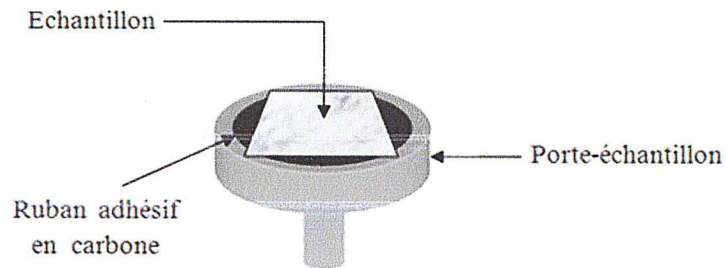


**Figure II.13 :** Photo du microscope électronique à balayage utilisé.



**Figure II.14 :** Photo à l'intérieur du microscope électronique à balayage utilisé.

De petits échantillons de SBSC et SBSCQ sont découpés (1cm x 1cm). La figure 15 représente un support métallique sur lequel est monté l'échantillon. La membrane est fixée sur un porte-échantillon à l'aide d'un ruban adhésif en carbone, afin d'assurer un contact électrique entre les deux parties.



**Figure II.15 :** Schéma simplifié d'un échantillon préparé pour le MEB.



***Chapitre III :***  
***Résultats et discussions***

Dans le chapitre précédent nous avons présenté les conditions opératoires et méthodes utilisées pour la synthèse de membranes échangeuses d'ions à base de SBS et les caractérisations statiques, dynamiques et structurales effectués sur ces membranes.

Et dans ce chapitre nous présentons l'essentiel de nos résultats expérimentaux.

## I- Caractérisations statiques et dynamiques :

### I.1. Testes de solubilité :

Les propriétés de solubilité du SBS et le produit chlorométhylé SBSC, ainsi que le produit chlorométhylé-quaternisé SBSCQ<sub>1</sub> (synthétisé par la première méthode) et le produit chloro-méthylé-quaternisé SBSCQ<sub>2</sub> (synthétisé par la deuxième méthode) sont résumées dans le Tableau III.1, et les propriétés de solubilité du SBS réticulé par irradiation par rayons gamma dans différentes doses SBSI et le produit sulfoné SBSIS sont résumées dans le Tableau III.2.

**Tableau III.1 :** Les propriétés de solubilité du SBS, SBSC, SBSCQ<sub>1</sub> et SBSCQ<sub>2</sub> dans différents solvants

	Toluène	THF	DMF	Méthanol	CHCl <sub>3</sub>	Eau
SBS	+	+	+	-	+	-
SBSC	+	+	+	-	+	-
SBSCQ <sub>1</sub>	+	+	+	-	+	-
SBSCQ <sub>2</sub>	+	+	+	-	+	-

+ : soluble

- : insoluble

**Tableau III.2** : Les propriétés de solubilité du SBSI et SBSIS dans différents solvants

	<b>Toluène</b>	<b>THF</b>	<b>DMF</b>	<b>Méthanol</b>	<b>CHCl<sub>3</sub></b>	<b>Eau</b>
<b>SBSI</b> (50kGy)	-	-	-	-	-	-
<b>SBSI</b> (100kGy)	-	-	-	-	-	-
<b>SBSI</b> (150kGy)	-	-	-	-	-	-
<b>SBSI</b> (200kGy)	-	-	-	-	-	-
<b>SBSI</b> (250kGy)	-	-	-	-	-	-
<b>SBSIS</b> (50kGy)	gonflement	gonflement	-	-	gonflement	gonflement
<b>SBSIS</b> (100kGy)	gonflement	gonflement	-	-	gonflement	gonflement
<b>SBSIS</b> (150kGy)	-	-	-	-	-	-
<b>SBSIS</b> (200kGy)	-	-	-	-	-	-
<b>SBSIS</b> (250kGy)	-	-	-	-	-	-

+ : soluble

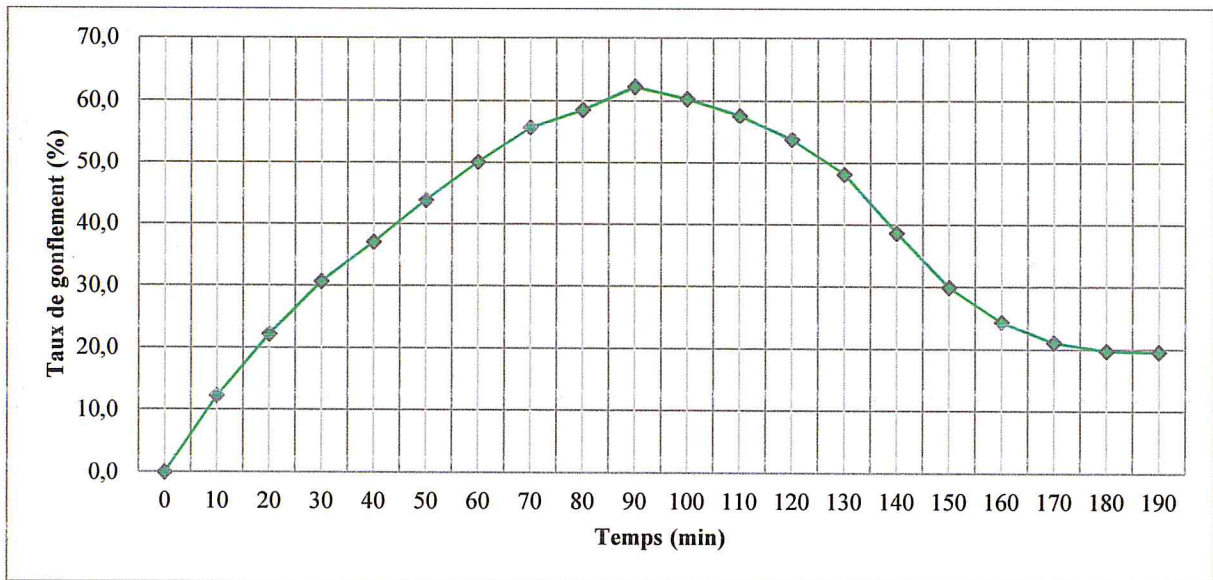
- : insoluble

On peut conclure que notre polymère est soluble dans plusieurs solvants polaires et non polaires tels que : le toluène, THF, DMF et le chloroforme, mais lorsqu'on le réticule, il devient totalement insoluble dans tous ces solvants.

### **I.2. Stabilité oxydative :**

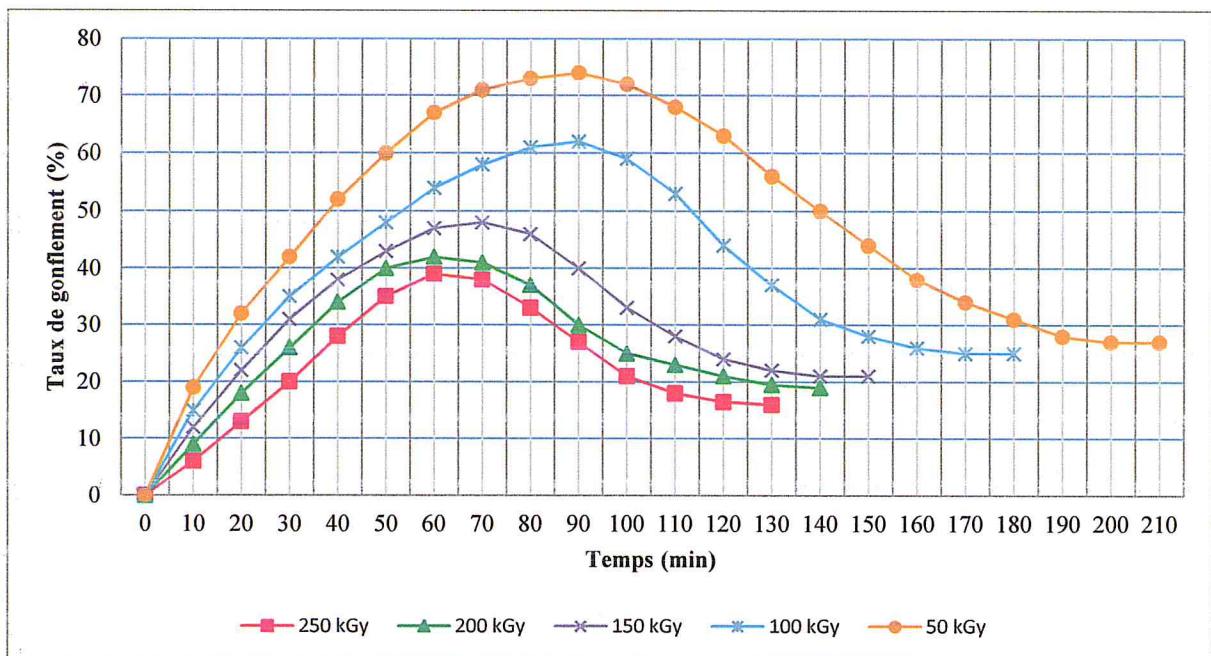
Il est essentiel que les membranes échangeuses d'ions aient une bonne stabilité oxydante dans l'environnement de fonctionnement dur des piles à combustible.

La Figure III.1, illustre les pertes de poids de membrane SBSCQ en fonction du temps. Une augmentation graduelle du poids est observée jusqu'à 90 minutes avec un gain en masse de plus de 60% du poids initial de la membrane, probablement due au gonflement des membranes en raison de l'augmentation de la température, suivie d'une diminution de ce gonflement. Par ailleurs, aucune dégradation de la membrane n'est observée.



**Figure III.1 :** Perte de poids de la membrane SBSCQ dans le réactif de Fenton.

En ce qui concerne les pertes de poids des membranes SBS irradiées et sulfonées (SBSIS) (figure III.2), on peut constater d'une part, que le taux de gonflement du polymère irradié à forte dose, c'est-à-dire le plus réticulé, est le moins important ; et d'autre part que la perte de masse est moins importante.



**Figure III.2 :** Perte de poids des membranes SBSIS de différentes doses d'irradiation dans le réactif de Fenton.

Par comparaison entre la membrane réticulée à forte dose de radiation (250 kGy) et la membrane réticulée à faible dose (50 kGy), on peut dire que le gonflement a diminué lorsque le taux de réticulation augmente.

On a confirmé donc que la réticulation des membranes échangeuses d'ions minimise leur gonflement, et augmente leur stabilité dimensionnelle, puisque aucune dégradation n'est détecté.

### I.3. 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.

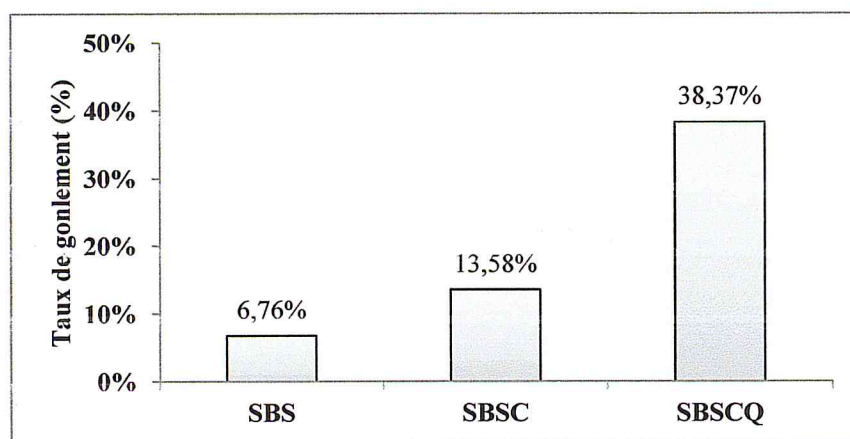
La teneur en eau est exprimée en masse d'eau par gramme de membrane sèche et elle est calculée comme suit :

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

Avec :

$m_w$  : la masse de l'eau dans la membrane.

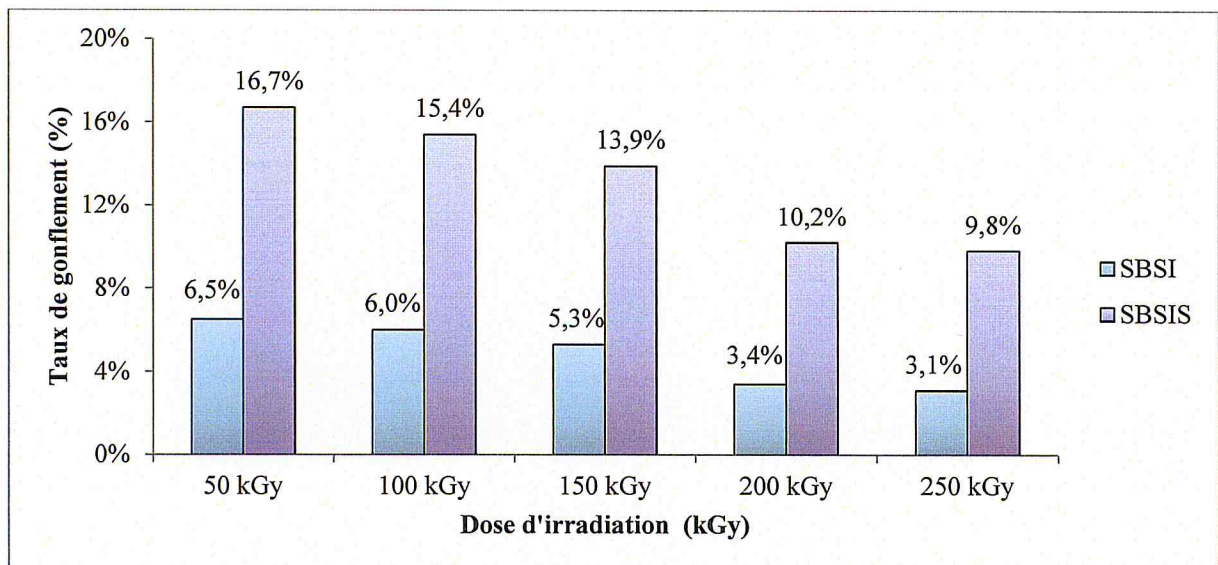
$m_s$  : la masse de la membrane sèche.



**Figure III.3** : Taux de gonflement du SBS, SBSC et SBSCQ dans l'eau désionisé à 30 °C pendant 48 h.

La rétention d'eau de la membrane SBSCQ (38,37%) est plus grande à celle du SBSC (13,58%) et de SBS commerciale (6,76%). Cette variation du pourcentage de sorption est attribuée à la nature du groupe fonctionnel que chaque polymère porte. Apparemment, SBSCQ est le polymère le plus polaire, alors que SBS est moins polaire. Cette absorption d'eau indique que l'introduction du groupe d'ammonium quaternaire convertit le SBS hydrophobe en un polymère hydrophile.

On note aussi que le taux de gonflement de la membrane SBSCQ est proche de celle de la membrane Nafion<sup>®</sup> 115 (~ 36%) [51], il est à rappeler qu'un taux de gonflement bas affecte la conductivité ionique de la membrane.



**Figure III.4** : Taux de gonflement du SBSI et SBSIS de différente dose d'irradiation dans l'eau désionisé à 30°C pendant 48h.

On ce qui concerne les membranes SBSIS, on remarque que le taux de gonflement du SBSI est légèrement inférieur à celui du SBS initial (6,76%), ce qui est dû à la réticulation, qui a pour effet de réduire les espaces libres à l'intérieur du réseau macromoléculaire. Par ailleurs le gonflement diminue graduellement en fonction de la dose des radiations, cette dose est proportionnelle au taux de réticulation.

Pour les membranes SBSIS, le taux de gonflement varie de 16,7% à 9,8% ce qui est inférieur à ce qui est donné dans la littérature par Kim et al [52], qui ont travaillé sur du SBS réticulé par rayons photolumineux (UV).

#### I.4. La capacité d'échange ionique :

La capacité d'échange ionique (CEI) expérimentale a été calculée à partir de l'équation (II.2) pour le SBSCQ synthétisé par la 1<sup>ère</sup> méthode (SBSCQ<sub>1</sub>), (SBSCQ) synthétisé par la 2<sup>ème</sup> méthode (SBSCQ<sub>2</sub>), et pour les membranes SBS irradié et sulfoné (SBSIS) (à différentes dose d'irradiation) 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.

Les capacités d'échanges ioniques de membranes synthétisées sont résumées dans le tableau III.3 suivant :

**Tableau III.3** : Les valeurs de capacité d'échange ionique de membranes synthétisées.

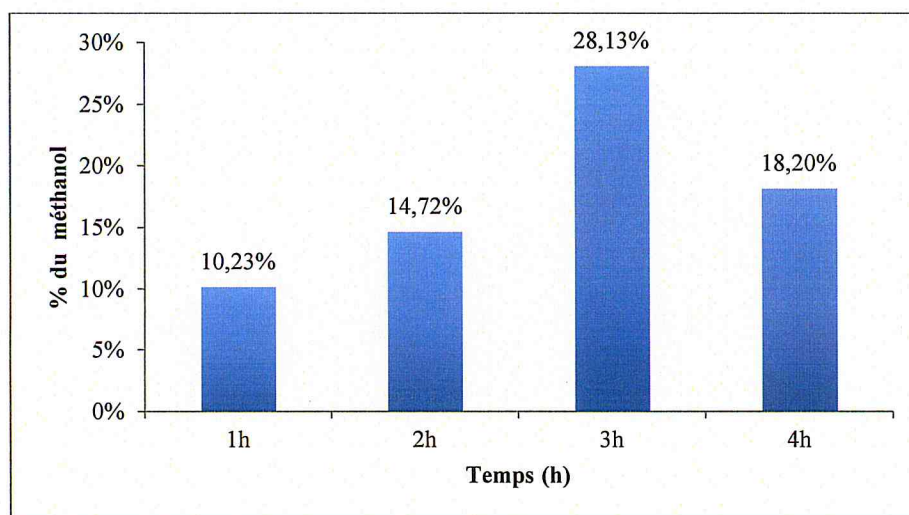
Type	Membrane	CIE (még.g <sup>-1</sup> )
Membrane anionique	SBSCQ <sub>1</sub>	1,418
	SBSCQ <sub>2</sub>	1,341
Membrane cationique	SBSIS 50kGy	2,854
	SBSIS 100kGy	2,705
	SBSIS 150kGy	2,491
	SBSIS 200kGy	2,412
	SBSIS 250kGy	2,373

La valeur de la capacité d'échange ionique pour la membrane SBSCQ est de l'ordre de 1,3-1,4 méq.g<sup>-1</sup> ce qui légèrement supérieure à la valeur obtenue par Ogumi et al [53] (1,15-1,25 méq.g<sup>-1</sup>).

Pour les membranes SBSIS, les valeurs de la capacité d'échange ionique varient de 2,3 à 2,8 méq.g<sup>-1</sup>, légèrement inférieurs aux travaux de Lee et al [54] qui étaient de l'ordre de 3,2 méq.g<sup>-1</sup>. Toutefois, il est à rappeler que ce dernier à utiliser des solutions d'acide chlorosulfurique avec une concentration de 0,5% (dans le 1,2-dichloroéthane), par contre, nous avons utilisé dans nos travaux des concentrations en acide chlorosulfurique de l'ordre de 0,1%.

### I.5. La perméabilité d'une MEI :

La perméabilité des membranes SBSCQ à été déterminée en utilisant la cellule décrite dans le chapitre précédent. L'étude de la perméabilité des membranes échangeuses d'ions vis-à-vis du méthanol est importante en vue de son application dans les piles à combustibles à méthanol direct (DMFC).



**Figure III.5 :** La variation du pourcentage volumique du méthanol dans le compartiment (A) après perméation à travers la membrane SBSCQ en fonction du temps.

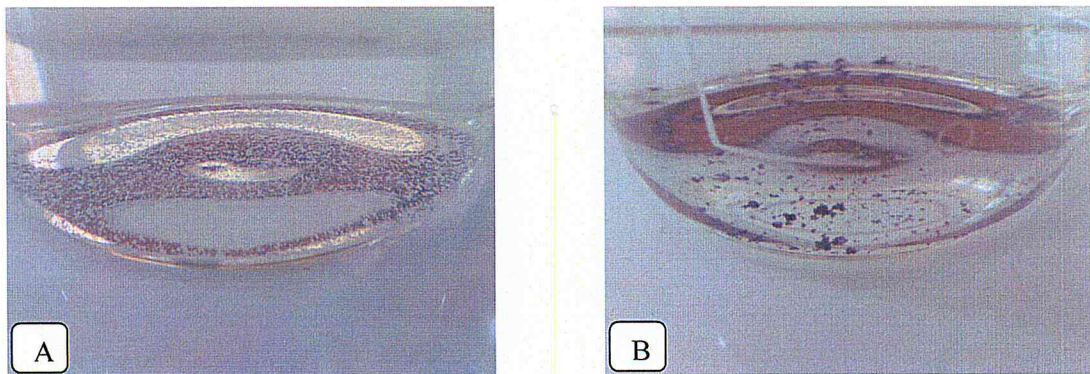
La figure III.5 représente la variation du pourcentage volumique du méthanol passant dans le compartiment A et ceux en fonction du temps, on remarque un premier régime



transitoire où la quantité de méthanol dans le receveur augmente très rapidement au bout de trois heures, suivi d'un régime stationnaire où les variations deviennent linéaires.

### I.6. Mise en évidence de l'échange ionique :

Pour ce test, un petit morceau de la membrane anionique SBSCQ a été trempé dans une solution préparée de nitrate d'argent à 0,1M dans de l'eau distillée, après quelques minutes, il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent AgCl et qui noircit à la lumière (figure III.6).

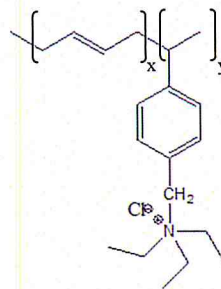
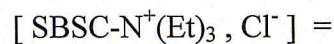


**Figure III.6 :** Précipitation de chlorure d'argent, (A) AgCl avant exposition à la lumière, (B) AgCl après exposition à la lumière.

Sous l'équation suivante :



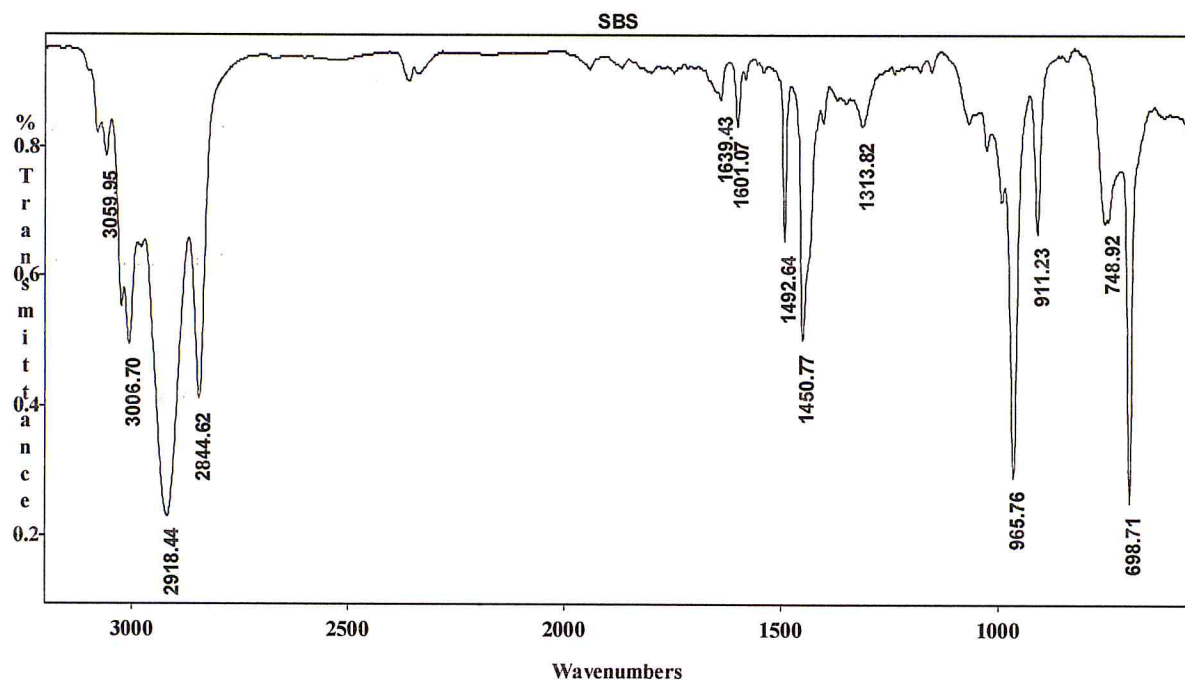
Avec :



## II- Caractérisation structurale

### II.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :

Le spectre FTIR du SBS sous forme d'un film représenté dans la figure III.7, il regroupe les différentes bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du SBS (polystyrène et polybutadiène).



**Figure III.7 :** Spectre FT-IR de poly (styrène-bloc-butadiène-bloc-styrène) dans le chloroforme.

Les bandes ( $965\text{ cm}^{-1}$ ,  $1313\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1492\text{ cm}^{-1}$ ,  $1601\text{ cm}^{-1}$ ,  $1639\text{ cm}^{-1}$ ,  $2844\text{ cm}^{-1}$ ,  $2918\text{ cm}^{-1}$ ,  $3006\text{ cm}^{-1}$  et  $3059\text{ cm}^{-1}$ ) sont les bandes caractéristiques de notre polymère SBS :

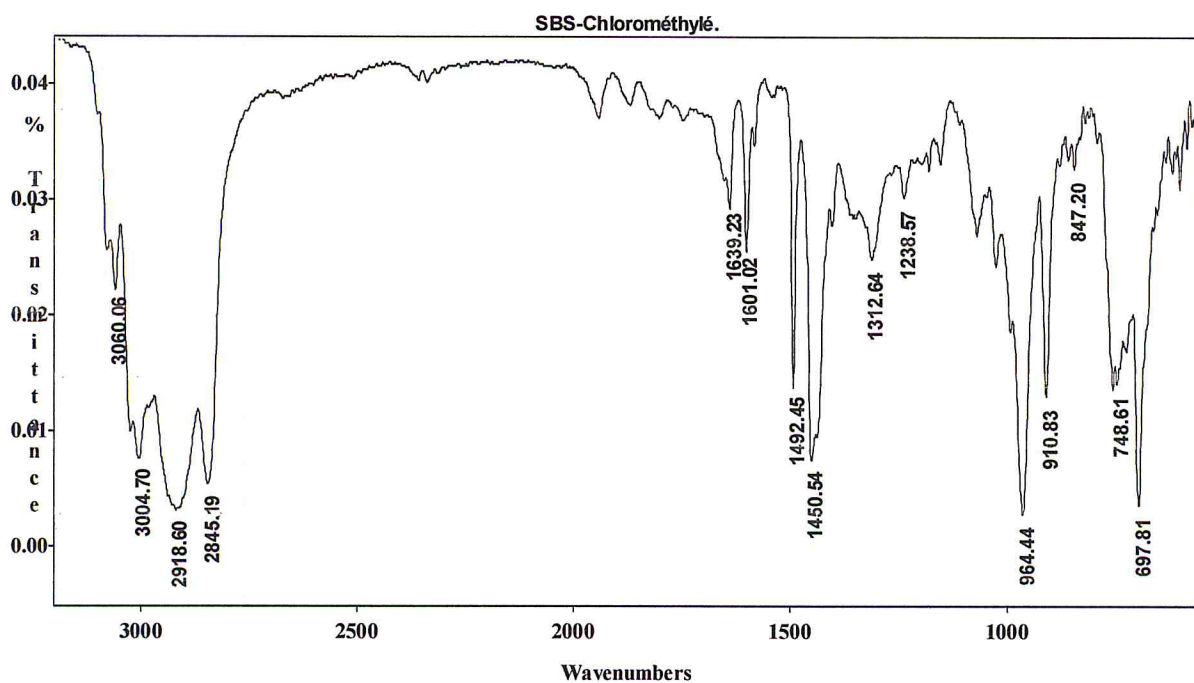
- $965\text{ cm}^{-1}$  : une bande intense de déformation hors plan de  $=\text{CH}-$  de butadiène.
- $1313\text{ cm}^{-1}$  : une petite bande de déformation dans le plan de  $=\text{CH}-$  de butadiène.
- $1450\text{ cm}^{-1}$  : une bande intense d'élongation d'un  $-\text{C}=\text{C}-$  aromatique.
- $1492\text{ cm}^{-1}$  : une bande fine d'élongation d'un  $-\text{CH}_2-$  aliphatique (de butadiène).
- $1601\text{ cm}^{-1}$  : une petite bande d'élongation d'un  $-\text{C}=\text{C}-$  aromatique.
- $1639\text{ cm}^{-1}$  : une petite bande d'élongation d'un  $-\text{C}=\text{C}-$  de butadiène.
- $2844\text{ cm}^{-1}$  : une bande fine d'élongation d'un  $=\text{CH}-$  aliphatique (de butadiène).
- $2918\text{ cm}^{-1}$  : une large bande d'élongation asymétrique d'un  $-\text{CH}_2-$  de butadiène.
- $3006\text{ cm}^{-1}$  : une petite bande d'élongation d'un  $-\text{C}=\text{C}-$  de butadiène.
- $3059\text{ cm}^{-1}$  : une petite bande d'élongation d'un  $=\text{CH}-$  aromatique.

### II.1.1. Membranes échangeuses d'anions :

Les spectres infrarouges de différentes membranes SBSC et SBSCQ sont présentés dans les figures (III.8, III.9, III.10). Ils nous ont permis de vérifier la présence des groupes chlorométhylé et aminés le polymère modifié.

Après chlorométhylation on a observé deux nouvelles bandes (figure III.8), vers  $847\text{ cm}^{-1}$  et  $1238\text{ cm}^{-1}$ , qui nous confirme le greffage du groupement  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ .

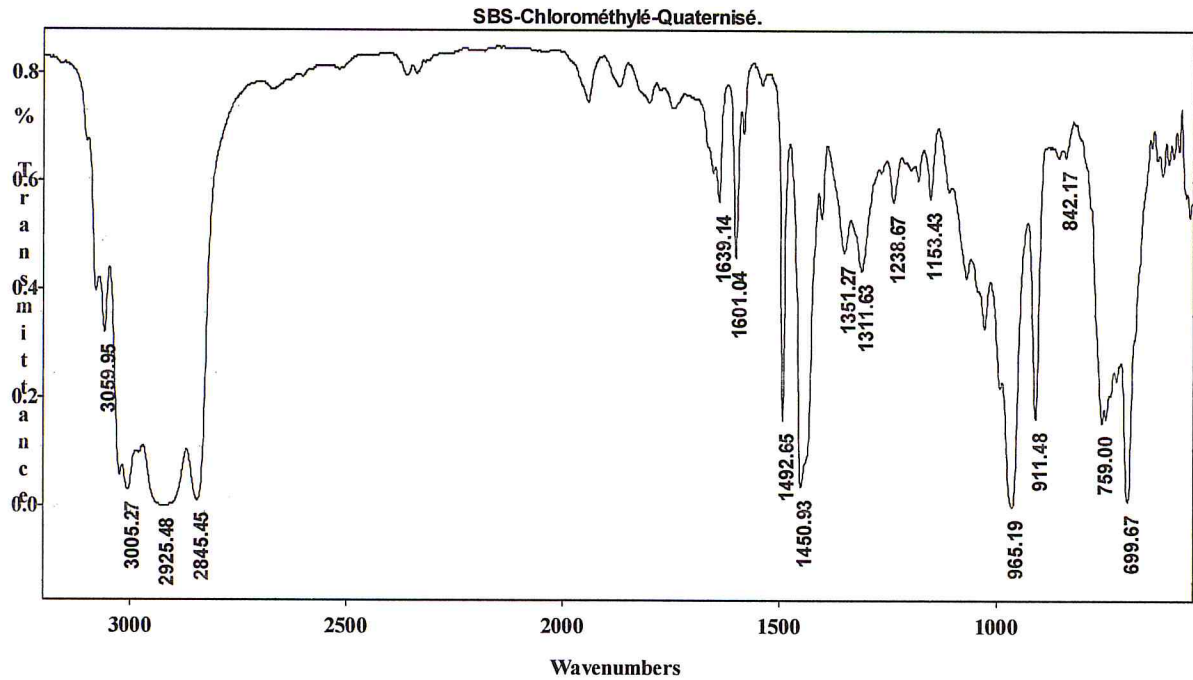
- $847\text{ cm}^{-1}$  : une petite bande de déformation hors du plan d'un  $=\text{CH}-$  aromatique disubstitué en position para.
- $1238\text{ cm}^{-1}$  : une petite bande d'élongation de  $\text{C}-\text{Cl}$  elle nous indique que le groupe  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  est substitué sur le noyau phényle.



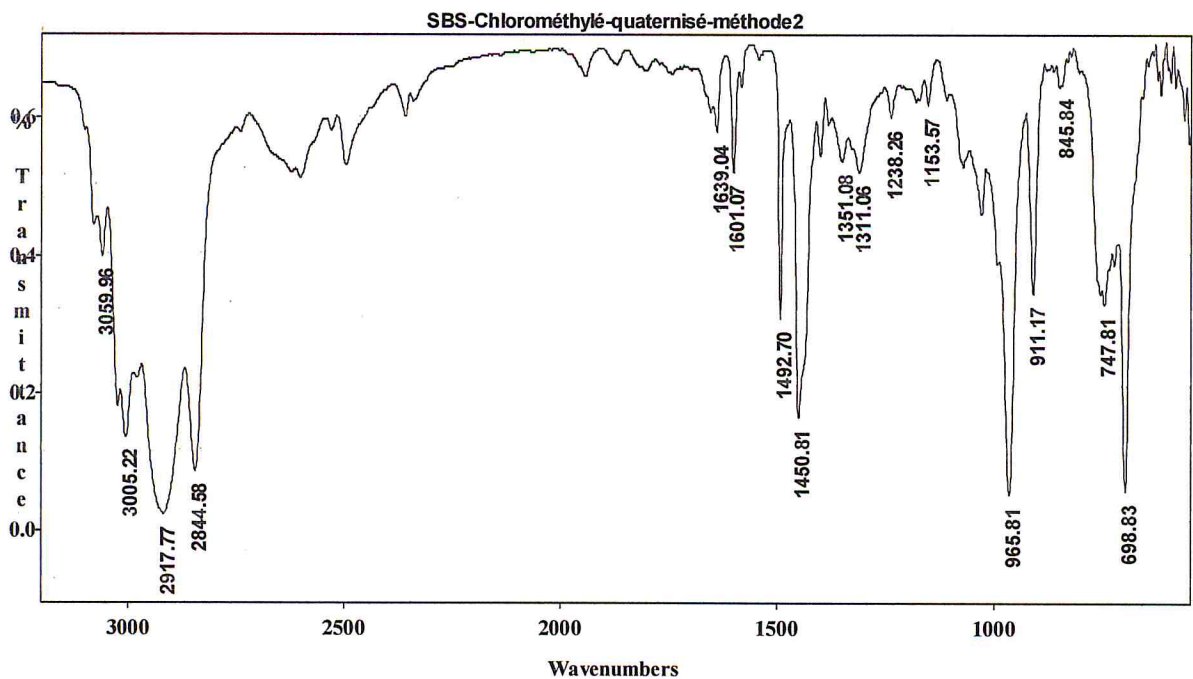
**Figure III.8** : Spectre FT-IR de poly (styrène-bloc-butadiène-bloc-styrène) Chlorométhylé.

Après quaternisation par la première méthode (figure III.9) et aussi par la deuxième (figure III.10), on a observé deux autres nouvelles bandes vers  $1153\text{ cm}^{-1}$  et  $1351\text{ cm}^{-1}$  dans les deux spectres aux mêmes régions sauf que les intensités ne sont pas les mêmes, ces deux

bandes sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison C-N, ce qui confirme l'amination de la membrane chlorométhylé.



**Figure III.9** : Spectre FT-IR de SBSCQ synthétisé selon la première méthode.



**Figure III.10** : Spectre FT-IR de SBSCQ synthétisé selon la deuxième méthode.

### II.1.1. Membranes échangeuses de cation :

Les spectres infrarouges de différentes membranes irradiées sont représentés dans les figures (III.11, III.12, III.13).

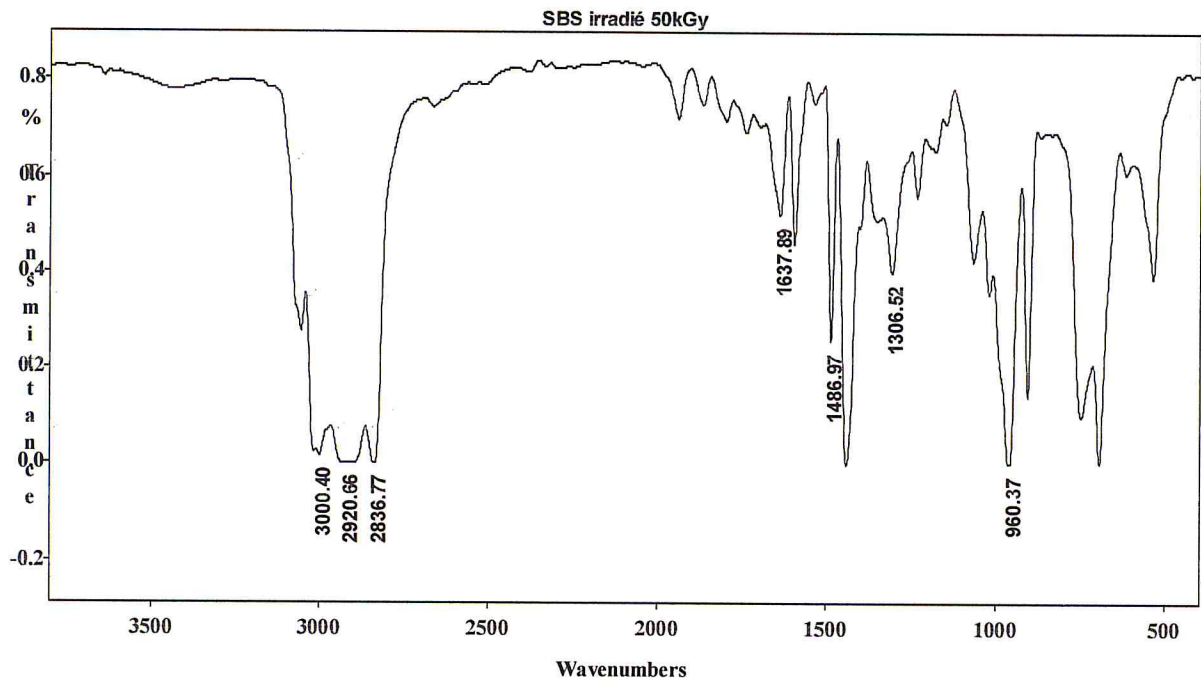


Figure III.11 : Spectre FT-IR de SBS irradié à 50kGy

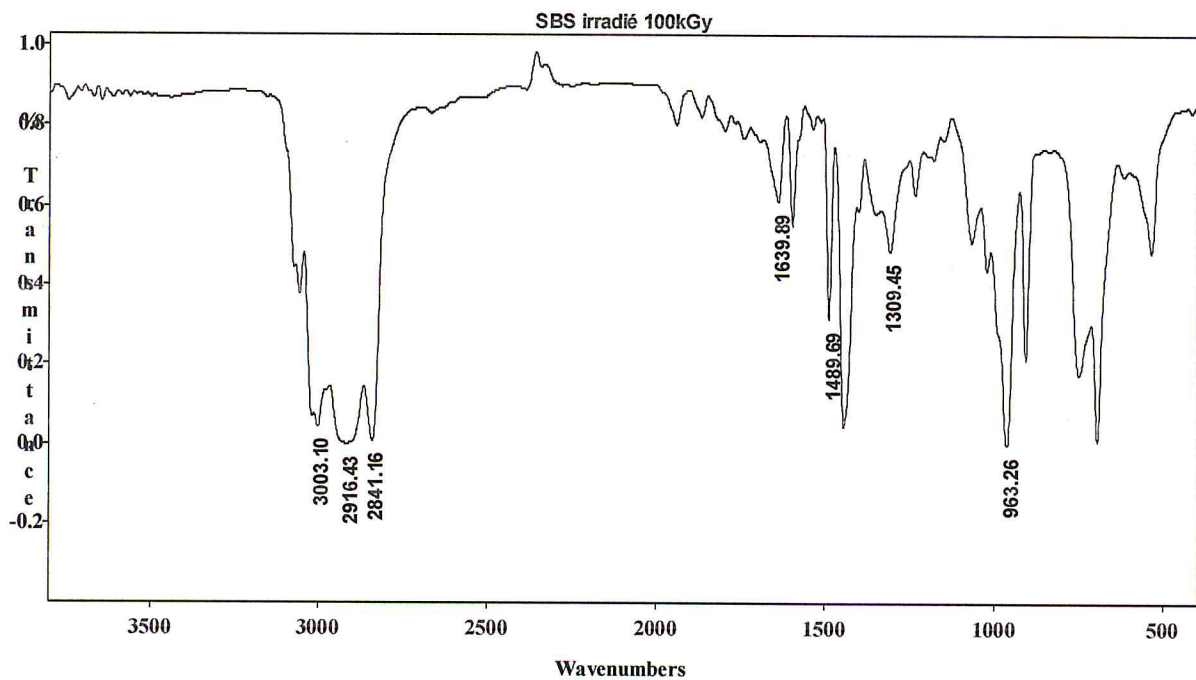


Figure III.12 : Spectre FT-IR de SBS irradié à 100kGy

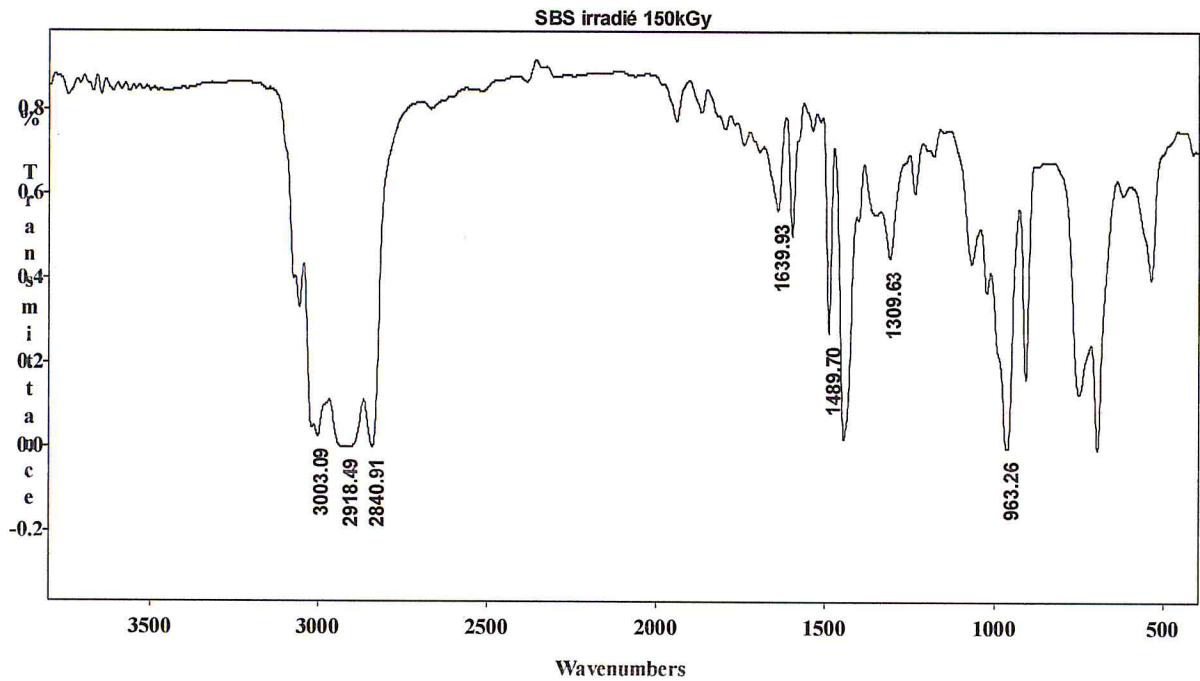


Figure III.13 : Spectre FT-IR de SBS irradié à 150kGy

Afin de mieux apprécier l'effet de la réticulation sur les bandes caractéristiques de l'unité polybutadiène (siège de la réticulation), nous avons effectué une superposition des spectres des trois membranes SBSI irradiées à des doses allant de 50 à 150 kGy, représenté dans la figure III.14 ci-dessous.

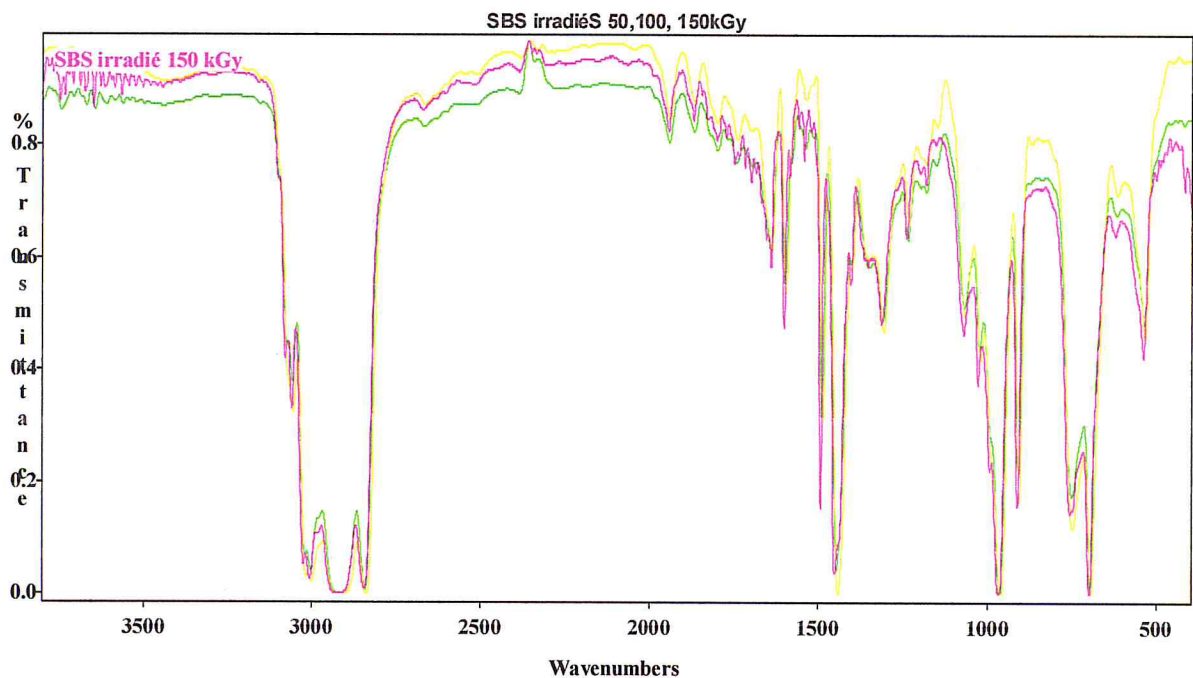


Figure III.14 : Superposition des spectres des membranes SBS irradiées de 50 à 150kGy

Avec :

- (Jaune) : SBS irradié avec 50 kGy.
- (Vert) : SBS irradié avec 100 kGy.
- (Mauve) : SBS irradié avec 150 kGy.

On remarque que les pics à  $910$  et  $966\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de la vibration de la liaison C-H proche de l'unité butadiène, ont une intensité qui diminue lorsque le taux des radiations augmente, ce qui indique que la réticulation a eu lieu.

En ce qui concerne les membranes irradiées et sulfonées SBSIS, leurs spectres représentés dans les figures (III.15, III.16, III.17), sur lesquels on remarque l'apparition d'un pic à  $1030\text{ cm}^{-1}$  relatif à la vibration asymétrique du groupement acide sulfonique. Ainsi qu'un pic vers la région de  $3500\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du groupement OH.

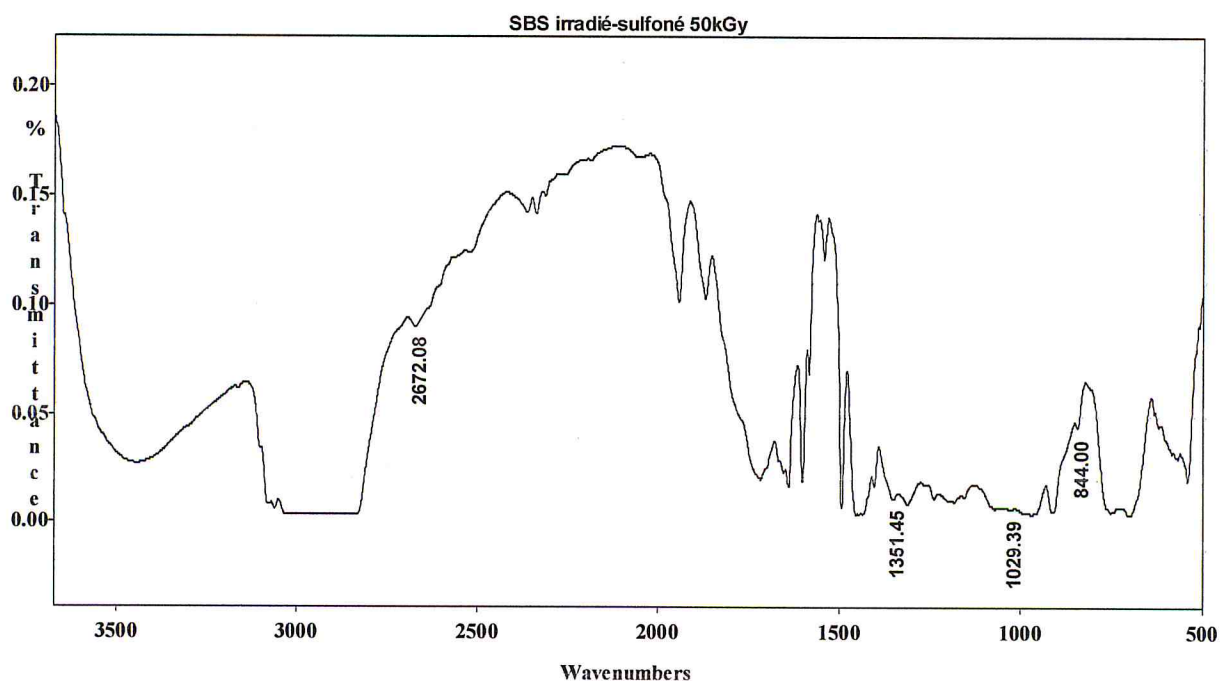


Figure III.15 : Spectre FT-IR de SBSIS (50kGy)

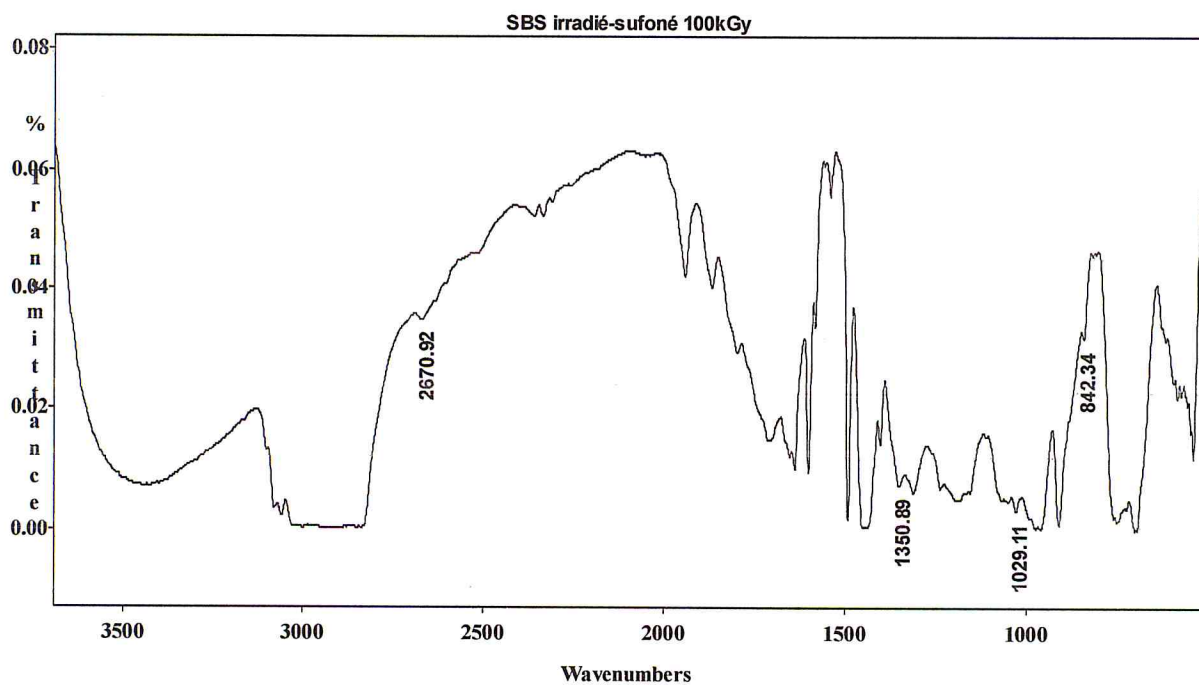


Figure III.16 : Spectre FT-IR de SBSIS (100kGy)

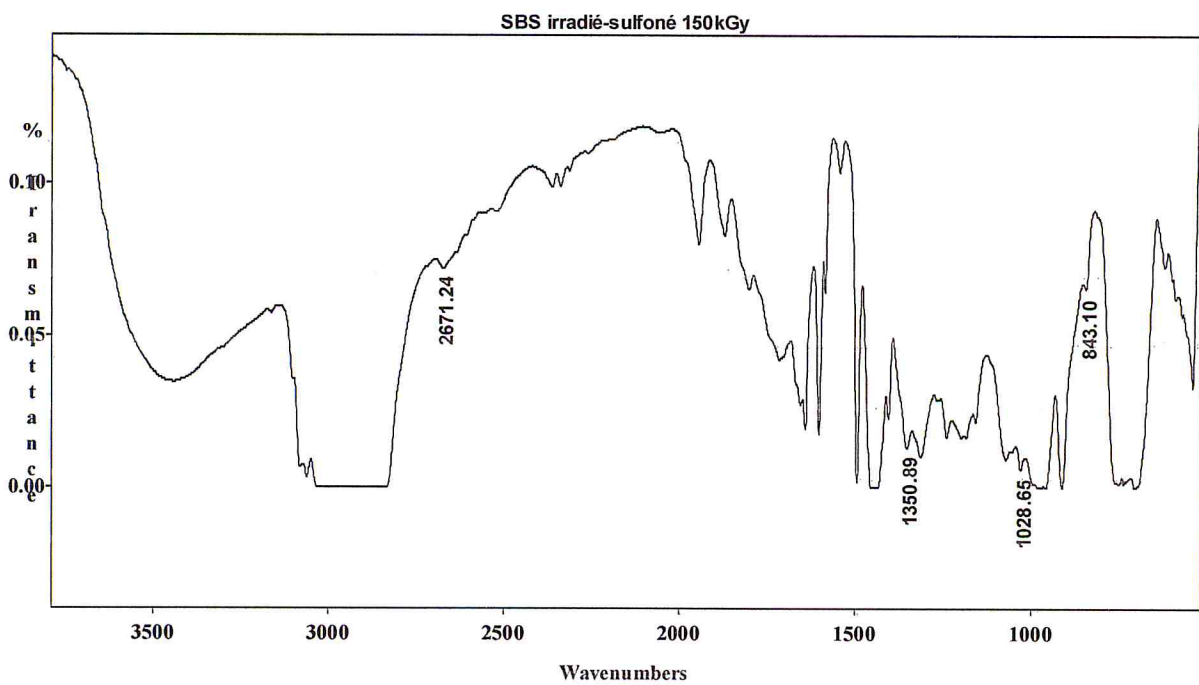
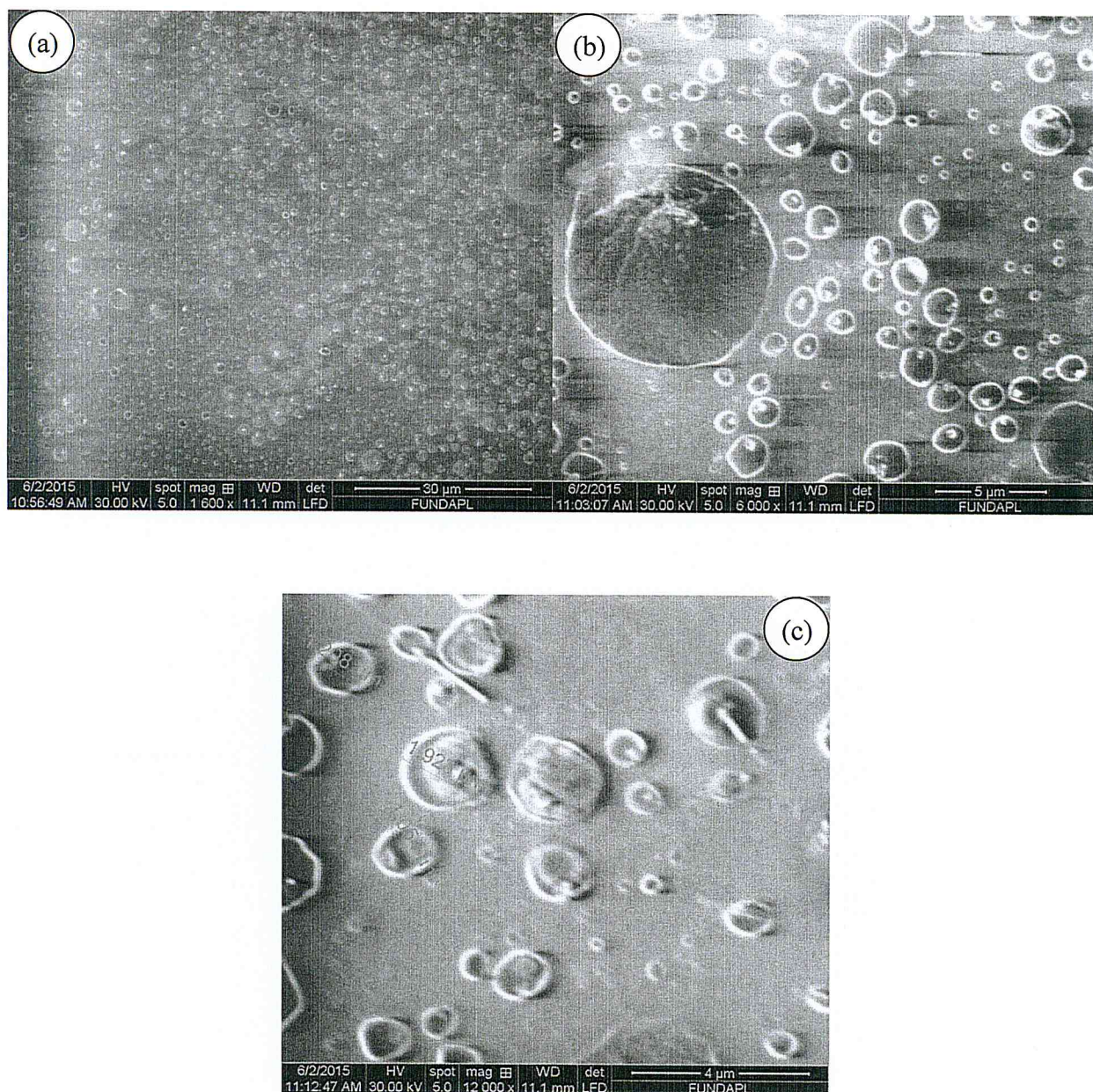


Figure III.17 : Spectre FT-IR de SBSIS (150kGy)

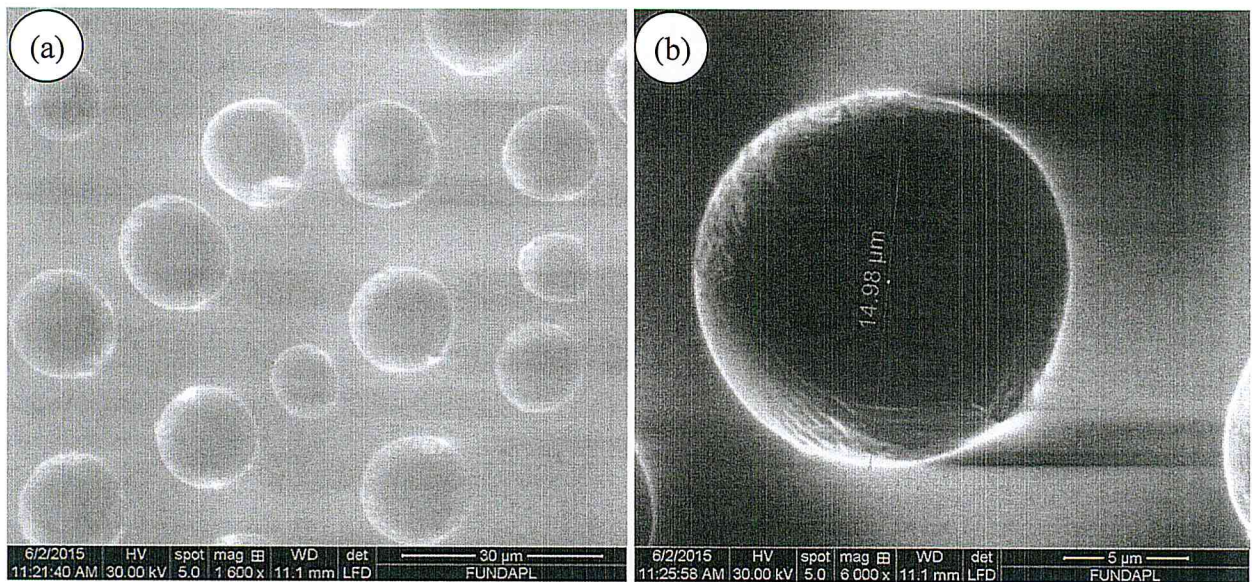


## II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Les figures III.18 et III.19 représentent la morphologie des surfaces des films SBSC et SBSCQ respectivement, obtenues par microscopie électronique à balayage. Chaque figure comporte plusieurs agrandissements allant de 30  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ .



**Figure III.18** : Images MEB de membrane SBS Chlorométhylé à différents grossissements : (a) 1600x, (b) 6000x, (c) 12000x



**Figure III.19 :** Images MEB de membrane SBS Chlorométhylé-Quaternisé à différents grossissement : (a) 1600x, (b) 6000x.

On observe que ces images montrent une uniformité des surfaces des membranes SBSCQ et SBSC. On remarque par ailleurs qu'il ya présence de trous à la surface de chacun des films toutefois le diamètre des trous observés sur les SBSCQ est plus grand, de l'ordre de 15μm en comparaison de celui du SBSC qui de l'ordre de 2μm. Il est à noter que ces trous sont les canaux où se produit l'échange ionique.

## *Conclusion générales*

Actuellement le pétrole représente avec le charbon et le gaz naturel environ 86,4 % de la consommation mondiale d'énergie, 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.

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. 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.

Dans le cadre de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé des membranes anionique et des membranes cationiques à base de copolymère à bloc poly (styrène-b-butadiène-b-styrène) (SBS) en vue de leur application dans les piles à combustible.

Généralement, la synthèse d'une membrane échangeuse d'anion a été faite en deux étapes à savoir : le greffage de groupement chlorométhyle  $-CH_2Cl$  sur le film de base SBS, et l'introduction de groupements fonctionnels au moyen de la réaction de quaternisation. Pour la synthèse de la membrane cationique nous avons procédé à la réticulation du polymère par irradiation avec des rayons gamma suivie d'une sulfonation par l'acide chlorosulfurique et l'étape d'hydrolyse qui produit un sel d'acide sulfonique fort et qui confère au film ses propriétés d'échangeurs de cations.

Nous avons également mis au point des modes opératoires pour la caractérisation des MEI synthétisées. Ces modes opératoires ont prouvé leur pertinence et leur reproductibilité.

Les membranes cationiques et anioniques préparées présentent des caractéristiques physico-chimiques comparables à celles rapportées dans la littérature. Ces membranes SBSCQ et SBSIS montrent une bonne stabilité oxydative sans perte de masse, leurs taux de gonflement est de l'ordre de 38,37% pour la membrane SBSCQ, et ce taux varie de 9,8% à 16,7% pour la membrane SBSIS, la capacité d'échange ionique est de l'ordre de  $1,4 \text{ méq.g}^{-1}$  pour SBSCQ et varie de 2,3 à  $2,8 \text{ méq.g}^{-1}$  pour SBSIS.

Ces valeurs de la stabilité oxydative, le taux de gonflement et de la capacité d'échange ionique sont tout à fait acceptables pour une membrane à pile à combustible.

Des spectres de FT-IR des différentes membranes synthétisées ont été réalisés dans le but de confirmer la chlorométhylation, l'amination, la réticulation ainsi que la sulfonation du polymère. Cette technique a mis en évidence l'apparition des nouvelles bandes caractéristiques des groupements issues de la chlorométhylation vers  $847\text{ cm}^{-1}$  et  $1238\text{ cm}^{-1}$  et deux autres issues de la quaternisation  $1153\text{ cm}^{-1}$  et  $1351\text{ cm}^{-1}$  pour les MEA, et pour les MEC, une diminution de l'intensité relative aux groupes caractéristiques de polybutadiène avec l'augmentation de la dose de radiation est observée, Ceci montre de manière indirecte que l'augmentation de la dose d'irradiation favorise la sulfonation de l'unité styrène, et après sulfonation on observe l'apparition des nouvelles bandes caractéristique de l'acide vers  $1030\text{ cm}^{-1}$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$  qui montre que la réaction a eu lieu.

La morphologie de surface des MEA qui a été réalisé par MEB montre la présence de canaux d'échange ionique.

En conclusion, les membranes cationiques et anioniques présentent de bonnes propriétés qui permettent leur utilisation dans les piles à combustibles. Par ailleurs, ces membranes peuvent être utilisées dans d'autres techniques membranaires, comme la pervaporation. Dans notre étude, la modification a été réalisée au moyen de la triéthylamine, il serait intéressant de développer ce travail en recourant à d'autres amines ou diamines qui diffèrent par la longueur des chaînes hydrocarbonées et leur caractère aliphatique ou aromatique.

## *Références bibliographiques*

- [1] H. Boulehdid, "Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE", Thèse de doctorat de l'université Libre de Bruxelles, 194, 2008.
- [2] H. Strathmann, "Ion-Exchange Membrane Separation Processes", *Mem. Sci. Tech.*, **9**, 360, 2004.
- [3] R. Weiner, "Épuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux", *Editions Eyrolles*, 439, 1975.
- [4] Y. Mizutani, "Structure of ion-exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **49**, 121, 1990.
- [5] A. Grid, "Caractérisation des membranes d'électrodialyse au contact de solutions de métaux lourds", Mémoire de magistère de l'université Badji Mokhtar de Annaba, 85, 2005.
- [6] L. Chaabane-Dammak, "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 de l'université Paris XII-Val de Marne, 244 2007.
- [7] H. Strathmann, "Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications", *Desalination*, **264**, 268–288, 2010.
- [8] S. Doulbeau, "Séparation par électrodialyse des éléments retenus par un sol : application à la séparation des formes de fer ferreux présentes dans un sol saturé d'eau", *Cah. Orstom, Pédol*, **16-3**, 213-225, 1991
- [9] T.W. Xu, "Ion-exchange membranes: state of their development and perspective", *J. Member Sci.*, **263**, 1-29, 2005.
- [10] F.G. Helfferich, "Ion Exchange", *McGraw-Hill, New York*, **138**, 133, 1962.
- [11] B. Auclair, Proposition de normalisation de la capacité d'échange et de la conductivité, Club Français des membranes.
- [12] 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.
- [13] A. Chapotot, G. Pourcelly, C. Gavach, F. Lebon, "Electrotransport of proton and divalent through modified cation-exchange membranes", *J. of Electroanalytical Chemistry*, **386**, 25-37, 1995.
- [14] 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.

- [15] 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.
- [16] J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained, Second edition", *British Library Cataloguing in Publication Data*, **2**, 1-433, 2003.
- [17] A. Ayad, J. Bouet, J. F. Fauvarque, "Comparative study of protonic conducting polymers incorporated in the oxygen electrode of the PEMFC", *J. Polym. Sci.*, **149**, 66-71, 2005.
- [18] E. Agel, J. Bouet, J. F. Fauvarque, "Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells", *J. Pow. Sco.*, **101**, 267-274, 2001.
- [19] Sossina M. Haile, "Fuel cell materials and components", *Acta materialia.*, **51**, 5981-6000, 2003.
- [20] A. L. Dicks, "The role of carbon in fuel cells", *J. Pow. Sour.* **156**, 128-141, 2006.
- [21] US Department of Energy Office of Fossil Energy, "Fuel Cell Handbook", *EG&G Technical Services, Inc*, **7**, 429, (2004).
- [22] V. A. Danilov, M. O. Tade, "An alternative way of estimating anodic and cathodic transfer coefficients from PEMFC polarization curves", *Chem. Eng. J.*, **156**, 496-499, 2010.
- [23] S. Litster, G. McLean, "PEM fuel cell electrodes", *J. Pow. Sour.*, **130**, 61-76, 2004.
- [24] M. Unlii, J. Zhou, P.A. Kohl, "Hybrid polymer electrolyte fuel cells: alkaline electrodes with proton conducting membrane", *Angew. Chem. Int. Ed*, **49**, 1299-1301, 2010.
- [25] J.R. Varcoe, R.C.T. Slade, "Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells" *Fuel Cells*, **5**, 187-200, 2005.
- [26] L.A. Adams, S.D. Poynton, C. Tamain, R.C.T. Slade, J.R. Varcoe, "A Carbon Dioxide Tolerant Aqueous-Electrolyte-Free Anion-Exchange Membrane Alkaline Fuel Cell", *Chem. Sus. Chem.*, **1**, 79-81, 2008.
- [27] J. Pan, S.F. Lu, Y. Li, A.B. Huang, L. Zhuang, J.T. Lu, "High-Performance Alkaline Polymer Electrolyte for Fuel Cell Applications", *Adv. Fun. Mats.* **20**, 312-319, 2010.
- [28] T. Sata, K. Teshima, T. Yamaguchi, "Permselectivity between two anions in anion exchange membranes cross-linked with various diamines in electrodialysis", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **34**, 1475-1482, 1996.
- [29] S.Roe, D.C.Sherrington, "Hysteresis-like behaviour in the swelling/dswelling of polystyrene based crosslinked resins using acetone/wter mixtures", *Eur. Polym. J.*, **23**, 195-199, 1987.



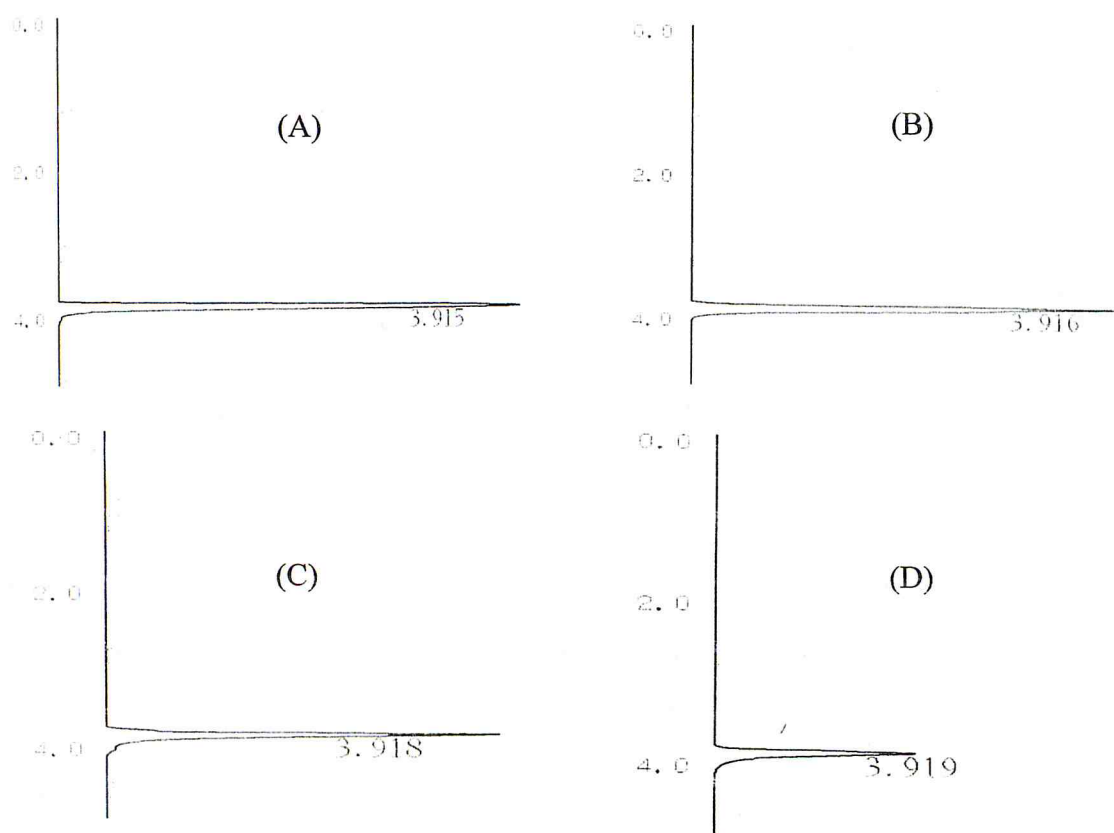
- [30] K. W. Pepper, H. M. Paisley, M. A. Young, "Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. part VI: Anion exchange resins derived from styrene-divinylbenzene copolymers", *J. Chem. Soc.*, 4097-4105, 1953.
- [31] J. M. J. Fréchet, M. D. De Smet, M. J. Farral, "Application of phase transfer catalysis to the chemical modification of crosslinked polystyrene resins", *J. Org. Chem.*, **44**, 1774-1779, 1979.
- [32] L. Collier, "Determination of bis-chloromethylether at the ppb level in the air samples by high-resolution mass spectroscopy", *Environ. Sci. Tech.*, **6**, 930-932, 1972.
- [33] S. Mohanraj, W. T. Ford, "Phase-transfer catalyzed chlorination of poly(p-methylstyrene)", *Macromolecules* **19**, 2470, 1986.
- [34] S. Itsuno, K. Uchikoshi, K. Ito, "Novel method for halomethylation of crosslinked polystyrene", *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8187-8188, 1990.
- [35] E. Avram, "Polymers with pendant functional groups: VI. A comparative study on the chloromethylation of linear polystyrene with paraformaldehyde/Me<sub>3</sub>SiCl", *Polym. Plast. Technol.* **40**, 275-281, 2001.
- [36] E. S. Dragan, E. Avram, D. Axente, C. Marcu, "Ion exchange resins: III. Functionalization-morphology correlation in the synthesis of some macroporous, strong basic anion exchangers and uranium-sorption properties evaluation", *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **42**, 2451-2461, 2004.
- [37] E. Avram, E. Butuc, C. Luca, I. Druta, "Polymers with pendant functional group; 3-polysulfones containing viologen group," *J. Macromol. Sci. Pure A*, **34**, 1701-1714, 1997.
- [38] S. Moulay, N. Mehdi, "Halomethylation of polystyrene and subsequent pyridination via hemolytic pathway", *Chin. J. Polym. Sci.*, **24**, 627-635, 2006.
- [39] S. Moulay, "Towards halomethylated benzene-bearing monomeric and polymeric substrates", *Des. Monom. Polym.*, **14**, 179-220, 2011.
- [40] G. Wu, Z. Chen, S. Zeng, P. Yu, Y. Xie, Y. Xiong, W. Xu, "UV exposure effects on photoinitiator-grafted styrene-butadiene-styrene triblock copolymer", *J. Appl. Polym. Sci.* **120**, 2627-2631, 2011.
- [41] J.M. Song, D.W. Shin, J.Y. Sohn, Y.C. Nho, Y.M. Lee, J. Shin, "The effects of EB irradiation dose on the properties of crosslinked SPEEK membranes", *J. Membr. Sci.* **430**, 87-95, 2013.
- [42] J.M. Song, J. Shin, J.Y. Sohn, Y.C. Nho, "Preparation and characterization of SPEEK membranes crosslinked by electron beam irradiation", *Macromol. Res.* **19**, 1082-1089, 2011.

- [43] I. Banik, A.K. Bhowmick, "Influence of electron beam irradiation on the mechanical properties and crosslinking of fluorocarbon elastomer", *Radiat. Phys. Chem.* **54**, 135-142, 1999.
- [44] M. Frounchi, S. Dadbin, F. Panahinia, "Comparison between electron-beam and chemical crosslinking of silicone rubber", *Nucl. Instr. Meth.* **B 243**, 354–358, 2006.
- [45] F.F. Vieira, N.L.D. Mastro, "Comparison of c-radiation and electron beam irradiation effects on gelatin", *Radiat. Phys. Chem.* **63**, 331–332, 2002.
- [46] J.-I. Choi, J.-K. Kim, P. Srinivasan, J.-H. Kim, H.-J. Park, M.-W. Byun, J.-W. Lee, "Comparison of gamma ray and electron beam irradiation of extraction yield, morphological and antioxidant properties of polysaccharides from tamarind seed", *Radiat. Phys. Chem.* **78**, 605–609, 2009.
- [47] R.Meclen, "Chimie Organique", Collection Enseignement Supérieur (Chimie), EDP Sciences, 428-429.
- [48] N. Mehdi, "Modification chimique du polystyrène par la pyridine moyennant une voie homolytique", mémoire de magister, 2005.
- [49] Q.H. Zeng, Q.L. Liu, I. Broadwell, A.M. Zhu, Y. Xiong, X.P. Tu, "Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene for direct methanol alkaline fuel cells", *J. Mem. Sci.*, **349**, 237-243, 2010.
- [50] G. Jonsson, J. Benavente, "Determination of some transport coefficients for the skin and porous layer of a composite", *J. Membr. Sci.*, **69**, 29-42, 1992.
- [51] J.R. Varcoe, R.C.T. Slade, E.L.H. Yee, S.D. Poynton, D.J. Driscoll, D.C. Apperley, "Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)-derived radiation-grafted anionexchange membrane with properties specifically tailored for application in metal-cation-free alkaline polymer electrolyte fuel cells", *Chem. Mater.*, **19**, 2686–2693, 2007.
- [52] S. Kim, H. Lee, D. Ahn, H. W. Park, T. Chang, W. Lee, "Direct sulfonation and photocrosslinking of unsaturated poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) for proton exchange membrane of direct methanol fuel cell", *J. Membr. Sci.*, **427**, 85-91, 2013.
- [53] Z. Ogumi, K. Matsuoka, S. Chiba, M. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Inaba, "Preliminary study on direct alcohol fuel cells employing anion exchange membrane", *Electrochemistry*, **70**, 980–983, 2002.
- [54] S-Y. Lee, J-M. Song, J-Y. Sohn, Y-G. Shul, J. Shin, "Radiation-induced crosslinking of poly(styrene-butadiene-styrene) block copolymers and their sulfonation", *Nuc. Ins. Met.* **B 316**, 71–75, 2013.

# *Annexes*

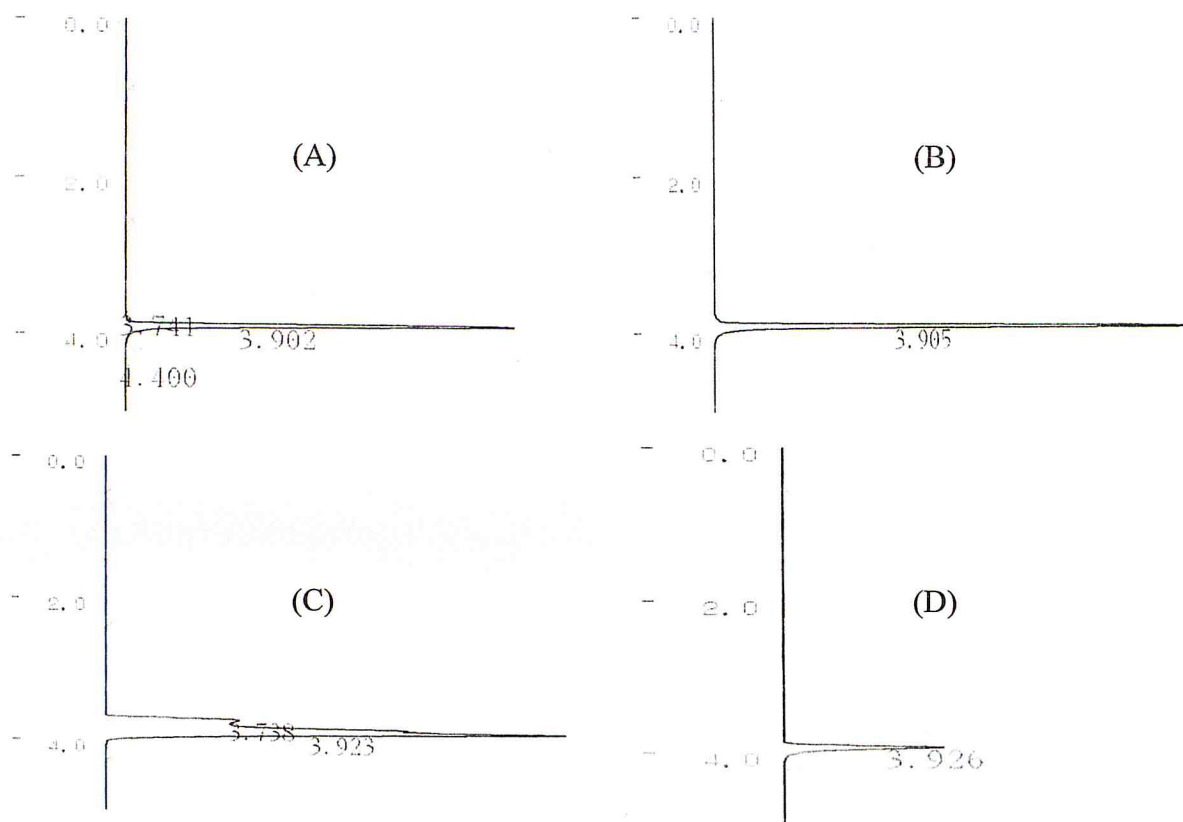
Solution	Méthanol- Eau (v/v)
01	20 – 80
02	40 – 60
03	60 – 40
04	80 - 20

Solutions préparés pour l'étalonnage de CPG lors de mesure de perméabilité



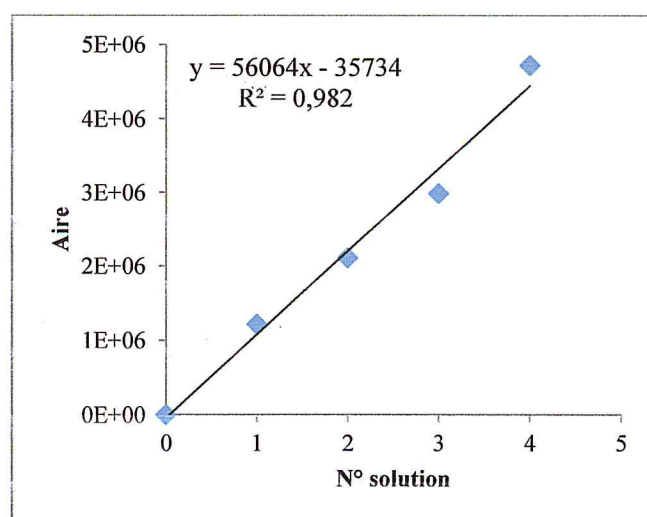
Les chromatogrammes obtenus par CPG pour la courbe d'étalonnage

(A) Solution 01, (B) Solution 02, (C) Solution 03, (D) Solution 04,

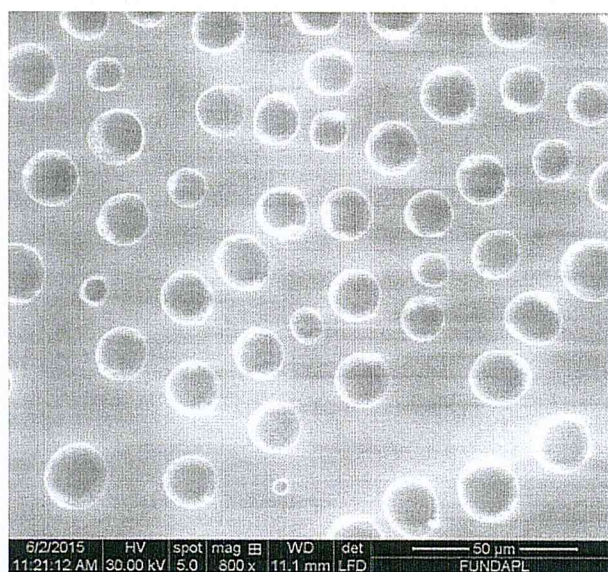
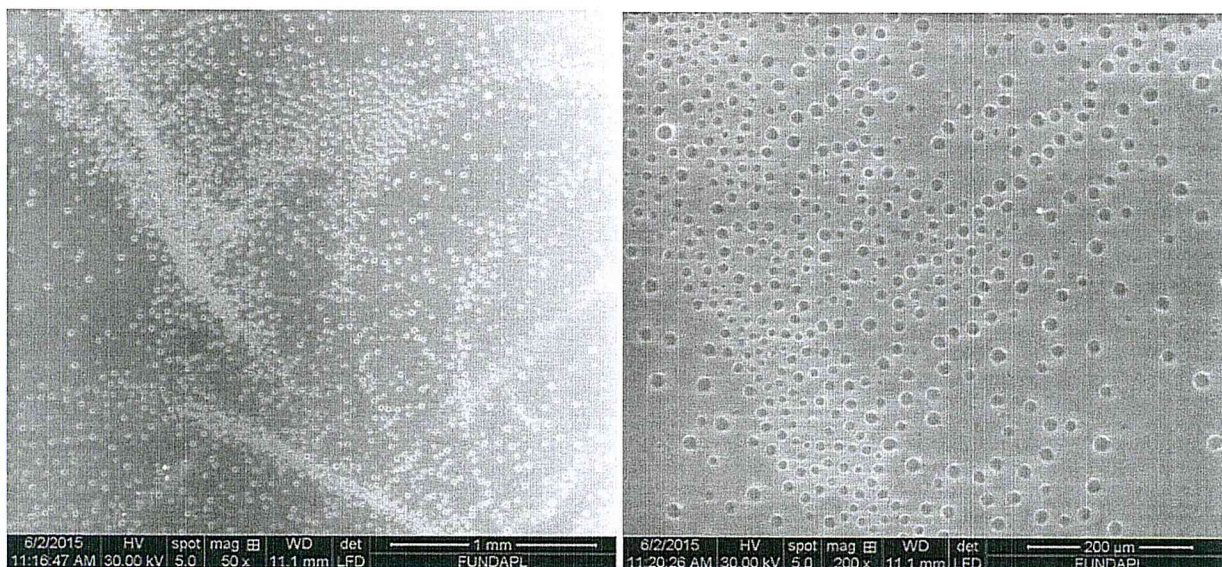


Les chromatogrammes obtenus par CPG pour la mesure de perméabilité

(A) perméabilité de membrane au méthanol après 1h, (B) 2h, (C) 3h, (D) 4h,



Courbe d'étalonnage pour la mesure de perméabilité.



Images MEB de membrane SBS Chlorométhylé-Quaternisé à différents grossissement

(a) 50 x, (b) 200 x, (c) 800 x.