

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

NOUVEAUX POLYNORBORNÈNES SULFONÉS POUR DES APPLICATIONS
COMME MEMBRANES ÉCHANGEUSES DE PROTONS

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR

FLORIAN PIERRE

FÉVRIER 2016

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Avant d'entrer en profondeur dans le travail que représente l'écriture d'un mémoire de maîtrise, je souhaite prendre le temps de convenablement remercier l'ensemble des personnes qui m'ont entouré pendant ces 2 ans de travaux. Je tiens en premier lieu à remercier le professeur Jérôme Claverie pour m'avoir donné la possibilité d'effectuer ma maîtrise dans son laboratoire; avec du recul je lui en suis très reconnaissant, car la chimie des nanomatériaux est un domaine pour lequel j'éprouve à présent un grand intérêt. Je suis convaincu que l'expertise qu'il m'a transmise sera un atout non négligeable pour ma future carrière.

La seconde partie des remerciements va de toute évidence à mes parents. Je leur dois tout d'abord ma présence ici au Canada, leur volonté à me donner le mieux qu'ils puissent pour me fournir un bon avenir. Au-delà de cela viennent les différents soutiens auxquels j'ai pu bénéficier de leur part : financier, moral et matériel. Leur confiance en moi et leurs rappels sur quels étaient mes objectifs m'ont permis d'avancer avec sérénité tout au long de ce projet scolaire.

Aussi je souhaite remercier mes collègues de laboratoire, actuels et gradués ainsi que l'équipe technique de NanoQAM et du département de chimie et biochimie de l'Université du Québec à Montréal (UQAM) pour les discussions et les apports de connaissances qui en résultaient. Sans oublier non plus l'UQAM, le centre de recherche nanoQAM et le fonds à l'accessibilité et à la réussite des études (FARE) pour leur soutien technique et financier respectivement. Les derniers remerciements vont à mes amis de longue date, mais aussi à mes amis d'ici, au Canada, qui sont un peu comme ma deuxième famille sur ce continent.

AVANT PROPOS

Le présent travail de recherche représente les résultats de la moitié de mon travail de maîtrise en chimie puisqu'une première série de travaux sur un autre projet n'a pas mené à des résultats exploitables. Ce projet s'inscrit dans un processus collaboratif entre trois groupes de recherche, celui du Professeur Jérôme Claverie, de l'Université du Québec à Montréal, spécialiste en synthèse des polymères et nanoparticules, celui de la Professeure Ana Tavares, du Centre Énergie Matériaux Télécommunications, spécialiste de la caractérisation physico-chimique et en pile à combustible des ionomères et celui du Professeur Armand Soldera, de l'Université de Sherbrooke, expert en simulation multi-échelles et modélisation de membranes. De fait, la problématique du développement de nouvelles membranes ionomériques de haute performance pour les piles à combustible a poussé ces trois chercheurs à combiner leurs expertises respectives afin de donner force et potentiel dans la réussite de ce projet. Les objectifs visés par cette collaboration sont le développement de nouvelles membranes échangeuses de protons basées sur l'utilisation du norbornène et son application en pile à combustible utilisant ces membranes. Le tout en respectant les caractéristiques physico-chimiques, mécaniques et thermiques requises pour un fonctionnement optimal. Les recherches effectuées pour ce projet sont appuyées par une étude bibliographique des récentes avancées dans le domaine des membranes de polymères conducteurs ioniques. La présente méthodologie reprend le travail et les résultats préliminaires obtenus par le Docteur Jean-Christophe Daigle en 2013. Ces travaux ont porté sur l'élaboration de membranes contenant du polyéthylène, difficilement soluble et fonctionnalisable. Dans ce travail, nous améliorons les méthodes développées par le Dr. Daigle pour mener vers l'atteinte des objectifs de ce projet et de cette collaboration.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES.....	xi
RÉSUMÉ	xiii
CHAPITRE I	
INTRODUCTION	1
1.1 Généralités sur les piles à combustible.....	1
1.2 Les membranes échangeuses de protons	6
1.2.1 Membranes ionomériques d'acides perfluorosulfoniques (PFSI).....	6
a) Le Nafion®	6
b) Membranes PFSI modifiées	8
1.2.2 Membranes contenant du styrène.....	10
1.2.3 Membranes basées sur les poly(arylène-éthers).....	12
1.2.4 Membranes basées sur les polyimides (PI)	13
1.2.5 Membranes basées sur les polybenzimidazoles (PBI) dopés	15
a) PBI classiques	15
b) Récentes avancées sur les PBI	18
1.2.6 Les polyphosphazènes	20
1.3 Le polynorbornène (PNBE).....	22
1.3.1 Le monomère : le norbornène (NBE).....	22
1.3.2 L'homopolymérisation du norbornène.....	22
a) Généralités	22
b) Homopolymérisation du norbornène par addition vinylique	25
1.3.3 La copolymérisation de NBEs fonctionnalisés	26
1.3.4 Le polynorbornène en tant que PEM.....	27
1.4 But du projet	30

CHAPITRE II	
ARTICLE SCIENTIFIQUE.....	31
2.1 ABSTRACT	32
2.2 INTRODUCTION	33
2.3 EXPERIMENTAL.....	35
2.3.1 Materials and general considerations	35
2.3.2 Instrumentation.....	36
2.3.3 Synthesis of Norbornene-5- <i>exo,endo</i> -methyl alcohol (NBE-CH ₂ OH)	36
2.3.4 Synthesis of Norbornene-5- <i>exo,endo</i> -methylene bromide (NBE- CH ₂ Br).....	37
2.3.5 Synthesis of Norbornene-5- <i>exo,endo</i> -hexyl (NBE-Hxl).....	38
2.3.6 Preparation of the catalytic solution.....	38
2.3.7 Typical NBE-CH ₂ OH, NBE and NBE-Hxl polymerization procedure and post-polymerization modifications procedures	39
2.4 RESULTS AND DISCUSSION.....	41
2.4.1 Copolymerization of NBE and NBE-CH ₂ OH.....	41
2.4.2 Copolymerization of NBE and NBE-CH ₂ Br.....	43
2.4.3 Terpolymers of NBE, NBE-CH ₂ OH and NBE-Hxl	46
2.4.4 Preparation of the sulfonated ionomers.....	48
2.5 ACKNOWLEDGMENTS	51
CHAPITRE III	
CONCLUSION ET DISCUSSION GÉNÉRALE	52
3.1 Conclusion et discussion	52
3.2 Perspectives sur le projet	58
ANNEXE A	
SUPPORTING INFORMATION FOR THE PAPER : SULFONATED INSERTION POLYNORBORNENE IONOMERS PREPARED BY THE RECTIFICATION- INSERTION MECHANISM.....	59
BIBLIOGRAPHIE	100

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Représentation schématique d'une PEMFC	3
1.2	Structure chimique du Nafion	6
1.3	Schématisation du modèle « cluster-network » [2]	7
1.4	Structure du BAM®	10
1.5	Structure du SEBS®	10
1.6	Structure du terpolymère styrène, styrène para-sulfoné, éthylène	11
1.7	Structure du PEEK	12
1.8	Structure du PSF	12
1.9	Copolymère de poly(arylène éthersulfonate) sulfonés et non-sulfonés	13
1.10	Structure d'un SPI à six cycles	14
1.11	Copolyimide à six cycles préparé avec une diamine encombrée non sulfonée	15
1.12	Structure du <i>mPBI</i>	16
1.13	Structure de l'ABPBI	17
1.14	Structure du 6FPBI	18
1.15	Structure du OH-6FPBI	18
1.16	Structure du copolymère hybride OH-6FPBI/silice	19
1.17	Structure du PFCB-PBI	19
1.18	Structure du poPBI	20
1.19	Structure du poly[(3-méthylphénoxy)(phénoxy)phosphazène]	21
1.20	Schéma de la synthèse du bicyclo[2.2.1]hept-2-ène	22

1.21	Différentes voies de polymérisation du norbornène	23
1.22	Exemple d'un copolymère COC	24
1.23	Mécanisme d'insertion du norbornène par coordinations-insertions successives	25
1.24	Synthèse du bicyclo[2.2.1]hept-5-én-2-ylméthanol ou 5-hydroxyméthyl-norbornène par la réaction de Diels-Alder.....	26
1.25	Structure du poly(N-phényl- <i>exo,endo</i> -norbornène-5,6-dicarboximide) hydrogéné et sulfoné, (Poly-HPhNDI, 4)	28
1.26	Structure du poly(N-pentafluorophényl- <i>exo-endo</i> -norbornène-5,6-dicarboximide) hydrogéné et sulfoné, (P5FNDIHS)	29
2.1	Preparation of the sulfonated PNBE: (a) Toluene, THF (both anhydrous), Mesyl Chloride, Et ₃ N, reflux, 6 h. (b) Toluene, DMF (both anhydrous), Potassium thioacetate, reflux 12 h. (c) H ₂ O ₂ 30% w/w in H ₂ O, AcOH, iPrOH, 65 °C, 12 h.	35
2.2	Structure du NBE-CH ₂ OH.....	37
2.3	Structure du NBE-CH ₂ Br.....	37
2.4	Structure du NBE-Hxl	38
2.5	Preparation of sulfonated norbornene terpolymers (a) Toluene, THF (both anhydrous), Mesyl Chloride, Et ₃ N, reflux, 6 h. (b) Toluene, DMF (both anhydrous), potassium thioacetate, reflux 12 h. (c) H ₂ O ₂ 30% w/w in H ₂ O, AcOH, iPrOH, 65 °C, 12 h.....	45
3.1	Transformation de la fonction aldéhyde en acide sulfonique par réaction avec du bisulfite de sodium.....	57
A.1	¹ H NMR spectra of NBE-CH ₂ OH (85 % <i>endo</i>) in CDCl ₃ . Referenced peaks correspond to the <i>endo</i> monomer. Others are the <i>exo</i> monomer.	64
A.2	¹³ C NMR spectra of NBE-CH ₂ OH (85 % <i>endo</i>) in CDCl ₃ . Referenced peaks correspond to the <i>endo</i> monomer. Others are the <i>exo</i> monomer and the solvent.....	65
A.3	¹ H NMR spectra of NBE-CH ₂ Br (86 % <i>endo</i>) in CDCl ₃ . Referenced peaks are for the <i>endo</i> monomer. Others are the <i>exo</i> monomer.....	66
A.4	¹³ C NMR spectra of NBE-CH ₂ Br (86 % <i>endo</i>) in CDCl ₃ . Referenced peaks are for the <i>endo</i> monomer. Others are the <i>exo</i> monomer and the solvent.	67

A.5	¹ H NMR spectra of NBE-Hxl (82 % <i>endo</i>) in CDCl ₃	68
A.6	¹³ C NMR spectra of NBE-Hxl (82 % <i>endo</i>) in CDCl ₃ . Referenced peaks are for the <i>endo</i> monomer. Others are the <i>exo</i> monomer and the solvent.	69
A.7	¹ H NMR spectra of poly(NBE-co-NBE-CH ₂ OH (85% <i>endo</i>)) with 23 % mol of NBE-CH ₂ OH in CDCl ₃ (Table 2.1, Expt 4).	70
A.8	FTIR (ATR) spectra of poly(NBE-co-NBE-CH ₂ OH (85% <i>endo</i>)) with 18 % mol of NBE-CH ₂ OH (Table 2.1, Expt 3).....	71
A.9	¹ H NMR spectra of poly(NBE-co-NBE-CH ₂ Br (86% <i>endo</i>)) with 12 % mol of NBE-CH ₂ Br in CDCl ₃ (Table 2.1, Expt 9).....	72
A.10	FTIR (ATR) spectra of poly (NBE-co-NBE-CH ₂ Br (86% <i>endo</i>)) with 23 % mol of NBE-CH ₂ Br (Table 2.1, Expt 10).	73
A.11	¹ H NMR spectra of poly(NBE-co-NBE-Hxl (82% <i>endo</i>)) with 54 % mol of NBE-Hxl in CDCl ₃ (Table 2.2, Expt 3).	74
A.12	FTIR (ATR) spectra of poly (NBE-co-NBE-Hxl (82% <i>endo</i>)) with 54 % mol of NBE-Hxl (Table 2.2, Expt 3).	75
A.13	¹ H NMR spectra of poly(NBE-co-NBE-CH ₂ OH-co-NBE-Hxl) with 8 % mol of NBE-CH ₂ OH and 60 % mol of NBE-Hxl in CDCl ₃ (Table 2.3, Expt 1)..	76
A.14	FTIR (ATR) spectra of poly(NBE-co-NBE-CH ₂ OH-co-NBE-Hxl) with 20 % mol of NBE-CH ₂ OH and 33 % mol of NBE-Hxl (Table 2.3, Expt 2).....	77
A.15	¹ H NMR spectra of poly(NBE-co-NBE-mesylate-co-NBE-Hxl) with 20 % mol of NBE-mesylate and 33 % mol of NBE-Hxl in CDCl ₃ (Table 2.3, Expt 2).	78
A.16	FTIR (ATR) spectra of poly(NBE-co-NBE-mesylate-co-NBE-Hxl) with 20 % mol of NBE-mesylate and 33 % mol of NBE-Hxl (Table 2.3, Expt 2).....	79
A.17	¹ H NMR spectra of poly(NBE-co-NBE-thioacetate-co-NBE-Hxl) with 20 % mol of NBE-thioacetate and 33 % mol of NBE-Hxl in CDCl ₃ (Table 2.3, Expt 2).....	80
A.18	FTIR (ATR) spectra of poly(NBE-co-NBE-thioacetate-co-NBE-Hxl) with 20 % mol of NBE-thioacetate and 33 % mol of NBE-Hxl (Table 2.3, Expt 2)..	81
A.19	¹ H NMR spectra of poly(NBE-co-NBE-SO ₃ H-co-NBE-Hxl) with 20 % mol of NBE-SO ₃ H and 33 % mol of NBE-Hxl in CDCl ₃ (Table 2.3, Expt 2)...	82
A.20	FTIR (ATR) spectra of poly(NBE-co-NBE-SO ₃ H-co-NBE-Hxl) with 20 % mol of NBE-SO ₃ H and 33 % mol of NBE-Hxl (Table 2.3, Expt 2).	83

A.21	GPC trace of poly(NBE-co-NBE-CH ₂ OH) with 7 % mol of NBE-CH ₂ OH using a 1000/1 monomer/catalyst ratio (Table 2.1, Expt 1).....	84
A.22	GPC of poly(NBE-co-NBE-Hxl) with 92 % mol of NBE-Hxl using a 1000/1 monomer/catalyst ratio (Table 2.2, Expt 5).....	85
A.23	GPC trace of poly(NBE-co-NBE-CH ₂ OH-co-NBE-Hxl) with 5 % mol of NBE-CH ₂ OH and 65 % mol of NBE-Hxl using a 1000/1 monomer/catalyst ratio (Table 2.3, Expt 4).....	86
A.24	GPC traces of poly(NBE-co-NBE-CH ₂ OH) and corresponding molecular weight distributions (Table 2.1, Expts 1-4)	87
A.25	GPC traces of poly(NBE-co-NBE-CH ₂ Br) and corresponding molecular weight distributions (Table 2.1, Expts 7-11)	88
A.26	GPC traces of poly(NBE-co-NBE-CH ₂ Br) and corresponding molecular weight distributions (Table 2.1, Expts 12-13, 15)	89
A.27	DSC analysis of poly(NBE-co-NBE-Hxl) with 32 % mol of NBE-Hxl (Table 2.2, Expt 2).....	90
A.28	Zoom of figure A.27	91
A.29	DSC analysis of poly(NBE-co-NBE-Hxl) with 73 % mol of NBE-Hxl (Table 2.2, Expt 4).....	92
A.30	Zoom of figure A.29	93
A.31	DSC analysis of poly(NBE-co-NBE-Hxl) with 92 % mol of NBE-Hxl (Table 2.2, Expt 5).....	94
A.32	Zoom of figure A.31	95
A.33	DSC analysis of poly(NBE-co-NBE-CH ₂ OH-co-NBE-Hxl) with 16 % mol of NBE-CH ₂ OH and 65 % mol of NBE-Hxl (Table 2.3, Expt 5).....	96
A.34	Zoom of figure A.33	97
A.35	TGA analysis of a fragment of poly(NBE-co-NBE-SO ₃ H-co-NBE-Hxl) film with 38 % mol of NBE-SO ₃ H and 40 % mol of NBE-Hxl. The analysis shows the onset of degradation of the film (Table 2.3, Expt 3).....	98
A.36	Plot of 1/T _g vs weight fraction.....	99

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
2.1	Catalytic copolymerization of NBE-CH ₂ OH or NBE-CH ₂ Br with NBE ^a	42
2.2	Catalytic Copolymerization of NBE and NBE-Hxl ^a	45
2.3	Catalytic copolymerization of NBE-CH ₂ OH with NBE and NBE-Hxl ^a	47
2.4	Results on IECs and water uptakes measurements performed on sulfonated terpolymers under their film form (see table 2.3 for precise terpolymer composition) ^a	50
A.1	Data corresponding to the plot of 1/Tg vs weight fraction	99

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ABPBI	poly(2,5-benzimidazole)
AFC	pile à combustible échangeuse d'anions (alkaline fuel cell)
COC	copolymère cyclo-oléfines (cyclic olefin copolymer)
CPD	cyclopentadiène
DCPD	dicyclopentadiène
DMF	diméthylformamide
DMFC	pile à combustible à méthanol direct (direct methanol fuel cell)
DSC	calorimétrie à balayage différentiel (differential scanning calorimetry)
FC	pile à combustible (fuel cell)
FTIR	spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy)
GPC	chromatographie à perméation de gel (gel permeation chromatography)
IDA	acide 4,5-imidazole dicarboxylique
IEC	capacité d'échange d'ions (ion exchange capacity)
MEA	assemblage membrane-électrode (membrane electrode assembly)
NBE	norbornène
NBE-CH ₂ OH	5-hydroxyméthylnorbornène
NBE-CH ₂ Br	5-bromométhylnorbornène
NBE-Hxl	5-hexylnorbornène
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone

NMR	résonance magnétique nucléaire (nuclear magnetic resonance)
<i>m</i> PBI	poly[2,2'-(<i>m</i> -phénylène)-5,5'-bibenzimidazole]
<i>p</i> PBI	poly[2,2'-(<i>p</i> -phénylène)-5,5'-bibenzimidazole]
PEEK	poly(arylène-éther-éther-cétone)
PEM	membrane échangeuse de protons (proton exchange membrane)
PEMFC	pile à combustible à membrane échangeuse de protons (proton exchange membrane fuel cell)
PFSI	ionomères d'acide perfluorosulfonique (perfluorosulfonic acid ionomer)
PNBE	polynorbornène
PTFE	polytétrafluoroéthylène
ROMP	polymérisation par ouverture de cycle (ring opening metathesis polymerization)
SOFC	pile à combustible à oxyde solide (solid oxide fuel cell)
SPI	copolyimides sulfonés
TFE	tétrafluoroéthylène
TGA	analyse thermogravimétrique (thermogravimetric analysis)
THF	tétrahydrofurane
ZrP	hydrogénophosphate de zirconium

RÉSUMÉ

Le développement de nouvelles membranes échangeuses de protons doit obéir à plusieurs critères : haute conductivité ionique, faible reprise en eau, ainsi qu'une grande stabilité chimique, mécanique et thermique. Cependant, cet ensemble de conditions est un facteur limitant pour le développement de nouvelles membranes. Le NAFION[®], un polymère perfluoré et sulfoné [1], possède des caractéristiques intéressantes pour remplir ce rôle. En revanche, sa production nécessite des conditions de synthèse rudes ayant comme conséquence un coût de production élevé. Sa faible conductivité et mauvaise stabilité mécanique à haute température (due à sa T_g de l'ordre de 100 °C en présence d'eau) s'ajoutent à la liste des inconvénients [2]. Ainsi, beaucoup d'autres types de polymères ont vu leurs performances testées, et dans la famille des polyoléfines, les polynorbornènes obtenus par addition vinylique ont retenu l'attention [3].

Des récents travaux [4] de notre groupe ont montré que le terpolymère d'éthylène, norbornène et norbornène *exo*-méthyl alcool est un bon candidat comme polymère électrolyte, grâce à d'excellentes propriétés mécaniques tel qu'une très haute T_g . Des améliorations sont encore possibles pour faciliter la production et perfectionner les propriétés attendues. Dans ce projet nous nous intéressons à la synthèse d'un copolymère composé de norbornène et de certains de ses dérivés comprenant des groupements acides sulfoniques. Cette nouvelle route de synthèse nous permet de travailler avec des polymères de plus haute solubilité ce qui facilite leur mise en forme, et permet d'obtenir de plus hautes T_g .

Mots-clés : norbornène, membranes échangeuses, polymères électrolytes.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Généralités sur les piles à combustible

L'utilisation d'énergies renouvelables comme l'éolien, le photovoltaïque ou l'hydraulique connaît un essor considérable afin de compenser la consommation abusive des combustibles fossiles des cent dernières années. Ces combustibles étant principalement responsables des gaz à effet de serre, il était devenu urgent de développer de nouvelles énergies vertes. Ces énergies, produisant de faibles quantités de polluants, permettent une réduction des déchets toxiques, mais aussi une diminution de la dépendance au pétrole étranger. Les piles à combustible font partie de ces nouvelles technologies candidates pour produire de l'énergie propre. La pile à combustible fut créée au XIX^e siècle lorsque Sir William Grove fit réagir de l'oxygène avec de l'hydrogène sur des électrodes de platine (Pt) séparées et immergées dans de l'acide sulfurique (H₂SO₄) et utilisa le courant produit pour faire fonctionner une pile similaire juxtaposée. Mais cette nouvelle forme de production d'énergie jugée trop rudimentaire et inefficace, à cette époque, a été mise de côté face aux technologies utilisant la vapeur, ou encore la dynamo, plus prometteuse dans un cadre de révolution industrielle. Ce n'est que vers la fin de la première moitié du XX^e siècle que Francis T. Bacon, un ingénieur anglais, reprit les études sur ce sujet en fabriquant deux prototypes, de 1 kW et 5 kW, ayant servi plus tard dans les moteurs des fusées de certaines missions Apollo.

La pile à combustible échangeuse de protons (PEMFC), aussi appelée pile à hydrogène, suscite l'intérêt de nombreux chercheurs, car elle peut en effet fournir des performances et une durabilité suffisante pour pouvoir être en compétition avec des technologies émergentes telles que les cellules photovoltaïques ou la pile au lithium. Il existe cependant d'autres types de piles à combustible dont le nom (acronyme) diffère selon les combustibles utilisés. Les piles à combustible à membranes échangeuses d'anions ou piles à combustible alcalines (AFC) fonctionnant en milieu alcalin sont présumément moins coûteuses que la PEMFC, car la réduction de l'oxygène est intrinsèquement plus rapide en milieu alcalin qu'acide. Utilisant aussi de l'hydrogène et de l'oxygène, l'AFC se différencie par l'utilisation d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) comme électrolyte. La pile à combustible à hydrure de bore direct (DBFC) utilisant du tétrahydroborate de sodium (NaBH_4) liquide et du dioxygène peut fonctionner avec une membrane soit protonique ou anionique. La conduction est donc assurée soit par les protons ou les ions hydroxydes respectivement. Il existe également les piles à combustible au méthanol ou éthanol direct (DMFC et DEFC respectivement) utilisant des protons obtenus par oxydation du méthanol/éthanol à l'anode tandis que la cathode est alimentée en dioxygène. Les piles aux acides formique et phosphorique (FAFC et PAFC respectivement) fonctionnent avec des solutions électrolytiques des acides susnommés et permettent la conduction des protons issus de l'oxydation de l'hydrogène, le dioxygène étant le gaz alimentant la cathode dans ce cas. La pile à combustible à carbonate fondu (MCFC) utilise des sels de carbonate de métaux alcalins (souvent le sodium ou le magnésium) pour assurer le transport des ions carbonates (CO_3^{2-}) dans le système. Ces piles utilisent des électrodes à base de nickel, ce qui assure un gain en coût considérable par rapport aux autres piles qui utilisent le plus souvent du platine. En dernier exemple, les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) utilisent des matériaux céramiques d'oxydes de métaux (calcium ou zirconium) comme matériau électrolyte, assurant le transport des ions oxydes (O^{2-}). Les deux dernières piles citées sont alimentées en oxygène à la cathode, mais à l'anode il y a possibilité de pouvoir

utiliser du méthane, des gaz de synthèse ainsi que l'habituel hydrogène. Chaque pile fonctionne dans une gamme de température donnée pour obtenir des performances optimales. Par exemple, la PEMFC fonctionne entre 30 et 140 °C, ce qui la rend utilisable dans des appareils portables ou dans l'automobile. La SOFC quant à elle fonctionne entre 800 et 1000 °C. Cette pile est utilisée pour des applications industrielles à plus grande échelle. Bien sûr, chacune de ces piles possède ses avantages (haute efficacité, tolérance au H₂ impur, haute densité d'énergie ou alors fonctionnement à basse température) et inconvénients (intolérance aux impuretés dans les combustibles, instabilité de l'électrolyte, corrosion ou encore un coût élevé). L'attrait particulier de la PEMFC réside dans son aptitude à subvenir aux besoins énergétiques pour différents domaines comme le transport, les appareils portables (batteries d'ordinateurs, de téléphone cellulaire) et stationnaires (machineries industrielles), tout en étant opérationnelle sur une grande gamme de puissance (100W à 0,5MW) et de température (ambiante à 140°C en moyenne). De plus, elle peut produire de l'énergie à partir de combustibles dits «verts» à savoir du dihydrogène (H₂) et du dioxygène atmosphérique (O₂). L'hydrogène peut être obtenu par électrolyse de l'eau ou reformation de gaz naturel ou de méthanol.

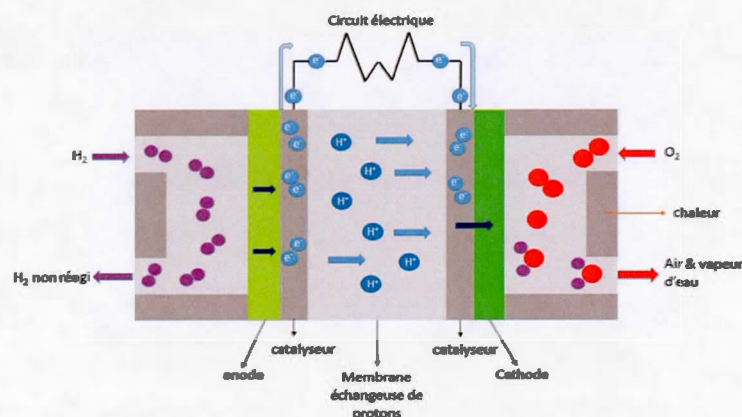
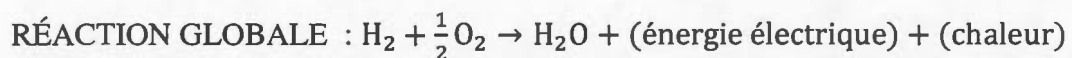
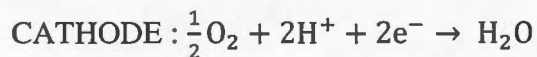
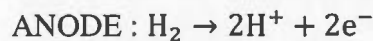


Figure 1.1 Représentation schématique d'une PEMFC

Lorsqu'une PEMFC est en opération, l'anode est alimentée en H_2 tandis que la cathode est alimentée en O_2 (Figure 1.1). Lors de la réaction d'électrocatalyse, l'oxydation se produisant à l'anode provoque la séparation des atomes d'hydrogène en protons et électrons. Ces derniers vont alors passer par un circuit extérieur à la membrane, celle-ci étant préférentiellement conçue pour être un isolant électrique, pour rejoindre la cathode de l'autre côté de la membrane. De leur côté les protons vont traverser la membrane pour atteindre la cathode et ainsi se combiner aux électrons et aux atomes d'oxygène alimentant la cathode pour former de l'eau par réaction de réduction de l'oxygène. Il est à noter également que de la chaleur est produite et peut être utilisée comme source secondaire d'énergie issue de la pile. La fermeture du circuit produit l'énergie électrique à partir d'énergie chimique. Ces réactions peuvent être écrites comme suit :



L'élément coeur de la PEMFC, qui est le sujet de ce mémoire, est la membrane échangeuse de protons (PEM), qui est fermement liée aux couches de matériaux catalyseurs (Figure 1.1). Cet ensemble de matériaux, membrane et catalyseurs, forme «l'assemblage membrane-électrode» (MEA).

Cette PEM assume plusieurs fonctions dans un MEA : (i) permet la conduction des protons de l'anode à la cathode, rôle majeur dans le fonctionnement d'une PEMFC; (ii) sépare les deux électrodes pour éviter un mélange des réactifs; (iii) joue un rôle d'isolant électrique permettant la déviation des électrons vers un circuit externe amenant à la cathode; (iv) fournit une charpente structurelle pour supporter mécaniquement les électrodes.

Une membrane est donc destinée à effectuer ces fonctions lorsqu'elle est placée dans un MEA. Pour fonctionner efficacement, une PEM doit offrir : (i) une haute conductivité ionique; (ii) une faible perméabilité au(x) combustible(s); (iii) une bonne stabilité thermique et hydrolytique; (iv) une excellente stabilité électrochimique dans des environnements agressifs; (v) une stabilité morphologique; (vi) de bonnes propriétés mécaniques autant dans l'état sec qu'hydraté; (vii) une reprise en eau suffisante pour permettre la conduction des protons et un gonflement modéré; (viii) un transport d'eau inexistant par diffusion et électroosmose; (ix) une facilité à mettre en forme le MEA; (x) et finalement un coût de production compétitif ainsi qu'une durabilité optimale sur le long terme [5].

La recherche est très active pour ainsi obtenir des PEMFC qui répondent aux critères précédents [6-8]. Les PEM actuelles doivent être humidifiées pour une bonne conduction protonique. Cela nécessite un système complexe d'approvisionnement et de récupération de l'eau. La complexité des PEMFC pourrait être réduite par le développement de membranes non hydratées.

Le groupe de recherche Claverie s'est intéressé au développement de PEM basées sur le polynorbornène (PNBE). Des travaux précédents [4] rapportent la sulfonation par modification post-polymérisation d'un terpolymère constitué de norbornène (NBE), de norbornène-5-méthyl alcool (NBE-CH₂OH) et d'éthylène. Certains des ionomères qui en résultent ont pu être mis en forme par méthode de « solution casting » et leurs conductivités ont été déterminées. Les conductivités, bien que faibles par rapport au Nafion, sont croissantes avec la température. Les ionomères sont chimiquement et thermiquement stables et aussi très hydrophobes.

Il sera ainsi présenté dans ce mémoire nos travaux actuels sur ce sujet. La première motivation était d'améliorer la synthèse des ionomères, la rendant plus adéquate pour une application à échelle industrielle. En comparaison avec les précédents travaux du Dr Daigle, nous avons cherché à éliminer les monomères gazeux comme l'éthylène, ce qui permet de travailler à pression ambiante et d'utiliser des norbornènes fonctionnalisés qui contiennent un mélange d'isomères *endo* et *exo*, tels que

directement obtenus par la réaction de Diels-Alder. Dans les travaux du Dr Daigle, seul l'isomère *exo* a été polymérisé. Cependant, avant de pouvoir utiliser le monomère *exo* du norbornène-5-méthyl alcool, 3 étapes de séparation du monomère *endo* de son homologue *exo* sont nécessaires.

1.2 Les membranes échangeuses de protons

Depuis quelques décennies, les avancées dans le domaine des piles à combustible ont concerné les catalyseurs, les stratégies d'assemblage entre les électrodes et la membrane elle-même. De nombreux polymères conducteurs ioniques ont été testés comme PEM, avec comme principal objectif l'amélioration du coût et de la durabilité. En terme de performance, beaucoup de progrès ont été faits. Cette partie théorique se présentera sous forme d'une liste non exhaustive des grandes classes de ionomères mises sur le banc d'essai.

1.2.1 Membranes ionomériques d'acides perfluorosulfoniques (PFSI)

a) Le Nafion®

Le Nafion est un matériel généré par la copolymérisation du tétrafluoroéthylène (TFE), générant une chaîne principale hydrophobe similaire au Teflon (PTFE), avec des comonomères d'éthers vinyliques perfluorés de longueur de chaîne ajustable terminés en leurs extrémités par des acides perfluorosulfoniques [1] (Figure 1.2).

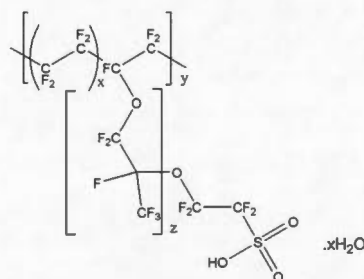


Figure 1.2 Structure chimique du Nafion

Ce polymère s'arrange suivant une morphologie « cluster-network » (Figure 1.3), tels des canaux ioniques [9]. Cette structure confère au Nafion ses excellentes propriétés physico-chimiques.

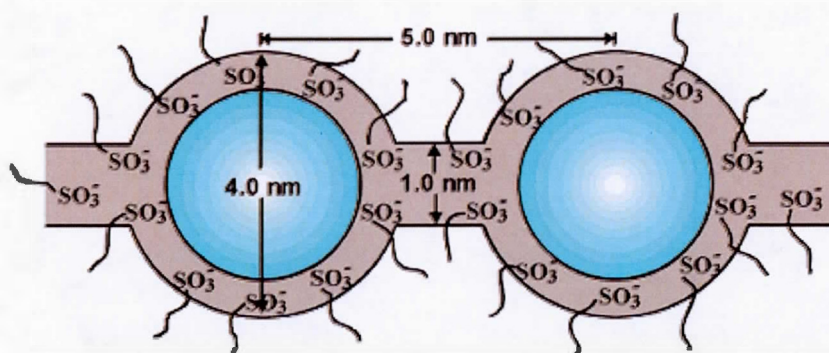


Figure 1.3 Schématisation du modèle « cluster-network » [2]

La chaîne principale, qui est constituée de polytétrafluoroéthylène (PTFE), fournit une stabilité structurelle et chimique optimale. Le comonomère de longueur ajustable permet de séparer les canaux hydrophiles et la phase hydrophobe. Les groupements terminaux constitués d'acide sulfonique assurent une bonne conductivité des protons lorsqu'ils sont hydratés. En effet, les acides sulfoniques sont facilement hydratés en présence d'eau. La présence des atomes de fluor sur les carbones en α et β du soufre, renforce leur acidité. Dans les canaux, l'eau peut être sous forme libre, mais la majorité se retrouvera coordonnée aux groupements sulfonates sous forme d'ions hydroniums $H^+(H_2O)_n$. La mobilité des protons est alors assurée par le mécanisme de Grotthuss. L'eau a une influence sur les paramètres dimensionnels des canaux ioniques créant la séparation de phase. De fait, l'augmentation de la quantité d'eau va accentuer cette séparation, permettant une mobilité ionique optimale. Par contre, si trop d'eau est présente, la fraction volumique des canaux devient trop importante pour que la phase hydrophobe puisse assurer la stabilité mécanique de la MEA. La membrane devient alors molle et gonflée d'eau. Ainsi, les quantités d'eau dans les membranes doivent être précisément ajustées. Plus la fraction de groupes sulfoniques

est grande, plus la conductivité est grande, mais plus la fraction d'eau devient importante. Il existe donc une quantité optimale de groupements sulfoniques pour chaque membrane. La fraction de groupements sulfoniques est mesurée avec le paramètre IEC (Ion Exchange Capacity) qui est déterminé par simple dosage acide-base [4].

Malgré son important rôle dans la conductivité, l'eau de par ses propriétés intrinsèques ne permet pas l'utilisation du Nafion à des températures inférieures à 0 °C ou supérieures à 100 °C. En dessous du point de congélation, l'eau ne circule plus et la mobilité ionique n'a plus lieu. Au-delà de 100 °C, l'eau plastifie le Nafion et celui-ci devient mou [10,11]. En dépit d'une forte perméabilité au méthanol, de faibles propriétés mécaniques, d'une instabilité chimique à haute température, ainsi qu'un haut coût résultant d'un processus de synthèse compliqué, le Nafion est la PEM standard, et à notre connaissance, le seul polymère utilisé comme PEM commerciale.

b) Membranes PFSI modifiées

- Modification par traitement physique ou chimique

Deux stratégies de modification ont été explorées, la première consistant à modifier chimiquement les canaux hydrophiles et la seconde consistant à modifier la nanostructure du Nafion. Pour la première, Hensley [12,13] a modifié des membranes PFSI en y insérant des groupements carbonates en plus des sulfonates présents. Wang [14], Polak [15] et Lue [16] ont respectivement utilisé des solutions de dopamine, un traitement sous perfluoroheptane (C_7F_{16}) et un plasma d'argon (Ar). La modification de la nanostructure a, par exemple, été explorée par Lin [17,18] qui a regardé l'effet d'un étirement uniaxial ou d'un champ électrique. L'irradiation ionique a été explorée par Nagata [19], tandis que Luan et Su ont recherché l'effet du dioxyde de carbone supercritique (sc- CO_2) sur les membranes. Toutes ces méthodes résultent en une amélioration de la membrane, mais de par ces ajouts, le coût n'en est que plus élevé.

- Composite de PFSI et de composés (in)organiques

Il existe deux méthodes pour préparer des composites de PFSI. La première consiste en la formation d'un film à partir d'un mélange Nafion-particules (in)organiques. La seconde consiste à faire réagir de façon *in situ* des réactifs (in)organiques imprégnés sur du Nafion afin de former la membrane composite. L'addition d'un composé organique possédant lui aussi des acides sulfoniques ajoutera un effet supplémentaire pour une plus grande conductivité protonique. Les composés inorganiques sont eux séparés en deux classes, les hygroscopiques et les conducteurs de protons. Dans la première classe, citons les nanoparticules de silice [20] et l'anatase mésoporeuse [21] qui améliorent la stabilité thermique et l'efficacité de la PEMFC. La seconde classe permet une amélioration de la conductivité à haute température par une rétention d'eau accrue. Les particules d'hydrogénophosphate de zirconium (ZrP) ont été grandement étudiées dans cette optique [22-34].

- Renforcement par utilisation de matériaux poreux

Cette méthode permet le renforcement des membranes et aussi la réduction du coût, et ce par imprégnation de la PFSI dans un matériau microporeux. Les membranes PFSI ont des meilleures propriétés mécaniques, ce qui leur confère plus de souplesse et une épaisseur plus fine. Elles nécessitent moins de PFSI onéreux. De plus, leurs stabilités mécaniques et chimiques sont améliorées ainsi que leur durabilité. Tang a fabriqué un composite Nafion-PTFE ou les ionomères de Nafion sont convertis sous la forme ionique Na^+ et fixés sur des micropores de PTFE. Il a montré que la stabilité chimique est augmentée. L'insertion d'un troisième composant dans les PFSI renforcées a fait l'objet de plusieurs travaux [35,36] où l'utilisation de nanoparticules de silicate ou de ZrP confère une capacité d'autohumidification à la membrane. Une telle capacité se révèle innovatrice dans la mesure où la membrane résultante peut être appliquée dans des milieux à faible humidité et haute température.

1.2.2 Membranes contenant du styrène

L'utilisation du styrène fut proposée comme une bonne alternative aux membranes perfluorés, les monomères styréniques sont facilement sulfonés et aisément disponibles. Cependant, ces matériaux basés sur des chaînes principales hydrocarbonées sont chimiquement moins stables comparativement aux chaînes perfluorées. Ballard et Dais Analytic ont à ce jour produit deux PEM basées sur le styrène, à savoir le BAM® [37](Figure 1.4) et le SEBS® [38] (Figure 1.5) respectivement.

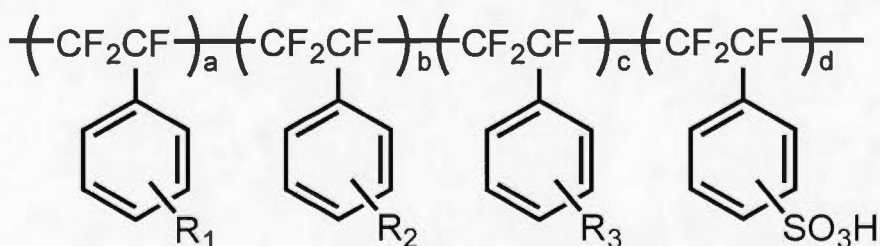


Figure 1.4 Structure du BAM®

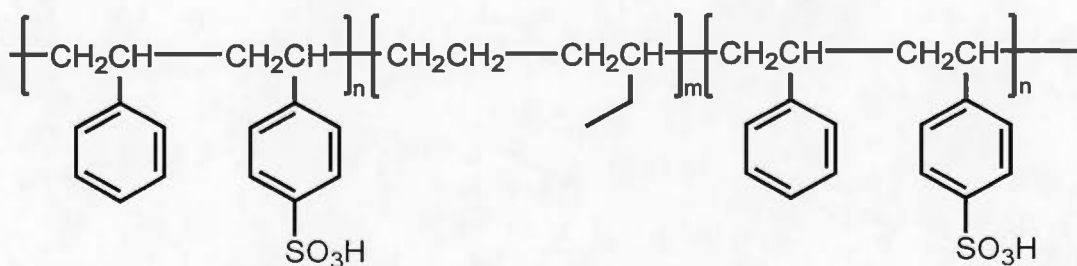


Figure 1.5 Structure du SEBS®

En ce qui concerne le BAM, les groupements R_1 , R_2 et R_3 peuvent être des alkyles, des halogènes, des groupements alkoxyles, nitro, nitriles ou encore des hydroxyles. Ces polymères, lorsque sulfonés post-polymérisation par acide chlorosulfonique ou trioxyde de soufre, montrent des conductivités allant de $0,07$ à $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ quand ils sont entièrement hydratés. Le SEBS® est moins onéreux que le Nafion et présente un

fort caractère de séparation de phase par ajustement subséquent des longueurs des blocs [39].

Plusieurs travaux se sont orientés vers le contrôle du niveau de sulfonation et ainsi de la capacité d'échange d'ion (IEC) [38,40]. Cet effet a été investigué en synthétisant des terpolymères styrène, styrène *para*-sulfonés et éthylène (Figure 1.6). L'utilisation d'un catalyseur particulier permet la séparation de chaque styrène par un résidu éthylène au minimum.

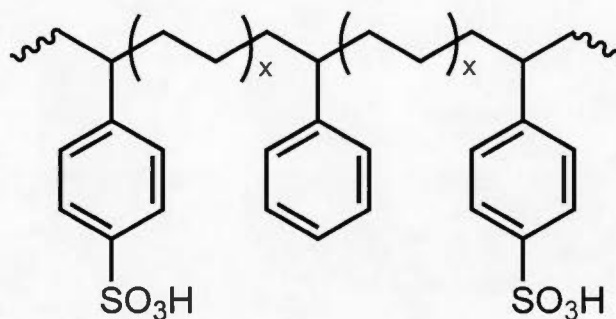


Figure 1.6 Structure du terpolymère styrène, styrène *para*-sulfoné, éthylène

En greffant des chaînes latérales ioniques sur une chaîne principale hydrophobe, les relations entre la structure et les propriétés ont été étudiées. Il est ainsi possible de contrôler la longueur des chaînes greffées ainsi que leurs densités sur la chaîne principale, ces deux facteurs corrélés influent sur la taille des domaines ioniques. Holdcroft [41] greffa des chaînes de poly(styrène sulfonate) de sodium sur du polystyrène ainsi que sur polyacrylonitrile (PAN). Le PAN, plus hydrophile que le polystyrène, permet d'étudier l'effet de la chaîne principale sur le comportement des domaines ioniques. D'autres travaux rapportent le greffage de poly(styrène-acide sulfonique) sur des chaînes de poly(éthylène-*co*-tétrafluoroéthylène) (ET-FE) [42,43] et sur du polyfluorure de vinylidène (PVDF) [44]. Pour ces derniers, une conductivité de $0,03 \text{ S.cm}^{-1}$ est obtenue à température ambiante. En revanche, ces membranes ne

peuvent pas être utilisées à haute température car au-delà de 120 °C les cycles aromatiques perdent leurs substituants SO_3H .

1.2.3 Membranes basées sur les poly(arylène-éthers)

Les polymères aromatiques sont réputés pour leurs disponibilités, leur production facile, leurs intéressantes propriétés chimiques, mécaniques et thermiques, mais aussi pour la diversité de leurs fonctionnalités chimiques. Dans cette classe ont principalement été étudiés le poly(arylène-éther-éther-cétone) ou (PEEK) ainsi que les poly(arylène-éther-sulfone) ou (PSF) (Figure 1.7-1.8).

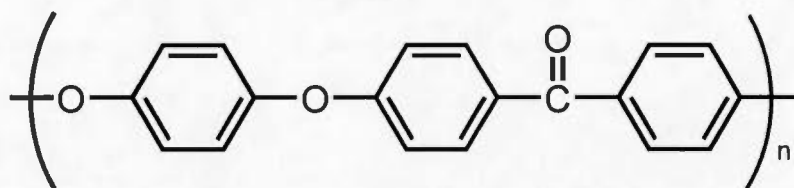


Figure 1.7 Structure du PEEK

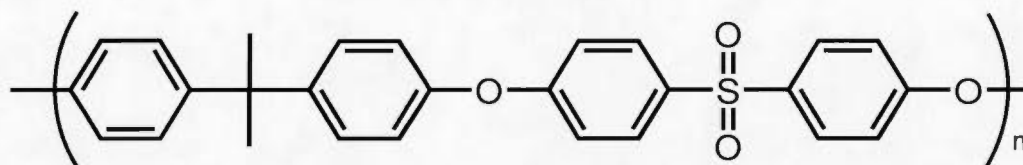


Figure 1.8 Structure du PSF

Les acides phosphoriques ou acides carboxyliques ont été utilisés comme groupements conducteurs [45], mais les acides sulfoniques restent plus efficaces et réagissent plus aisément avec les dérivés aromatiques. La substitution électrophile aromatique (SEAr) permet la fonctionnalisation des dérivés aromatiques par différents réactifs pouvant être utilisés tels que, l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'oléum ($\text{H}_2\text{SO}_4 \bullet (\text{SO}_3)_x$), l'acide chlorosulfonique (HSO_3Cl) ou bien le trioxyde de soufre (SO_3) et ses dérivés. La sulfonation du PEEK génère le PEEK sulfoné (SPEEK) et

fournit un polymère avec une plus faible cristallinité améliorant la solubilité et la mise en forme subséquente [46,47]. Le degré de sulfonation des composés aromatiques est cependant difficile à contrôler. Concernant les polysulfones, une synthèse alternative permet de contrôler le degré de sulfonation. Kerres a mis au point une synthèse [48] en trois étapes : une métallation au lithium, suivie d'une sulfonation au dioxyde de soufre (SO_2) gazeux, terminée par une oxydation au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou au permanganate de potassium (KMnO_4) permettant d'obtenir respectivement des bas et hauts IEC.

Ces méthodes citées précédemment ne permettent pas un contrôle total du degré et de la localisation des fonctionnalisations post-polymérisation. De son côté, Wang et. al. ont proposé la copolymérisation de monomères fonctionnalisés avec des acides sulfoniques [49] (Figure 1.9).

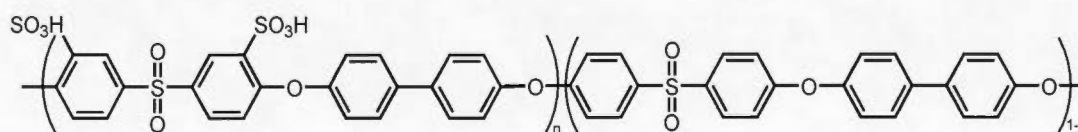


Figure 1.9 Copolymère de poly(arylène éthersulfonate) sulfonés et non-sulfonés

Cette méthode permet d'optimiser la masse moléculaire ainsi que la durabilité de la membrane. La séparation entre le domaine hydrophobique (bloc de droite) et hydrophilique (bloc de gauche) est d'autant plus grande que le degré de sulfonation est haut. Cependant, un trop haut degré de sulfonation entraîne un gonflement de la membrane détériorant ses propriétés mécaniques.

1.2.4 Membranes basées sur les polyimides (PI)

Les polyimides avec cinq cycles ont été longuement étudiés, mais ayant une très faible stabilité à l'hydrolyse, ils dépolymérisent rapidement. Les polyimides

naphtaléniques à six cycles sont alors devenus des candidats de choix pour application en PEMFC, ayant une meilleure stabilité chimique et thermique, une bonne habilité à former des films ainsi qu'une faible perméabilité aux combustibles. Les performances de ces polymères sont équivalentes à celles du Nafion en PEMFC ou DMFC, bien que leurs caractéristiques physico-chimiques soient différentes. Les polyimides ont une faible séparation de phase ou gonflent rapidement. Ainsi, la recherche a exploré des approches pour améliorer la stabilité de ces membranes dans l'eau, notamment en utilisant des cycles portant à la fois une amine et un acide sulfonique, des monomères avec liaisons flexibles, des amines aliphatiques ou avec une forte nucléophilicité [50-53]. Genies et al. [54] ont produit une méthode pour synthétiser des copolyimides sulfonés (SPI) aléatoires ou en blocs (Figure 1.10).

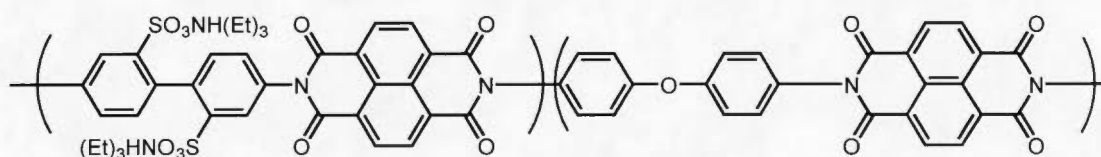


Figure 1.10 Structure d'un SPI à six cycles

Le groupement $\text{SO}_3\text{NH}(\text{Et})_3$ est une fonction ionique constituée de l'ion sulfonate SO_3^- et de l'ammonium quaternaire $(\text{Et})_3\text{NH}^+$. Comme pour les poly(arylène-éthers), il est important de contrôler le degré de sulfonation. Trop de groupements acides entraînera une dégradation rapide de la membrane par gonflement ou dissolution de la membrane dans le solvant. Cornet [55] a déterminé par étude de ce copolymère qu'une répétition de trois résidus sulfonés par bloc procure la plus haute conductivité protonique. D'autres études ont été menées sur l'évaluation de SPI ayant différentes IEC et longueurs de blocs sulfonés. Litt et. Al. [56,57] ont modifié la structure du SPI de Genies en ajoutant des groupements plus volumineux, démontrant qu'en synthétisant des copolymères séquencés avec ces nouveaux monomères, la résistance à l'hydrolyse était augmentée sans diminuer la conductivité. (Figure 1.11).

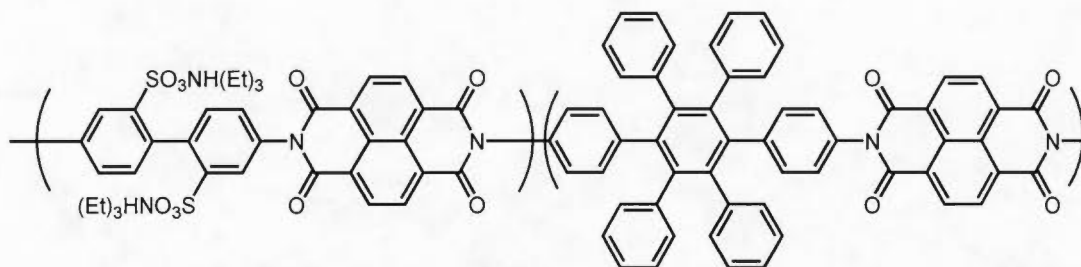


Figure 1.11 Copolyimide à six cycles préparé avec une diamine encombrée non sulfonée

L'insertion de groupements volumineux ou de liens phényle-éther (Figure 1.10-1.11) permet d'augmenter la solubilité, celle-ci pouvant être plus grande lorsque l'enchaînement des monomères est aléatoire. Ce phénomène est dû à l'augmentation de l'espace entre chaque chaîne. D'un autre côté l'augmentation de l'IEC, induite par des blocs sulfonés plus grands, va fournir une meilleure reprise en eau. Il a aussi été exploré d'utiliser des diamines plus basiques pour augmenter la stabilité des SPI à l'hydrolyse.

Les polyimides à six cycles ne sont pas des membranes optimales pour une application en pile à combustible de haute performance, fonctionnant à haute température, en égard à leur faible durabilité. Cependant, leur très faible perméabilité au méthanol (MeOH) en fait d'excellents candidats pour une application en DMFC.

1.2.5 Membranes basées sur les polybenzimidazoles (PBI) dopés

a) PBI classiques

Le polybenzimidazole (PBI) le plus réputé est probablement le poly[2,2'-(*m*-phénylène)-5,5'-bibenzimidazole] (*m*PBI) (Figure 1.12).

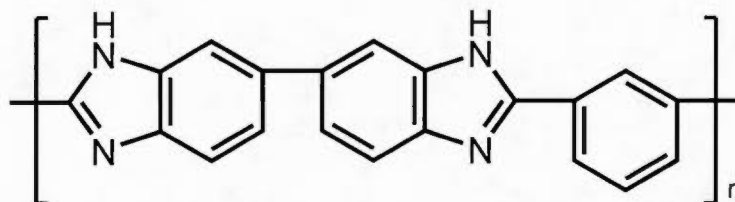


Figure 1.12 Structure du *mPBI*

Ce polymère montre une très bonne stabilité chimique et thermique. Cependant, sa structure exhibe une rigidité excessive rendant sa mise en forme difficile à cause d'une mauvaise solubilité. Ce polymère est modifié par dopage à l'acide phosphorique (H_3PO_4) augmentant alors la conductivité protonique et cela, même sans humidification préalable de la membrane. La perméabilité aux gaz est elle aussi améliorée. Les membranes de *mPBI* sont exploitables en PEMFC vers des hautes températures (150 à 200 °C environ). Cependant, le dopage à l'acide provoque l'apparition d'inconvénients tels que l'empoisonnement des catalyseurs de platine, la détérioration des propriétés mécaniques lorsque de hautes températures sont atteintes ou encore l'évaporation de l'acide à plus de 150 °C. Cette température est requise pour maintenir une bonne conductivité du matériau composite connaissant la faible mobilité des phosphates. Le degré de dopage en acide phosphorique est un paramètre important. En effet, un excès peut bloquer le flux d'oxygène vers le catalyseur, mais une déficience crée une zone de vide entre le catalyseur et la membrane. Plusieurs travaux se sont concentrés à augmenter la conductivité simultanément avec l'amélioration des propriétés mécaniques.

Li et. al. [58] utilisent des additifs tels que le CsPOM ($\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) ou la silice (SiO_2) pour retenir l'acide dans la structure et ainsi augmenter la conductivité. Ainsi, les membranes dopées CsPOM/*mPBI* montrent une conductivité atteignant $0,15 \text{ S.cm}^{-1}$ à 160 °C. Un composite à base de polymère fluoré comme le PTFE a été réalisé par Li et. al. [59] et la membrane PTFE/*mPBI* dopée à l' H_3PO_4 exhibe une conductivité de $0,3 \text{ S.cm}^{-1}$ à 180 °C.

En changeant de simples paramètres structuraux dans le monomère, tel qu'un groupement en *para* sur le phényle, la stabilité et les propriétés mécaniques du poly[2,2'-(*p*-phénylène)-5,5'-bibenzimidazole] (*p*PBI) résultante sont accrues et ce polymère peut alors supporter de plus hauts taux d' H_3PO_4 sans dégradation, en plus d'avoir une meilleure reprise en eau (entre 3-6 %) que son homologue *méta*.

La polymérisation de l'acide 3,4-diaminobenzoiqque par polycondensation donne le poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) (Figure 1.13).

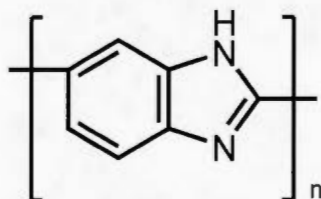


Figure 1.13 Structure de l'ABPBI

Des travaux sur l'ABPBI ont montré que la formation d'un film à basse température en utilisant l'acide formique comme solvant permet d'atteindre des hauts niveaux de dopage en H_3PO_4 comparativement à la formation d'un film à haute température. Cette différence vient de la formation d'agrégats de chaînes de polymères dix fois plus gros à basse température. Cependant avec l'ABPBI, l'augmentation de la capacité d'absorption de l' H_3PO_4 provoque des problèmes de stabilité mécanique de la membrane. Kim [60] a corrigé ces problèmes de gonflement de la membrane avec la formation d'un complexe de pyrophosphate de Zirconium (ZPP)/ABPBI. Les résultats ont montré qu'en plus d'une conductivité de $0,14 \text{ S.cm}^{-1}$ à $180 \text{ }^\circ\text{C}$, la membrane conserve sa structure dimensionnelle sans dégradation des propriétés mécaniques après immersion dans une solution d' H_3PO_4 à 85 % massique pendant 3 jours, tandis qu'une simple membrane d'ABPBI était totalement dissoute dans les mêmes conditions. Des copolymères d'ABPBI-*p*PBI améliorent la stabilité d'ABPBI ainsi que la solubilité du *p*PBI tout en tirant partie des intéressantes propriétés de

chacun, montrant une résistance à la traction trois fois supérieure au *m*PBI et une excellente conductivité de $0,15 \text{ S.cm}^{-1}$ à $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Le copolymère possède aussi une meilleure absorption à l'acide.

b) Récentes avancées sur les PBI

Plusieurs travaux récents ont exploré la modification du squelette des PBI pour améliorer les performances des membranes. Notamment, l'insertion d'hexafluoroisopropylidène dans du PBI a été effectuée (6FPBI) (Figure 1.14) [61].

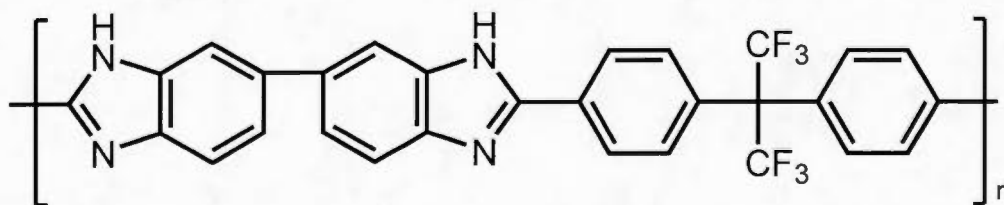


Figure 1.14 Structure du 6FPBI

Ces membranes dopées à H_3PO_4 montrent une conductivité de $0,09 \text{ S.cm}^{-1}$ à $180 \text{ }^\circ\text{C}$ en conditions anhydres. Chuang [62] a approfondi ce sujet en synthétisant un copolymère de 6FPBI hydroxylé (OH-6FPBI) (Figure 1.15) ensuite combiné avec du (3-isocyanatopropyle)triéthoxysilane pour donner le matériau hybride OH-6FPBI/silice (Figure 1.16).

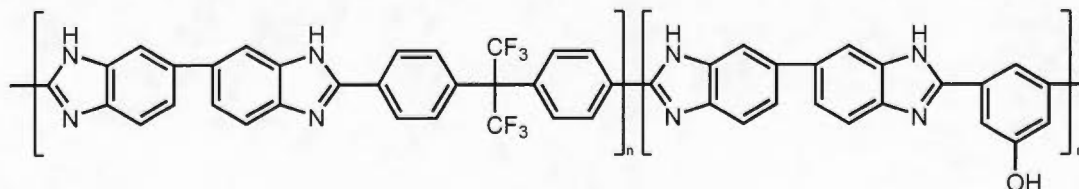


Figure 1.15 Structure du OH-6FPBI

Le matériau hybride montre une bonne compatibilité entre les deux phases, organique et inorganique, améliorant les propriétés mécaniques et réduisant la perméabilité au méthanol si appliquée en DMFC.

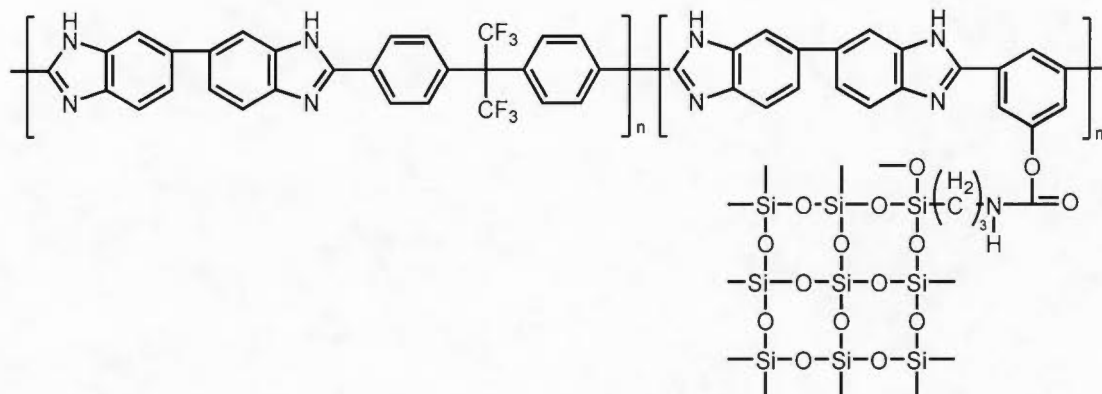


Figure 1.16 Structure du copolymère hybride OH-6FPBI/silice

Qian [63] a synthétisé et caractérisé des polybenzimidazoles de haute masse molaire contenant des groupements perfluorocyclobutyle (PFCB-PBI) (Figure 1.17).

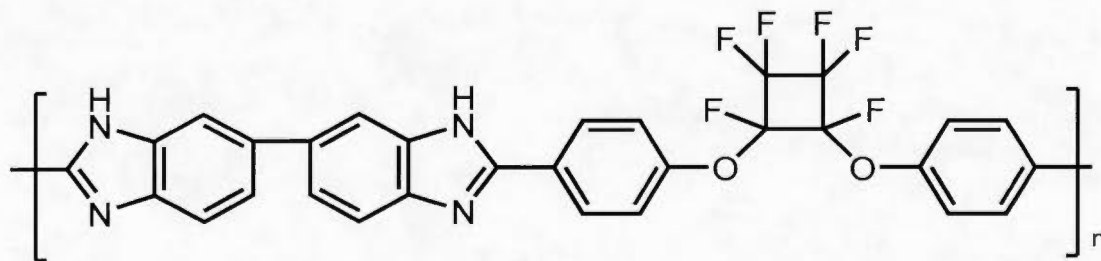


Figure 1.17 Structure du PFCB-PBI

Ce polymère dopé à l' H_3PO_4 montre une bonne stabilité thermique et chimique. Bien qu'ayant une faible stabilité mécanique, des films ont été produits et testés en pile à combustible montrant des densités de courant similaires à celles du mPBI. En revanche, au-delà de $140\text{ }^\circ\text{C}$, la membrane se dissout dans l'acide. Kim et. al. [64] ont

quant à eux exploré l'influence de lien aryle-éther sur des poly(benzimidazole-aryle éther) (poPBI) (Figure 1.18). L'augmentation du pourcentage d'unités éthers dans le copolymère permet une amélioration significative de la solubilité ainsi qu'une diminution de la cristallinité. Cette baisse de cristallinité, alliée à une augmentation de l'espacement interchaînes a été observée par diffraction aux rayons X (DRX) montrant l'augmentation de ce dernier paramètre. Grâce à sa bonne stabilité thermique et mécanique, la membrane produite par évaporation d'une solution de polymère dans un mélange de N,N'-diméthylacétamide/chlorure de lithium (LiCl) montre une conductivité de $0,098 \text{ S.cm}^{-1}$ à $180 \text{ }^\circ\text{C}$ et 0% d'humidité relative, lorsqu'elle est dopée à l' H_3PO_4 .

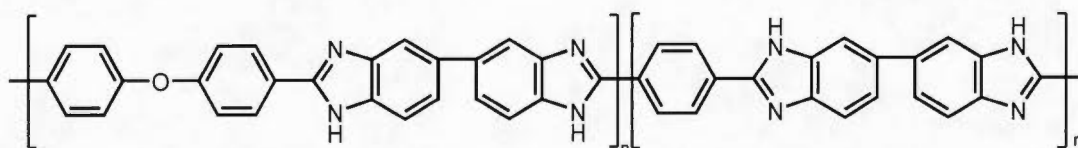


Figure 1.18 Structure du poPBI

Normalement, dans le cas des polybenzimidazoles, le dopage à l'acide phosphorique n'est pas nécessaire sachant que l'insertion de groupements conducteurs comme les acides sulfoniques est possible. En réalité les interactions acide-base entre les acides sulfoniques et les azotes réduisent drastiquement la mobilité protonique assurée par les acides.

1.2.6 Les polyphosphazènes

Les polyphosphazènes montrent une bonne stabilité chimique et thermique et ils sont facilement fonctionnalisables. Les groupements fonctionnels pouvant être attachés sont variés et fournissent un large éventail d'applications à ces matériaux notamment grâce à la stabilité du lien phosphore-azote (P=N). En sulfonant ces polymères, Allcock a été le premier à explorer le potentiel des polyphosphazènes en tant que

PEM [65]. Cependant, une autre étude montre que même si la sulfonation est contrôlable, elle se produit en premier sur l'azote de la chaîne principale au lieu des composés aromatiques du poly[(3-méthylphénoxy)(phénoxy)phosphazène] (Figure 1.19) [66].

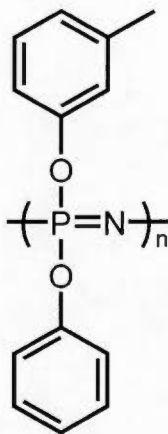


Figure 1.19 Structure du poly[(3-méthylphénoxy)(phénoxy)phosphazène]

Cependant, Pintauro [67] a investigué les propriétés des membranes de ce polymère sulfoné au (trioxyde de soufre) SO_3 et a obtenu des IEC allant jusqu'à 2,6 meq/g sans dégradation de la membrane.

Ces polymères montrent des T_g en dessous de 0°C , ce qui entrave leur application en PEM. Cependant Pintauro a mené une étude sur la réticulation de ces membranes. En fixant une valeur d'IEC, les membranes avec et sans réticulations ont été étudiées. La réticulation a efficacement réduit la reprise en eau sans changer la valeur de la conductivité protonique.

Des mélanges de polyphosphazènes ont été faits afin que les propriétés mécaniques des films qui en résultent soient optimales, particulièrement quand les membranes sont hydratées.

1.3 Le polynorbornène (PNBE)

1.3.1 Le monomère : le norbornène (NBE)

Le polynorbornène est issu de la polymérisation du norbornène (NBE) aussi appelé bicyclo[2.2.1]hept-2-ène, un bicyclic hydrocarboné extrêmement tendu possédant une double liaison. Comme la double liaison est dans le cycle tendu, les angles de liaison HC=C ne sont pas de 120° , et donc le carbone n'est pas totalement hybridé sp^2 . Ces caractéristiques confèrent une très grande réactivité au NBE. Sa synthèse, comme celle de beaucoup de ses dérivés, est effectuée par réaction de Diels-Alder. Ici, le cyclopentadiène (CPD), issu de craquage du dicyclopentadiène (DCPD) lui-même obtenu par distillation du pétrole, joue le rôle de diène et l'éthylène est le diénophile (Figure 1.20).



Figure 1.20 Schéma de la synthèse du bicyclo[2.2.1]hept-2-ène

1.3.2 L'homopolymérisation du norbornène

a) Généralités

Selon la catalyse utilisée, le NBE peut être polymérisé de différentes façons (Figure 1.21).

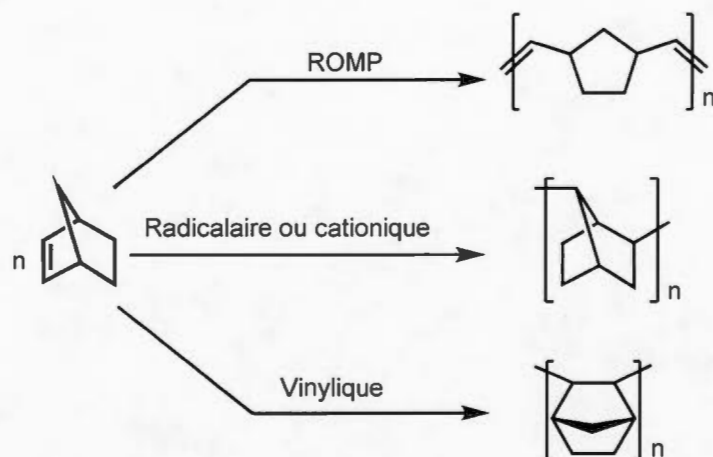


Figure 1.21 Différentes voies de polymérisation du norbornène

Chaque voies produisent des polymères de différentes structures ayant chacune des propriétés différentes. Le PNBE obtenu par ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) est un polymère ayant une basse température de transition vitreuse (T_g); sa texture est donc malléable. Ce polymère contient toujours une double liaison après polymérisation et peut être vulcanisé pour obtenir un matériau élastomère. Sa synthèse est effectuée principalement avec des catalyseurs au ruthénium (Ru) comme le complexe RuCl_3/HCl ou encore avec les catalyseurs de Grubbs, mais aussi avec du titane (Ti) tel que dans sa première synthèse en 1959 [68]. D'autres métaux comme le tungstène (W), le molybdène (Mo) ou le rhénium (Re) ont été employés. Le PNBE obtenu par ROMP est vendu commercialement sous le nom de Norsorex[®], développé par Sanyo, et est appliqué comme absorbeur de chocs, super-absorbant ou atténuateur de vibration.

Concernant la polymérisation radicalaire ou cationique, peu d'études ont été menées à ce sujet, décrite pour la première fois dans les travaux suivants [69-71]. Cette méthode de polymérisation génère des PNBE de faibles masses molaires totalement saturés. Le procédé radicalaire emploie souvent l'azoisobutyronitrile (AIBN) comme

amorceur radicalaire. La voie cationique utilise majoritairement le dichlorure d'aluminium d'éthyle (EtAlCl_2) comme amorceur [72].

Le troisième mode de polymérisation, qui est celui d'intérêt dans notre cas, permet le maintien de la structure bicyclique du norbornène. Le PNBE vinylique est totalement saturé, ce qui lui confère une excellente stabilité chimique. Ce polymère est obtenu par un mécanisme de coordinations-insertions successives de la double liaison du monomère avec le métal. La chaîne bicyclique, très rigide, donne au polymère une très haute T_g , souvent proche de la température de dégradation thermique du polymère. L'homopolymère de NBE possède ainsi d'excellentes propriétés mécaniques, une bonne résistivité thermique, une forte solubilité dans les solvants organiques ainsi qu'une bonne transparence, lorsque mis en forme. L'homo-PNBE est alors bon candidat pour des applications dans l'électronique ou bien dans l'optique, mais aussi pour la fabrication de revêtements. Cependant l'absence de fonctionnalités chimiques polaires sur le PNBE est la cause de faibles propriétés d'adhésion. Par contre, la présence d'hétéroatomes sur le norbornène décroît l'activité catalytique lors de la polymérisation.

Le NBE peut aussi être copolymérisé, par exemple avec des α -oléfines, produisant des matériaux appelés copolymères cyclo-oléfines (COC) (Figure 1.22). Ces copolymères sont facilement extrudables sous forme de tuyaux, tubes ou fibres. De plus, leurs excellentes propriétés optiques telles qu'une haute transparence et un haut indice de réfraction font que les COCs sont applicables comme substituts de verre dans des lentilles ou prismes.

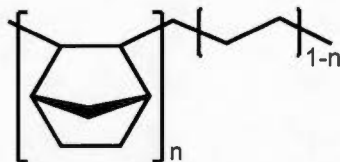


Figure 1.22 Exemple d'un copolymère COC

b) Homopolymérisation du norbornène par addition vinylique

Le norbornène est un monomère réagissant différemment par rapport aux autres types d'oléfines. Durant la polymérisation, la double liaison est transformée en simple liaison, allongeant le lien Csp^3-Csp^3 nouvellement créé et subséquemment abaissant la tension de cycle. Le NBE est aussi un bon ligand, car une nouvelle fois la tension de cycle est abaissée lors de sa coordination au métal. L'élimination β -H survenant par mécanisme de « chain-walking » ne se produit pas en raison de la géométrie du monomère (règle de Bredt) (Figure 1.23).

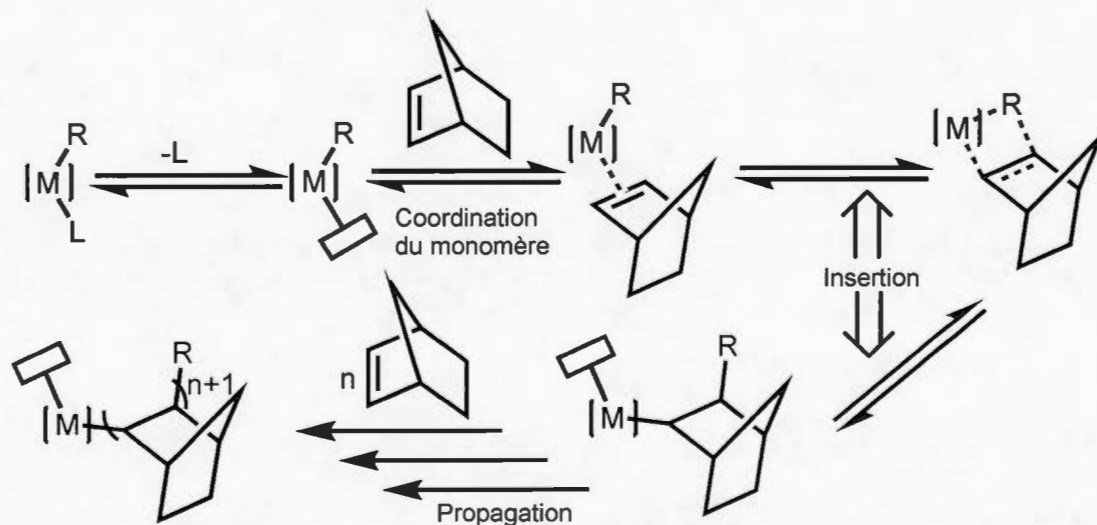


Figure 1.23 Mécanisme d'insertion du norbornène par coordinations-insertions successives

Le métal utilisé pour la catalyse a varié au fil des années. Jusqu'au début du 20^e siècle les complexes à base de cobalt, de fer et de cuivre étaient beaucoup étudiés. Plus récemment des catalyseurs à base de palladium et de nickel, atteignant des activités de 10^9 $g_{polymère}/mol_{métal}/h$, ont été découverts. Cependant, ces activités sont atteintes pour la polymérisation du NBE. Une fois fonctionnalisé, la réactivité du NBE avec le

catalyseur est grandement diminuée alors que la fonctionnalisation du NBE est nécessaire pour permettre la synthèse de PEM.

1.3.3 La copolymérisation de NBEs fonctionnalisés

La synthèse de norbornènes fonctionnalisés se fait aussi par réaction entre un diène, le CPD, et un diénophile par la réaction de Diels-Alder. Ici, le diénophile porte la fonction chimique désirée. Les diénophiles généralement utilisés sont des oléfines α,β , tels que des dérivés allyliques, des acrylates ou bien encore l'anhydride maléique par exemple. Ces réactions sont relativement simples et l'utilisation d'un catalyseur n'est pas nécessaire. La synthèse s'effectue très bien en insérant le diène et le diénophile dans un réacteur afin de faire la réaction sous haute pression et température, le tout sans solvant [73]. Une distillation permet d'obtenir le NBE fonctionnalisé, la grande différence de température d'ébullition entre les réactifs et le produit rend le processus facilement réalisable.

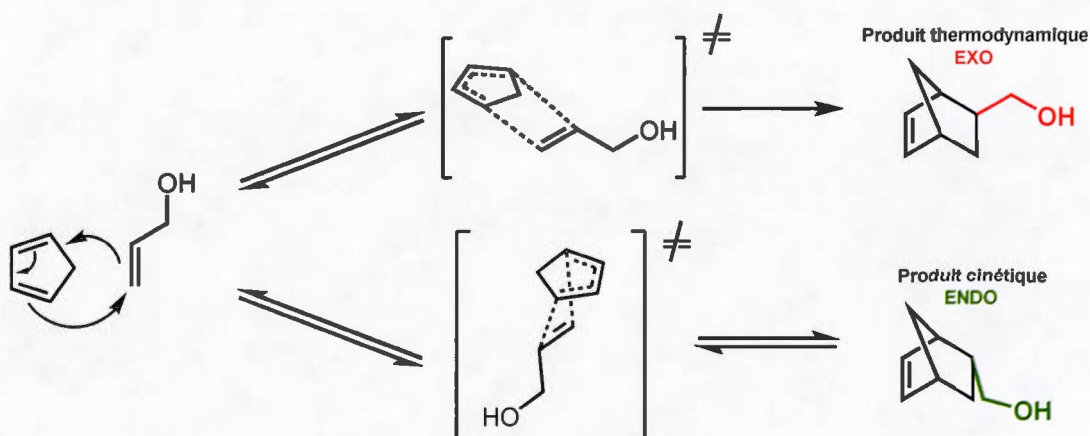


Figure 1.24 Synthèse du bicyclo[2.2.1]hept-5-én-2-ylméthanol ou 5-hydroxyméthyl-norbornène par la réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder avec une oléfine α,β comme le montre la (Figure 1.24) donne deux types de produits, l'*endo* et l'*exo*. L'*endo* est le produit cinétique, formé

en premier. En revanche, l'*exo* est le produit le plus stable thermodynamiquement. L'*endo*, à haute température, peut subir une réaction de rétro Diels-Alder pour régénérer le DCPD et le diènophile pour éventuellement former l'*exo* plus stable. Empiriquement, le ratio *endo/exo* obtenu après synthèse et distillation est d'environ 80/20. Cette précédente figure illustre par ailleurs ce qui se produit lors de la rectification d'un monomère *endo* en conformation *exo* par rétro Diels-Alder.

Cependant lorsque de tels NBE fonctionnalisés sont polymérisés, les monomères *exo* réagissent bien plus rapidement que les *endo*. Risse a particulièrement remarqué ce phénomène en premier avec des groupements esters [74], la polymérisation étant catalysée avec du Pd. Les travaux de Sen [75] proposaient une chélation du groupement fonctionnel *endo* au métal comme facteur limitant de la réactivité du monomère *endo*. De fait, la chélation entrave la coordination de la double liaison au métal. Cependant, de plus récents travaux [76] ont démontré que cette hypothèse est fautive. Le monomère *endo*, par un mécanisme de rétro Diels-Alder, peut subir une réaction de rétro Diels-Alder. Le monomère *exo* étant le produit thermodynamique, il sera préférentiellement reformé. Par ailleurs, l'analyse structurale d'un PNBE fonctionnalisé synthétisé uniquement à partir de monomères *endo* montre un enchaînement alternatif de monomères *endo* puis *exo*. Cette tacticité justifie le fait que le monomère *endo* est reconfiguré en tant qu'*exo* par réaction de rétro Diels-Alder et que deux monomères *endo* ne peuvent s'additionner l'un après l'autre dans un PNBE.

1.3.4 Le polynorbornène en tant que PEM

Le norbornène, de par ses excellentes propriétés mécaniques et optiques, a été exploré pour qu'après polymérisation, les membranes résultantes soient testées en PEMFC ou DMFC. Les premiers essais ont été faits sur du PNBE polymérisé par voie dite de « Ring Opening Metathesis Polymerization » (ROMP). Les travaux de Vargas [77] ont porté sur du PNBE hydrogéné, et portant des imides sulfonés (Figure 1.25).

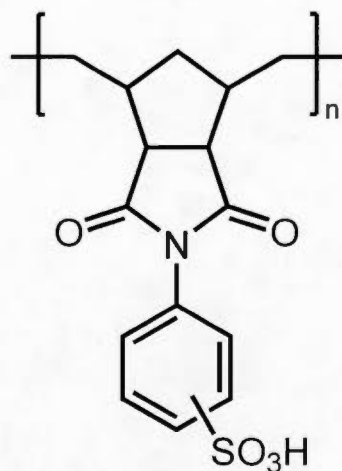


Figure 1.25 Structure du poly(N-phényl-*exo,endo*-norbornène-5,6-dicarboximide) hydrogéné et sulfoné, (Poly-HPhNDI, 4)

Les membranes préparées montrent une très bonne sélectivité aux protons et ions sodium, mettant ce matériau au premier rang pour une application en électrodialyse. Cependant, la faible reprise en eau de ces membranes donne une conductivité 100 fois inférieure à celle du Nafion. L'équipe de Santiago [78] a exploré un polymère similaire à celui de Vargas, mais étendu en ayant ajouté des pentafluorophényles fonctionnalisés (Figure 1.26).



Figure 1.26 Structure du poly(N-pentafluorophenyl-*exo-endo*-norbornène-5,6-dicarboximide) hydrogéné et sulfoné, (P5FNDIHS)

Quoique la membrane développée par le groupe de Santiago possède des caractéristiques semblables à celle de Vargas en terme de conductivité, celle-ci expose cependant une conductivité supérieure valant $0,0224 \text{ S.cm}^{-1}$ à 30°C .

Le PNBE polymérisé par addition vinylique a aussi été sujet à expérimentations, notamment par l'équipe de Wang [79]. Leurs travaux sont basés sur l'utilisation du poly(butoxyméthylène-norbornène) réticulé. Par copolymérisation du norbornène-2-butoxyméthylène (NBM) et du norbornène-2-méthylacétate suivi d'une réaction de saponification, le poly(butoxyméthylène-norbornène-co-norbornène-méthanol) (PBN/NOH) est obtenu. Par la suite, il est réticulé avec de l'acide 4,5-imidazole dicarboxylique (IDA) et dopé avec l' H_3PO_4 . Les membranes résultantes montrent une conductivité croissante avec la température, atteignant $3,05 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 80°C . La conductivité dans cette membrane est dépendante du degré de dopage à l' H_3PO_4 , phénomène pouvant être expliqué par l'augmentation de la taille des pores avec

l'augmentation du pourcentage d'incorporation d'IDA. En revanche ces additifs acides détériorent la stabilité thermique de la membrane, normalement stable jusqu'à 270 °C.

1.4 But du projet

Le but de ce projet est, en se basant sur les travaux du Dr Daigle [4], de créer un nouveau type de membrane échangeuse de protons dont le squelette du ionomère est entièrement constitué de norbornène. Les polynorbornènes fonctionnalisés sont des polymères ayant une grande ouverture de champs d'applications. Par l'amélioration des méthodes précédemment développées, nous souhaitons synthétiser un polymère conducteur dont les conditions expérimentales seraient simplifiées. En réduisant les contraintes expérimentales telles que l'utilisation de gaz ou de solvant pour la polymérisation, cette méthode prévoit être plus facilement adaptable pour une éventuelle application industrielle.

La seconde partie de ce projet est de réaliser, à partir de films de polymère, des mesures de conductivité ainsi que d'autres évaluations de caractéristiques physico-chimiques. Cela dans le but d'évaluer les performances des membranes et leurs comportements en situation d'opération dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

CHAPITRE II

ARTICLE SCIENTIFIQUE

POLYMER

SULFONATED INSERTION POLYNORBORNENE IONOMERS PREPARED BY
THE RECTIFICATION INSERTION MECHANISM

Florian Pierre¹, Basile Commarieu¹, Ana C. Tavares² and Jérôme P. Claverie^{1*}

¹*Quebec Center for Functional Materials, UQAM, Dept of Chemistry, Succ Centre
Ville, CP8888, Montreal H3C3P8, QC., Canada*

²*INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Blvd. Lionel-Boulet,
Varenes, J3X1S2, QC., Canada.*

2.1 ABSTRACT

A simple method to synthesize high Tg sulfonated ionomers based on insertion polynorbornene is reported. Copolymers of norbornene and 5-methyl alcohol norbornene (*endo:exo* = 82:18) or 5-methyl bromide norbornene (*endo:exo* = 86:14) as well as terpolymers of norbornene, 5-methyl alcohol norbornene and 5-hexyl norbornene are prepared using the rectification-insertion mechanism. These copolymers are then thioacetylated. Using hydrogen peroxide as oxidant, a sulfonated polynorbornene is obtained. Ionomers containing as much as 30 mol% SO₃H and with Tgs above 200 °C are obtained in a four-step procedure with overall 40-75% yield.

KEYWORDS : Sulfonated ionomers, norbornene, rectification-insertion mechanism, thioacetylated.

2.2 INTRODUCTION

Currently, the perfluorinated sulfonated polymer Nafion is the state of the art commercial proton exchange membrane used in fuel cell devices [80]. Its high ionic conductivity, good mechanical and chemical stability as well as limited water-uptake makes it an excellent candidate for such a usage. Protons can diffuse through hydrated channels which originate from a microphase separation between the hydrophobic polytetrafluoroethylene backbone and polar domains containing the sulfonic acid moieties [81]. However, at temperatures higher than 100 °C, the ionic conductivity of Nafion plummets due to the plasticization effect by water and then loses its mechanical strength [82]. In order to address this issue, several high T_g sulfonated polymers such as polyetherketones, polyimides, polybenzimidazoles, polyarylether and polyphosphazenes have been scrutinized [80,83]. Polymers based on vinyl monomers have also been studied such as grafted sodium poly(styrene sulfonate) chains on polyethylene [84,85], on poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) [86] or polyvinylidene fluoride [87]. Nonetheless, currently no polymer completely fulfills the stringent set of conditions (conductivity, stability, durability, cost, etc.) required for a functional sulfonated PEMs operating at temperatures above 100 °C. Thus, the search for novel high T_g sulfonated ionomers is the object of intense research [80,83].

Recently, it has been demonstrated that insertion polynorbornenes (PNBE) could be successfully used for the preparation of PEMs [88–92]. This polymer is particularly promising as it exhibits a glass-transition temperature (T_g) around 350-400 °C [93] and an excellent chemical stability stemming from its saturated backbone. Such PNBE is obtained by the insertion polymerization of the norbornene (NBE) double bond and its properties are vastly different from the PNBE obtained by ring-opening metathesis polymerization. Wang *et al* [90] cross-linked insertion PNBE with 4,5-imidazole dicarboxylic acid (IDA) and doped it with phosphoric acid. The resulting membranes were stable up to 280 °C and their conductivities reached 3.05 mS.cm⁻¹ at

80 °C. He *et al.* [89], prepared an anion exchange membrane based on PNBE, with conductivity as high as 4.14 mS.cm⁻¹ at 80 °C. Daigle *et al.* [88] prepared proton exchange membranes based on a terpolymer of ethylene, norbornene and norbornene-5-*exo*-methyl sulfonic acid, using *exo* monomers only (as *endo* monomers are usually less reactive [94]). The resulting PEM exhibits a moderate conductivity at 100 °C. Although it appears that the PNBE backbone can be exploited for the design of ionomers as fuel cell membranes, the preparation of these ionomers remains challenging and time-consuming. Recently, we demonstrated that the sulfonic moiety could be readily introduced by oxidation of the thioacetate moiety with H₂O₂, thus precluding the need for corrosive chlorosulfonic acid as sulfonation agent [88]. However, the preparation of insertion PNBE bearing pendant thioacetate groups, and more generally the preparation of any PNBE bearing pendant polar groups is complicated by the fact that only a low number of catalysts is able to insert polar norbornenes [95,96]. Furthermore, substituted NBEs containing heteroatoms in *endo* conformation can actually significantly retard or even stop the polymerization [94,95]. Under standard laboratory conditions, the Diels-Alder reaction usually forms a polar norbornene monomer containing more than 50% *endo* isomer. The *endo* isomer must be separated from the *exo* one prior polymerization if a high polymerization yield is targeted. Recently, we have demonstrated that the lack of reactivity of the *endo* monomer can be bypassed via the rectification-insertion mechanism, whereby the catalyst not only promotes the monomer insertion, but also catalyzes the isomerization of the *endo* monomer into *exo* monomer. We here demonstrate that the rectification-insertion mechanism can be used for the polymerization of norbornene-5-methyl bromide (NBE-CH₂Br) and norbornene-5-methyl alcohol (NBE-CH₂OH) and its copolymerization with norbornene and alkyl norbornenes. Remarkably, as none of the *endo* and *exo* isomers are separated, this synthetic scheme (Scheme 2.1) represents a very simple route toward the synthesis of PNBE-based sulfonated ionomers. In this study, model ionomers were designed by using PNBE as hydrophobic high T_g scaffold and sulfonated norbornenes as proton

conducting units. In order to improve the processability of PNBE (very high T_g and brittleness), norbornene was copolymerized with 5-hexyl-norbornene (NBE-Hxl). Thus terpolymers of NBE, NBE-Hxl and a norbornene unit containing a pendant SO_3H were prepared and shown to be interesting candidates for preparing PEM.

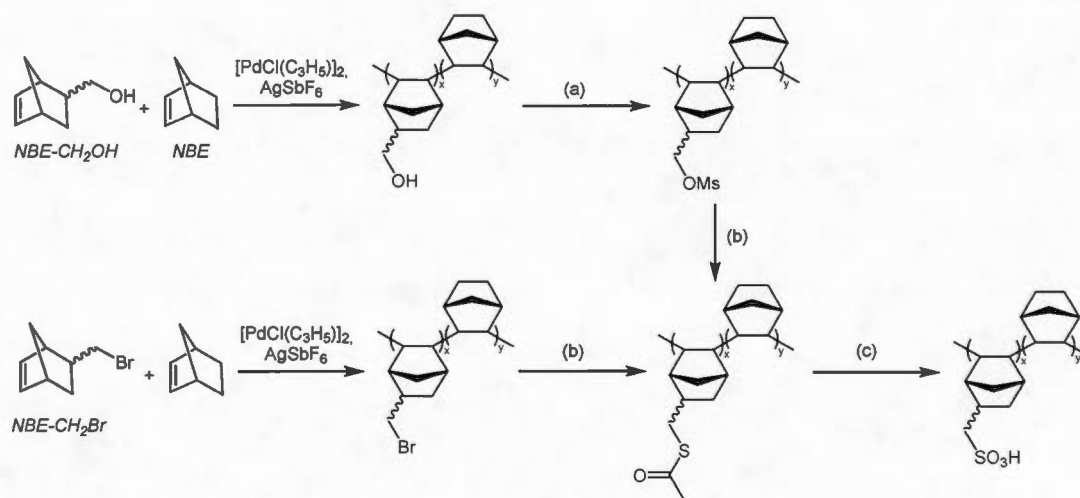


Figure 2.1 Preparation of the sulfonated PNBE: (a) Toluene, THF (both anhydrous), Mesityl Chloride, Et₃N, reflux, 6 h. (b) Toluene, DMF (both anhydrous), Potassium thioacetate, reflux 12 h. (c) H₂O₂ 30% w/w in H₂O, AcOH, iPrOH, 65 °C, 12 h.

2.3 EXPERIMENTAL

2.3.1 Materials and general considerations

All the manipulations that involved air and/or moisture sensitive compounds were performed using a nitrogen filled glove-box. All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and were stored under nitrogen. Allyl alcohol, allyl bromide and 1-octene were distilled prior to utilisation in Diels-Alder reactions. Liquid monomers used for polymerization reactions were dried over molecular sieves and deoxygenated

by bubbling the liquids with nitrogen prior insertion into the glove-box. Solvents used for the mesylation and thioacetylation reactions such as THF, DMF and toluene were obtained from a solvent purification system from mBraun.

2.3.2 Instrumentation

^1H , ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker Ultrashield 300 MHz at ambient temperature and ^1H chemical shifts were referenced to the solvent signal. The solid polymers FTIR spectra were recorded on a Nicolet 6700 Spectrometer equipped with Smart ATR accessory. The molecular weights of the polymers were determined by gel permeation chromatography (GPC) using a Viscotek HT GPC instrument equipped with three columns, 2 PLGel 10 μm Mixed B LS and 1 Agilent PLGel 20 μm Mixed ALS and running in THF at 40 $^\circ\text{C}$. Glass transition temperatures (T_g) were measured by differential scanning calorimetry (DSC) using a DSC1 Mettler Toledo device using a 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ heating and cooling scan. The second heating ramp was used to determine T_g .

2.3.3 Synthesis of Norbornene-5-*exo,endo*-methyl alcohol (NBE- CH_2OH)

The syntheses of the different monomers used were performed in a pressurized Parr reactor (300 mL) as pressures ranging from 100 to 200 psi were attained depending on the reaction temperature. Dicyclopentadiene (DCPD) (100 g, 0.76 mol, 1.0 eq) and allyl alcohol (62 g, 1.06 mol, and 1.4 eq) were added to the reaction vessel and the mixture was heated at 210 $^\circ\text{C}$ for 2 h while stirred at a speed of 600 rpm. The resulting mixture was cooled down and was then poured into a 250 mL round-bottom flask fitted with a simple distillation apparatus under vacuum. The resulting NBE- CH_2OH was distilled twice, yielding a viscous and colorless oil: 53 g (yield 56 %) (*Endo/exo*: 82/18).

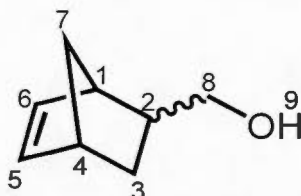


Figure 2.2 Structure du NBE-CH₂OH

Endo : ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 6.06 (dd, *J* = 5.6, 3.0 Hz, 1H), 5.89 (dd, *J* = 5.6, 2.9 Hz, 1H), 3.28 (dt, *J* = 17.4, 8.7 Hz, 1H), 3.13 (t, *J* = 8.6 Hz, 1H), 2.86 (d, *J* = 22.1 Hz, 1H), 2.72 (s, 1H), 2.22 (s, 1H), 1.74 (ddd, *J* = 11.8, 9.2, 3.8 Hz, 1H), 1.13-1.38 (m, 3H), 0.46 (ddd, *J* = 11.8, 4.3, 2.7 Hz, 1H) (See Figure A1); ¹³C NMR (60 MHz, CDCl₃, δ) 132.2, 137.2 (C⁶, C⁵), 66.0 (C⁸), 49.4 (C⁷), 43.5 (C¹), 42.2 (C⁴), 41.5 (C²), 28.8 (C³) (See Figure A2)

2.3.4 Synthesis of Norbornene-5-*exo,endo*-methylene bromide (NBE-CH₂Br)

In a pressurized Parr reactor DCPD (100 g, 0.76 mol, 1.0 eq) and allyl bromide (128 g, 1.06 mol, 1.4 eq) were added in the reactor and heated at 210 °C for 2 h while stirred at a speed of 600 rpm. The resulting oil was purified by simple distillation under vacuum: 53 g (Yield 55 %) (*endo/exo* :86/14).

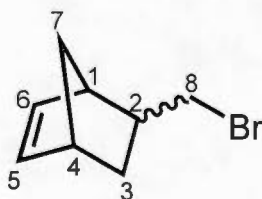


Figure 2.3 Structure du NBE-CH₂Br

Endo : ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 6.20 (dd, *J* = 5.7, 3.0 Hz, 1H), 5.98 (dd, *J* = 5.7, 2.9 Hz, 1H), 3.23 (dd, *J* = 9.5, 6.8 Hz, 1H), 3.06 (t, *J* = 9.6 Hz, 1H), 2.97 (s, 1H), 2.86 (s, 1H), 2.62 – 2.46 (m, 1H), 2.04 – 1.91 (m, 1H), 1.52 (ddd, *J* = 8.2, 4.0, 1.9 Hz, 1H), 1.33 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 0.62 (ddd, *J* = 11.8, 4.3, 2.7 Hz, 1H) (See Figure A3);

^{13}C NMR (60 MHz, CDCl_3 , δ) 131.6, 138.2 (C^6 , C^5), 49.7 (C^7), 45.5 and 43.2 (C^1 , C^4), 42.2 (C^2), 38.2 (C^8), 32.8 (C^3) (See Figure A4).

2.3.5 Synthesis of Norbornene-5-*exo*,*endo*-hexyl (NBE-Hxl)

In a pressurized Parr reactor DCPD (100 g, 0.76 mol, 1.0 eq) and 1-octene (119 g, 1.06 mol, 1.4 eq) were heated at 200 °C for 4 h and stirred at a speed of 600 rpm. The resulting oil was purified by simple distillation under vacuum: 53 g (Yield 55 %) (*endo/exo*: 86/14).

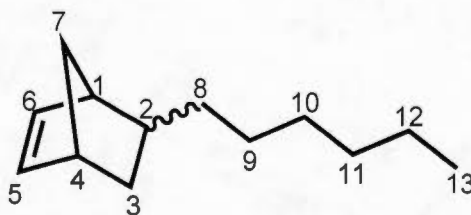


Figure 2.4 Structure du NBE-Hxl

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 6.15 (dd, $J = 5.6$, 3.0 Hz, 1H), 5.97 (dd, $J = 5.7$, 2.8 Hz, 1H), 2.80 (s, 2H), 1.52 – 1.22 (m, 12H), 1.21 – 1.02 (m, 2H), 0.94 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.55 (ddd, $J = 11.1$, 3.8, 2.5 Hz, 1H) (See Figure A5); ^{13}C NMR (60 MHz, CDCl_3 , δ) 132.4, 136.7 (C^5 , C^6), 49.6 (C^1), 45.5 (C^7), 42.6 (C^4), 38.9 (C^2), 34.9 (C^3), 32.5 (C^8), 32.0 (C^9), 29.7 (C^{10}), 28.7 (C^{11}), 22.8 (C^{12}), 14.1 (C^{13}) (See Figure A6).

2.3.6 Preparation of the catalytic solution

The catalytic solution used for the polymerizations ($c = 0.05$ mol/L) was prepared by mixing in a vial allyl palladium chloride dimer (184 mg, 1 mmol, 1 eq) and silver hexafluoroantimonate (AgSbF_6) (515 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq) with 20 mL of anhydrous nitromethane. The mixture was then filtered to remove the silver chloride precipitate and the solution was stored under nitrogen atmosphere.

2.3.7 Typical NBE-CH₂OH, NBE and NBE-Hxl polymerization procedure and post-polymerization modifications procedures

In a 100 mL round bottom flask, NBE (15 g, 0.159 mol), NBE-CH₂OH (6.1 g, 0.049 mol) and NBE-Hxl (6.5 g, 0.037 mol) were added under vigorous stirring under nitrogen. Once the NBE was completely solubilized in the liquid monomers, 4.9 mL (0.244 mmol) of the catalytic solution was added dropwise. The mixture quickly turned to a dark orange color and the reaction was heated overnight at 70 °C. The reaction mixture turned solid, due to the vitrification effect. The solid mixture was dissolved in a minimal amount of chlorobenzene then poured in 8 to 10 volumes of methanol (acetone can also be used). The precipitate was washed 3 times with methanol and then dried under vacuum to yield a slightly greyish powder. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 3.15-3.45 (m, 2H, CH₂OH), 2.23 (s, 2H, -CH₂CHCH₂OH), 1.76 (m, 2H, bridgehead), 1.58 (s, 1H, -CHCH₂OH), 0.90 (s, 3H, CH₃ (hexyl end chain)), all the others peaks are ¹H from the bicyclic unit (See Figure A13). IR (ATR, cm⁻¹): ν = 3490, 2925., 2866, 1452, 1377, 1297, 1096 (See Figure A14).

Mesylation of the polymer: In a round bottom flask fitted with a condenser, a typical polymer containing hydroxyl group (1 g) was added to THF (25 mL) and toluene (125 mL). Once solubilized, triethylamine (Et₃N) (1.8 g) was added dropwise to the solution followed by a slow addition of mesyl chloride (MsCl) (1 g). Under vigorous stirring, the solution was heated to reflux for 6 h. The resulting mixture was cooled down and concentrated to a small volume under vacuum and then poured into 8 to 10 volumes of methanol to precipitate. The polymer was washed 3 times with methanol and dried under vacuum at ambient temperature. Polymer retrieved: 0,92 g (Yield 92 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 4.0-4.4 (m, 2H, -CH₂OMs), 3.02 (s, 3H, -OSO₂CH₃), 2.23 (bridgehead ¹H), 1.0-2.1 (all other protons), 0.90 (s, 3H, CH₃ (hexyl end chain))(See Figure A15). IR (ATR, cm⁻¹): ν = 2941, 2867, 1453, 1354 (S=O), 1173 (S=O), 1027, 939, 816 (S-OR) (See Figure A16).

Thioacetylation of the polymer: In a round bottom flask, potassium thioacetate (0.8 g) was added to toluene (125 mL) and DMF (25 mL) and the slurry was degassed with nitrogen for 1 h. The solution turned turquoise. The mesylated polymer (0.9 g) was then added and the mixture was heated to reflux under nitrogen for 12 h. The mixture was then cooled down and concentrated under vacuum to a small volume and then poured into 8 to 10 volumes of methanol. The collected precipitate was washed 3 times with methanol and dried under vacuum. 0,9 g (Yield 100 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 2.82 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3$), 2.34 (s, 3H, $\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.0-2.3 (all other protons), 0.90 (s, 3H, CH_3 (hexyl end chain)) (See Figure A17). IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 2942, 2865, 1691$ (C=O, thioacetate), 1454, 1260, 1096 ($\text{CH}_2\text{-S}$, thioacetate), 1014 ($\text{CH}_2\text{-S}$, thioacetate) (See Figure A18).

Sulfonation reaction: In a round bottom flask, the thioacetylated polymer (0.9 g) was added to a mixture of isopropanol (50 mL), aqueous H_2O_2 30% v:v (17 mL) and acetic acid (34 mL). The resulting mixture was heated to 65 °C for 12 h. The reaction was then cooled down to room temperature and concentrated under vacuum to a small volume and then poured into methanol. The polymer was washed 3 times with methanol and dried under vacuum. 0,8 g (Yield 88 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) 3.3 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$) (See Figure A19) IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 3417.9$ (Water remaining and O-H bond), 2942, 2886, 1722 (Acetic acid remaining), 1453, 1367 (S=O), 1298, 1243 ($-\text{SO}_3\text{H}$), 1171 (S=O), 1093, 1029 ($-\text{SO}_3\text{H}$) (See Figure A20).

2.4 RESULTS AND DISCUSSION

2.4.1 Copolymerization of NBE and NBE-CH₂OH

The preparation of the sulfonated copolymer is outlined in Scheme 2.1. The copolymer is prepared by the copolymerization of NBE and NBE-CH₂OH using the naked Pd catalyst (η^3 -allyl)PdSbF₆ in the presence of a small amount of nitromethane. This catalyst has been shown to promote the polymerization of substituted polar NBEs as well as the rectification-insertion mechanism [95,97,98] with efficiency. In this study, NBE-CH₂OH (82% *endo*, 18% *exo*) was obtained in a one-step non-optimized procedure in 56% yield by direct Diels-Alder reaction of DCDP with allyl alcohol. Due to the rectification-insertion mechanism, it is not necessary to use pure *exo* NBE-CH₂OH, a compound which was prepared in the past by a five step procedure in 22% overall yield [88].

Using the naked Pd catalyst (η^3 -allyl)PdSbF₆ at a concentration of 0.1 mol%, NBE-CH₂OH was found to be readily copolymerized with NBE (Table 1). The composition of the copolymer was determined by ¹H NMR by integration of the characteristic CH₂OH resonance at 3.15-3.45 ppm relative to the integral of all other resonances (see Supporting Information section). Interestingly, the composition of the copolymer is similar to the monomer feed ratio, indicating that globally the reactivity of NBE-CH₂OH is similar to NBE. However, a microstructure analysis would be necessary to further assess the reactivity of NBE-CH₂OH and NBE. This microstructure analysis is rendered extremely difficult due to the broadness of the ¹H and ¹³C polymer resonances stemming from the bicyclic backbone rigidity (see Supporting Information for examples of ¹H and ¹³C spectra of the polymer). Classical kinetic analysis (such as Kelen-Tudos or Fineman-Ross plots) cannot be simply performed in our case, as the *endo* monomer is converted in *exo* comonomer during the polymerization: thus, the copolymerization kinetics is more complicated than the usual copolymerization models. Copolymers containing as much as 42 mol%

OH groups were prepared. Polymers with higher OH incorporations were not prepared as they would lead to water soluble sulfonated polymers which are unsuitable as PEM. The polymerization yields are typically comprised between 40 to 70%. The polymerization stops because the reaction mixture becomes solid (vitrification point).

Tableau 2.1 Catalytic copolymerization of NBE-CH₂OH or NBE-CH₂Br with NBE^a

Expt	X	Monomer ratio (%)		Yield (%)	Polymer composition (mol%) ^b		M _n ^c (g/mol)	M _w ^c (g/mol)
		NBE	NBE-X		NBE	NBE-X		
1	OH	95	5	71	93	7	13,590	66,970
2	OH	90	10	72	86	14	14,990	57,970
3	OH	85	15	65	82	18	16,870	71,830
4	OH	80	20	58	77	23	25,790	132,000
5	OH	70	30	51	68	32	28,720	155,300
6	OH	60	40	42	57	43	24,780	90,390
7	Br	95	5	66	97	3	36,670	127,600
8	Br	90	10	55	91	9	73,090	198,700
9	Br	80	20	47	88	12	14,390	94,670
10	Br	70	30	51	77	23	3,770	20,450
11	Br	50	50	29	60	40	2,870	13,480
12	Br ^d	70	30	27	80	20	1,280	10,820
13	Br ^e	70	30	38	81	19	1,880	27,560
14	Br ^f	70	30	26	83	17	1,560	18,420
15	Br ^g	70	30	59	79	21	1,460	16,670

^a Polymerization conditions : no solvent, molar ratio monomer / catalyst = 1000 / 1, T = 70 °C, t = 3 h when X = OH, t = 12 h when X = Br.

^b Molar composition determined by ¹H NMR at ambient temperature in CDCl₃.

^c Determined by GPC at 40 °C in CHCl₃.

^d Molar ratio monomer / catalyst = 2000 / 1 ^e Molar ratio monomer / catalyst = 4000 / 1

^f Molar ratio monomer / catalyst = 5000 / 1 ^g Molar ratio monomer / catalyst = 10000 / 1

The hydroxyl groups present in the polymer were then subjected to the mesylation step. Different conditions were tried (ambient temperature, reflux, toluene, THF, mixture of THF and toluene). However, this reaction led to no modification of the hydroxylated copolymer: both ^1H NMR and FTIR spectroscopy indicated that the hydroxyl groups remained intact. This poor reactivity is attributed to the low solubility of the copolymer in toluene which itself is due the high rigidity of the bicyclic backbone. It will be seen below that hydroxylated copolymers also containing alkylated NBE units (as solubilizing units) are readily mesylated under similar conditions.

2.4.2 Copolymerization of NBE and NBE-CH₂Br

These unsuccessful attempts to perform the mesylation step of a copolymer of NBE and NBE-CH₂OH led us to investigate another route toward the fabrication of sulfonated PNBE ionomers. Thus, copolymers of NBE and NBE-CH₂Br were prepared. Using the same catalyst, we copolymerized NBE and NBE-CH₂Br (Scheme 2.1 and Table 1). As for NBE-CH₂OH, NBE-CH₂Br (86% endo) was prepared directly by Diels-Alder reaction of DCPD with allyl bromide. The composition of the polymer corresponds to the monomer feed, but the molecular weight of the polymer decreases with increasing halogenated monomer content. It is known that CH₃-I can undergo oxidative addition with alkyl Pd(II) complexes [99] to form Pd(IV) species which are unstable. Upon reductive elimination of R-CH₃, they generate another Pd(II) complex. In our case, oxidative addition of NBE-CH₂Br to the naked Pd(II) catalyst followed by reductive elimination would lead to the formation of a terminated polymer chain and a PdBrS₃⁺ complex (S = solvent), which is known to be able to initiate the polymerization of NBE [100,101,102]. Therefore, the monomer NBE-CH₂Br could also act as a chain transfer, which is consistent with the low molecular weight observed for the NBE-CH₂Br / NBE copolymers (Expts 9-11) when compared to NBE-CH₂OH / NBE copolymers (Expts 1-6). Interestingly, the reaction

could nonetheless proceed even at very low catalyst loadings (as low as 0.01 mol%, yield = 59%, Expt 15). Molecular weight distribution analysis by GPC also confirms the occurrence of chain transfer with NBE-CH₂Br. When the amount of NBE-CH₂Br in the monomer feed is low (Expt 7 and 8, Figure A25), essentially monomodal distributions are observed. The molecular weights are higher than those obtained with NBE-CH₂OH monomer (Figure A24). However, with increasing amounts of NBE-CH₂Br in the monomer feed, the molecular weight distribution becomes bimodal, as a fraction of chains with very low molecular weight appears (Figure A25 and A26). Such chains are resulting from chain transfer to monomer, which becomes predominant when the concentration of NBE-CH₂Br in the monomer feed is high. The -CH₂Br groups from the poly (NBE-*co*-NBE-CH₂Br) are then transformed into thioacetate groups through a nucleophilic substitution of second order (S_N2) using potassium thioacetate in a toluene - DMF mixture. The conversion into thioacetate is quantitative as shown by the complete disappearance in ¹H NMR of the -CH₂Br broad resonance between 3.2 and 3.6 ppm (Figure A9) and the appearance of a peak around 2.8 ppm corresponding to -CH₂SC(O)CH₃ proton (Figure A17). By FTIR, the thioacetate polymer shows a strong band at 1694 cm⁻¹ (Figure A18) characteristic of the C=O band of the thioacetate group. Sulfonation could then be performed by oxidation of the thioacetate with H₂O₂. Attempts to characterize and to prepare films with the sulfonated polymers failed due the absence of solubility in any common organic solvent in which PNBEs are usually soluble such as THF, chloroform, DMF or chlorobenzene. Therefore, we attempted to prepare films from the thioacetate polymer, so as to subsequently transform them into sulfonated membranes. Solutions of thioacetylated PNBE in various solvents (toluene at 110 °C, THF, chlorobenzene, *o*-dichlorobenzene) were casted in a glass petri dish and the solvent was left to evaporate. The resulting transparent and glassy thin films were extremely brittle, and could not be manipulated without breakage. By DSC, no transition was observed for this polymer in a temperature range of 25 to 300 °C, consistent with a T_g higher than

300 °C. Thus, the polymer is extremely brittle and cannot be processed in melt or via solvent casting.

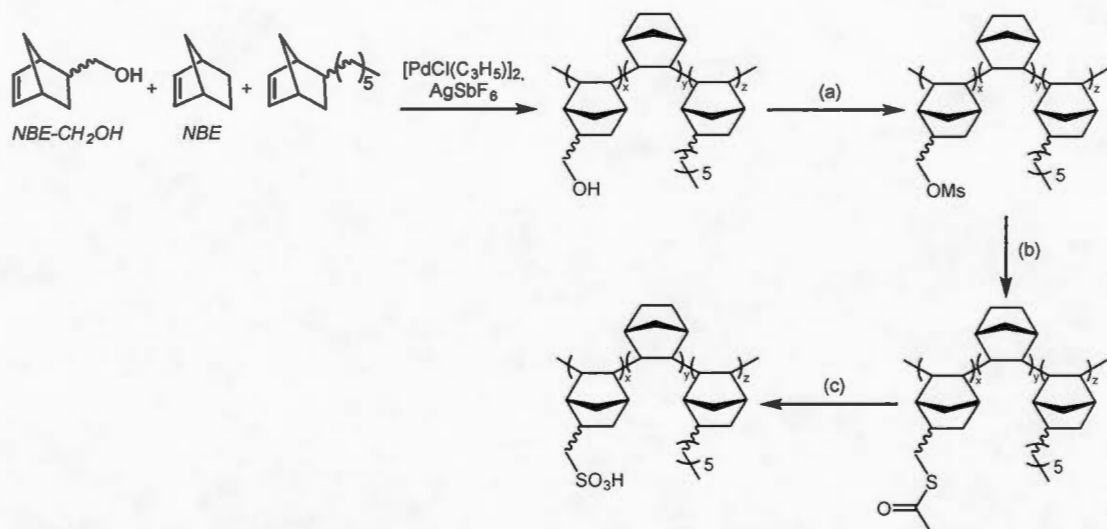


Figure 2.5 Preparation of sulfonated norbornene terpolymers (a) Toluene, THF (both anhydrous), Mesityl Chloride, Et₃N, reflux, 6 h. (b) Toluene, DMF (both anhydrous), potassium thioacetate, reflux 12 h. (c) H₂O₂ 30% w/w in H₂O, AcOH, iPrOH, 65 °C, 12 h.

Tableau 2.2 Catalytic Copolymerization of NBE and NBE-Hxl^a

Expt	Monomer ratio (%)		Yield (%)	Polymer composition (mol%) ^b		M _n ^c (g/mol)	M _w ^c (g/mol)	T _g ^d (°C)
	NBE	NBE-Hxl		NBE	NBE-Hxl			
1	90	10	82	86	14	19,880	178,300	221
2	70	30	70	68	32	10,300	29,930	183
3	50	50	56	46	54	5,930	24,440	168
4	30	70	42	27	73	5,150	12,920	156
5	10	90	37	8	92	5,660	12,470	144

^a Polymerization conditions : no solvent molar ratio monomer / catalyst = 1000 / 1, T = 70 °C, t = 12 h

^b Molar composition determined by ¹H NMR at ambient temperature in CDCl₃.

^c Determined by GPC at 40 °C in THF ^d Glass phase transition temperatures measures by DSC

2.4.3 Terpolymers of NBE, NBE-CH₂OH and NBE-Hxl

In order to improve the processability of the ionomers, terpolymers of NBE containing one NBE bearing a hexyl pendant group (NBE-Hxl) were prepared (Scheme 2.5). The hexyl group is responsible for an increase of free volume resulting in a T_g decrease [95, 103]. In order to precisely assess the influence of the presence of a side chain on the T_g, copolymers of NBE and NBE-Hxl with various amounts were first prepared. As expected, the T_g decreases as the amount of NBE-Hxl increases. The relation between 1/T_g vs weight fraction of NBE-Hxl in the polymer is linear ($r^2 = 0.98$) and follows the Flory-Fox law for statistical copolymers (calculated T_g for PNBE and PNBE-Hxl are respectively 240 and 136 °C). The theoretically calculated T_g (using the Flory-Fox law) for PNBE is surprisingly low, as PNBE prepared with Pd naked catalyst is known to exhibit a T_g higher than 300 °C, as shown above. It should be noted that as the amount of NBE-Hxl increases, the polymerization becomes slower, and both the yield and the degree of polymerization X_n decrease. For example, when the amount of inserted NBE-Hxl is 14% and 92%, $X_n = 207$ and 35, respectively. This decrease in catalytic activity and molecular weight for high NBE-Hxl concentrations is due to the presence of an *endo* NBE-Hxl isomer which is difficult to rectify in the insertion-rectification process because of the high activation energy to achieve the retro Diels-Alder reaction for this monomer.

Tableau 2.3 Catalytic copolymerization of NBE-CH₂OH with NBE and NBE-Hxl^a

Expt	Monomer ratio (mol%)			Yield (%)	Polymer composition (mol%) ^b			M _n ^c g/mol	M _w ^c g/mol	Tg ^d (°C)	Tg ^e (°C)
	NBE	NBEOH	NBE-Hxl		NBE	NBEOH	NBE-Hxl				
1	50	10	40	72	32	8	60	9,100	27,130	122	152
2	50	20	30	75	47	20	33	25,900	62,920	137	191
3	50	30	20	66	22	38	40	3,400	6,800	188	220
4	30	10	60	40	30	5	65	14,100	27,060	120	126
5	30	20	50	52	19	16	65	21,250	30,380	131	156
6	30	30	40	48	17	43	40	17,360	43,890	141	164

^a Polymerization conditions : no solvent molar ratio monomer / catalyst = 1000 / 1, T = 70 °C, t = 12 h

^b Molar composition determined by ¹H NMR in CDCl₃.

^c Determined by GPC at 40 °C in THF.

^d Glass transition temperature of the hydroxylated terpolymers measured by DSC

^e Glass transition temperature of the thioacetylated terpolymers measured by DSC

Attempts to prepare terpolymers of NBE, NBE-CH₂Br and NBE-Hxl led to poor results. The highest yield (12%) was obtained for NBE: NBE-CH₂Br: NBE-Hxl = 70: 20: 10 mol%. Increasing the amount of NBE-CH₂Br or NBE-Hxl led to a complete loss of activity, which can probably be explained by the combination of chain transfer activity with NBE-CH₂Br (see above) and the low activity of NBE-Hxl monomer. We therefore investigated the terpolymerization of NBE, NBECH₂OH and NBE-Hxl, with the assumption that the transformation of the CH₂OH group into sulfonic group would be possible for a terpolymer due to its higher solubility. In stark contrast with terpolymerizations performed with NBE-CH₂Br, terpolymerizations with NBE-CH₂OH proceed smoothly, with isolated yields comprised between 40 and 75% (Table 3). These new terpolymers were then submitted to mesylation attempts. ¹H NMR and FTIR revealed a quantitative transformation into mesylate groups. The broad resonance around 3.5 ppm attributed to the CH₂OH protons (Figure A13) disappear and gave way to two new resonances, one broad one around 4.2 ppm for the CH₂-OS(O₂)CH₃ protons and the other one at 3.0 ppm corresponding to CH₃ group bound to the sulfur (Figure A15). This result is confirmed by FTIR, with the

appearance of three characteristic bands at 1365 and 1178 and 808 cm^{-1} respectively for the S=O and for the S-OR fragments (Figure A16). The transformation of the mesylate into the thioacetate group also proceeded smoothly. The complete disappearance of the resonances at 4.2 and 3.0 ppm in ^1H NMR is observed concomitantly with the appearance of a broad resonance between 2.8 and 3.1 ppm for the $\text{CH}_2\text{-SC(O)-CH}_3$ protons and a sharp one at 2.34 ppm for the -C(O)-CH_3 protons (Figure A17). The characteristic bands of the thioacetate group, namely the C=O bond at 1694 cm^{-1} and the S- CH_2 bond at 1096 cm^{-1} are also observed in FTIR (figure A18).

Sulfonations were performed on the polymers in their powder form. FTIR reveals the apparition of bands characteristic to the sulfonic acid at 1243 and 1029 cm^{-1} . Bands at 1367 and 1171 cm^{-1} coming from the S=O bond are present (Figure A20). ^1H NMR clearly shows the disappearance of the characteristic resonances of the thioacetate group mentioned earlier (Figure A19).

2.4.4 Preparation of the sulfonated ionomers

The transformation of the hydroxylated terpolymer to the sulfonated terpolymer (mesylation, thioacetylation, and oxidation) occurred in quantitative fashion. Therefore, starting from monomers, the sulfonated terpolymer was obtained in 40-75% yield in four steps, none of them requiring extreme or harsh operating conditions (high temperature, high vacuum or corrosive sulfonating agent). When the sulfonated polymer was extensively dried under vacuum, it resisted redissolution in most common organic solvents (THF, toluene, chloroform and chlorobenzene). This feature is not unusual for ionomers due to the formation of intermolecular H-bonds which act as cross-links [104]. However, the thioacetylated terpolymer could be solvent-cast from chlorobenzene at 70 $^\circ\text{C}$, leading to brittle films which could then be oxidized into sulfonated ionomers using the procedure above (reaction time 48 hours). The properties of these films as PEMs for fuel cells will be evaluated in a

subsequent report. However, it is worth mentioning that these sulfonated ionomers possess several interesting properties which make them suitable candidates for the preparation of PEM for fuel cells.

First, they exhibit high thermal stability, with an onset of degradation at 275 °C, as measured by thermal gravimetry analysis (using a fully dehydrated sample, Figure A35).

Second, the terpolymerization procedure permits facile modulation of the amount of SO₃H groups incorporated in the polymer. As the result, the ion exchange capacities (IEC), measured by NaOH titration, could be varied from 0.55 to 2.23 meq.g⁻¹ (Table 2.4). The measured IEC are in good agreement with the theoretical IEC, which itself corresponds well with the monomer feed.

Third, the terpolymers do not swell excessively in water, as shown by a low water uptake after immersion of the polymer for 5 days in water at room temperature (Table 4).

Last, the sulfonated polymers have high T_g, as shown by the absence of any transition in the range 25 - 275 °C (the polymers remain hard at 275 °C). Interestingly, the T_g of the hydroxylated terpolymer (see Table 2.3, column 11) and the T_g of the thioacetylated terpolymer (column 12) is lower. A T_g increase is expected for an ionomer [104]. In our hands, the hydroxylated or the thioacetylated polymers were eventually processed under the form of films using conventional thermal presses. However, these films, which could be sulfonated in the solid state, were found to be very brittle and were found to be unsuitable for ionic conductivity measurements.

Tableau 2.4 Results on IECs and water uptakes measurements performed on sulfonated terpolymers under their film form (see table 2.3 for precise terpolymer composition)^a

Expt	SO ₃ H (mol %)	IEC (theoretical) (meq.g ⁻¹)	IEC (meq.g ⁻¹)	Water uptake (%)
1	8	0.60	0.91	2.2
2	20	1.47	1.52	3.5
3	38	2.79	2.23	1.7
4	5	0.44	0.55	2.8
5	16	1.18	1.23	3.4
6	43	3.20	1.92	2.7

^aThe terpolymers used in this table are the same presented in table 2.3

To conclude, this study demonstrates that sulfonated high Tg ionomers can be obtained from the norbornene insertion copolymers obtained by catalytic rectification insertion polymerization. The synthesis is remarkably facile and potentially scalable, as monomers can be obtained from fundamental organic intermediates in one step (50 % yield), and the ionomers can be obtained in four steps (40-75% yield). The resulting sulfonated polynorbornenes exhibit very high Tg (above decomposition temperature of 275 °C). Furthermore, the synthesis allows for the facile tuning of the SO₃H content, and polymers containing 43 mol% SO₃H remain hydrophobic, as shown by a low water uptake after five days immersion in water. The properties make sulfonated insertion polynorbornenes prepared by rectification insertion polymerization interesting candidates for high temperature PEMs for fuel cells.

APPENDIX A. SUPPLEMENTARY DATA

Supplementary data include details about NMR, DSC, TGA, IEC and water uptake measurements, equations leading to the molar composition of the copolymers with respect to ^1H NMR integral values as well as NMR spectra, DSC, TGA and GPC traces. This material is available free of charge via the internet.

2.5 ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank the Fonds de la Recherche du Québec Nature et Technologies for funding. FP thanks NanoQAM and UQAM for fellowships.

CHAPITRE III

CONCLUSION ET DISCUSSION GÉNÉRALE

3.1 Conclusion et discussion

Le principal objectif de ce projet était d'abord de synthétiser un polynorbornène contenant des acides sulfoniques puis de créer des membranes ionomères afin d'effectuer des caractérisations physico-chimiques et électrochimiques. Ces analyses permettent l'évaluation de la membrane dans une pile à combustible fonctionnant à l'hydrogène et à l'oxygène.

La première partie des travaux concernant la synthèse des ionomères a débuté avec la synthèse des monomères. Les précédents travaux effectués dans le groupe de recherche avaient mené à la synthèse du NBE-CH₂OH *exo* par un procédé en 5 étapes avec un rendement global de 22 %. De plus, ce procédé n'est pas des plus adaptés pour une synthèse à grande échelle, en raison de la présence d'une réaction de réduction au LiAlH₄, un réactif pyrophorique. Avec la découverte récente par notre groupe de recherche du mécanisme d'insertion-rectification, les monomères *endo*, généralement moins réactifs, peuvent être isomérisés en leurs homologues *exo*. Ceci nous a amené à ne plus effectuer de séparation entre ces deux isomères. Ainsi, les synthèses de monomères, tels que les différents NBE présentés au long de ce travail, se font en une seule étape, dans un réacteur sous pression dans lequel le mélange de diène (DCPD) et de diénophile (bromure d'allyle, alcool allylique, 1-octène) est converti en monomère par chauffage. Après une simple distillation sous vide, le monomère de grande pureté est récupéré. Le ratio *endo/exo* se situe généralement aux

alentours de 85/15. Cette réaction excessivement simple constitue une grande amélioration en comparaison aux procédés existants pour la synthèse des NBE substitués.

Ensuite les synthèses de copolymères de NBE et de NBE-CH₂OH ont été effectuées en utilisant le catalyseur (η^3 -allyl)PdSbF₆. Les résultats montrent que le NBE-CH₂OH réagit de façon optimale. L'analyse des spectres RMN ¹H montre en effet que les quantités de NBE-CH₂OH insérées dans les copolymères concordent avec les quantités engagées lors de la polymérisation. Ainsi, et ceci est vrai avec la majorité des copolymères que nous avons formés dans nos travaux de recherche, il est facile de contrôler la quantité de groupements fonctionnels dans le polymère. En revanche, la solubilité trop faible du copolymère de NBE et NBE-CH₂OH nous a empêchés de le transformer en ionomère. L'utilisation d'un atome de brome (-Br) à la place de la fonctionnalité alcool (-OH) sur le NBE-CH₂OH s'est avérée être une bonne alternative, tout en fournissant un gain de temps (une étape de moins dans la synthèse du ionomère sulfoné). En effet, le brome étant meilleur nucléofuge que le groupe alcool, la thioacétylation peut être effectuée directement sans recourir à une méthylation intermédiaire.

Nous souhaitons à cette étape mettre en forme le polymère sous forme de film avant d'effectuer la sulfonation. La solubilisation de ce copolymère dans différents solvants, comme le THF, toluène, chloroforme, chlorobenzène, mène à des solutions relativement colorées (traces de Pd), mais transparentes. Cependant, quelles que soient les conditions d'évaporation (chauffage, vide, air ambiant) et les substrats utilisés (Téflon, aluminium, verre, plastique), les films sont très fragiles et se brisent tel du verre. Le Téflon et l'aluminium restent les meilleurs choix, car les films qui en résultent montrent moins de défauts physiques et une meilleure transparence. Néanmoins, ces films sont actuellement de qualité insuffisante pour être testés dans une pile à combustible. Une étudiante récemment arrivée dans le groupe de la Prof.

Tavares de l'INRS, L. Haydar, est responsable de mettre au point des procédés de fabrication de films pour ces polymères. Cependant, la très haute T_g qui confère un caractère très cassant au matériau rend la tâche difficile.

Une étude fut alors conduite pour déterminer comment obtenir des polymères plus souples et de T_g plus basse. L'accroissement de l'espacement entre chaque chaîne de polynorbornène (augmentation du volume libre) pouvait être une solution à ce problème. L'utilisation du NBE-Hxl, ayant une longue chaîne en substituant, a été explorée. Des expériences sur la mesure de T_g de copolymères de NBE/NBE-Hxl par DSC ont permis de montrer que l'augmentation du pourcentage molaire de NBE-Hxl dans le copolymère réduisait la T_g . D'autres chaînes alkyles auraient pu être utilisées (un groupement octyle et décyle ont été étudiés), cependant les NBE-octyle ou NBE-décyle sont plus difficiles à synthétiser. Des chaînes alkyles plus longues auraient eu un plus grand impact sur la diminution de la T_g . Le tracé du graphique représentant la variation de $1/T_g$ en fonction du pourcentage massique de NBE-Hxl dans le copolymère (loi de Flory-Fox) montre une relation linéaire avec un coefficient de corrélation de 0.98. De manière incompréhensible, la T_g extrapolée du polynorbornène est de 240 °C alors que la T_g 'vraie' de ce polymère excède 350 °C (trop haute pour être mesurée précisément, puisque le polymère commence à se décomposer). Cet écart entre valeur théorique et valeur empirique s'explique par le fait que la relation de Flory-fox utilisée ne tient compte que de température de transition vitreuse théorique ainsi que des fractions massiques de chaque monomère dans le terpolymère. Une meilleure approche consisterait à prendre en compte le volume libre de la chaîne de polymère, caractérisant l'espace dont dispose une chaîne pour se mouvoir, ainsi que la masse molaire du polymère. Même si à ce jour nous n'avons pas d'explications plausibles pour cette T_g 'anormale', des expériences de spectroscopie diélectrique faites dans le groupe sur d'autres polynorbornènes substitués ont démontré la présence d'une transition bêta vers 150 °C. Pour une exploitation plus complète de ces polymères, il serait souhaitable de caractériser nos

polynorbornènes non seulement par DSC, mais aussi par spectroscopie diélectrique et analyse thermomécanique (TMA et DMTA). Malheureusement, ces dernières méthodes requièrent toutes la fabrication d'un film au préalable. Nous avons décidé de synthétiser des copolymères de NBE-CH₂Br/NBE-Hxl et des terpolymères similaires incluant le NBE. À notre surprise, la réactivité des monomères avec le catalyseur utilisé s'est montrée très faible dans le cas des terpolymères ou nulle pour les copolymères. La raison la plus probable est, tel qu'évoqué précédemment, un problème mécanistique généré par l'addition oxydante de la liaison CH₂-Br sur le métal. Il avait ensuite été envisagé d'utiliser un catalyseur de nickel, le [Ni(C₆F₅)₂(SbPh₃)₂], beaucoup plus tolérant et efficace en présence de norbornènes bromés en espérant une augmentation de la réactivité. Mais n'étant pas commercialement disponible et sa synthèse étant assez compliquée, nous avons décidé de retourner à l'utilisation du NBE-CH₂OH dans un terpolymère contenant du NBE et du NBE-Hxl.

Toujours en obtenant des rendements satisfaisants, les analyses RMN ¹H montrent une insertion majoritaire des NBE fonctionnalisés comparativement au NBE. C'est une observation surprenante, car les NBEs fonctionnalisés sont souvent moins facilement polymérisés que leurs homologues non fonctionnalisés. Les fonctionnalités dans les PNBEs sont connues pour favoriser la désactivation catalytique, soit par compétition entre le métal et la double liaison ou à cause de l'encombrement stérique. Les terpolymères obtenus ont montré une bien meilleure réactivité lors de la méthylation des groupements alcools comparativement aux copolymères de NBE/NBE-CH₂OH. Cette amélioration est due à une meilleure solubilité. La thioacétylation et la sulfonation sont aussi quasi-quantitatives à chaque étape. Des analyses FTIR et des mesures d'IEC démontrent que le pourcentage molaire de NBE-SO₃H (acide 5-sulfonique norbornène) varie dans chaque échantillon et que ce dernier est contrôlé par la composition initiale du terpolymère. Cette proximité entre valeurs théoriques et expérimentales permet de conclure que le

nouveau procédé de synthèse permet une modulation contrôlée de la quantité de groupements échangeurs d'ions dans le polymère. Cette caractéristique est relativement intéressante sachant que différentes valeurs d'IEC dans un même type de membrane échangeuse de protons permet d'appliquer cette membrane sur différentes piles ayant des caractéristiques opératoires variées. Une fois séchés, les acides sulfoniques présents dans les terpolymères forment des liens hydrogène. La solubilisation du terpolymère est plus difficile à cause de ces interactions interchaînes. Les polymères hydroxylés, mésylés et thioacétylés sont par exemple très solubles dans le THF, toluène, chlorobenzène ou encore DMF tandis que le polymère sulfoné ne se solubilise pas dans ces solvants (il gonfle dans le toluène). La NMP reste pour le moment le seul solvant qui solubilise le terpolymère sulfoné. La formation de liens hydrogènes dans les ionomères peut aussi être à l'origine de l'augmentation de la température de transition vitreuse que nous observons. En effet, ces interactions inter-chaînes limitent nettement les mouvements des chaînes et elles ont donc une conséquence sur le volume libre. Par ailleurs, les masses molaires jouent probablement un rôle clef dans la formation de films. Des masses trop faibles mènent à une faible densité d'enchevêtrements et donc à des films qui sont cassants. Étant donné que le polynorbornène est un polymère rigide, la masse critique d'enchevêtrements est probablement assez élevée, d'où la difficulté de préparer des films non cassants. Rétrospectivement, il aurait été souhaitable de ne pas sécher complètement le polymère sulfoné (sauf pour des fins d'analyse). Il est probable que la fabrication de films à partir de ce polymère non séché ait été plus aisée. Ainsi, la mise en forme du polymère reste un défi à surmonter. Les films obtenus, bien que lisses et transparents, restent toujours fragiles et brisent à température ambiante. Afin de résoudre les problèmes de mise en forme des copolymères finaux, plusieurs pistes ont été rapidement explorées. Ces pistes pourraient faire l'objet de travaux futurs plus approfondis. Nous avons tout d'abord pensé introduire une fonction aldéhyde dans le polymère puis de la transformer en acide sulfonique par réaction avec du bisulfite de sodium (NaHSO_3) en milieu acide et sous chauffage (Figure 3.1)

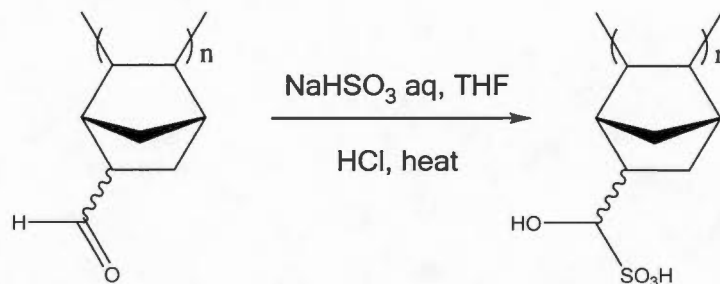


Figure 3.1 Transformation de la fonction aldéhyde en acide sulfonique par réaction avec du bisulfite de sodium.

Pour ce faire nous avons réalisé la synthèse de quelques copolymères de NBE/NBE-Aldéhyde. Ce nouveau monomère est synthétisé de la même façon que les autres dérivés de norbornène. La copolymérisation montre une bonne réactivité tel que dans les cas précédents ainsi qu'une bonne insertion du monomère carbonylé. En revanche l'étape de sulfonation n'a pour l'instant pas été concluante. Plusieurs variations sur les conditions de réaction ont mené à une conversion de l'aldéhyde en sulfonate de 12 % au maximum. En second lieu, nous avons utilisé un agent plastifiant, le dibutylphthalate, pour réduire la rigidité des films. Nous avons démontré que le plastifiant est compatible avec le terpolymère et n'altère pas ses propriétés. En variant le pourcentage massique de plastifiant par rapport au polymère, nous avons bien observé une amélioration sur la flexibilité des films. Néanmoins, après mélange de l'agent plastifiant et du terpolymère sulfoné dans la NMP, les films étaient encore brisés lorsque le pourcentage d'agent plastifiant était en dessous de 30%. Au-dessus de 30%, les films ne présentaient aucune fissure et leurs surfaces étaient homogènes. Avec des quantités de plastifiant plus importantes, les films collaient sur le substrat en aluminium et les films ne pouvaient plus être détachés du substrat. Ces mêmes expériences devront être répétées avec des supports en Téflon dans le futur. Ces dernières expériences sont encourageantes, car elles indiquent qu'avec un choix judicieux de plastifiant et de substrat, des films de bonne qualité pourront être réalisés.

3.2 Perspectives sur le projet

Les travaux futurs de ce projet se concentreront sur meilleure amélioration de la flexibilité des polymères dans l'ultime but de pouvoir obtenir des membranes caractérisables. Ces travaux peuvent autant concerner l'exploration d'autres agents plastifiants ou bien l'étude de systèmes membrane-nanoparticules. Tel que présenté dans l'introduction, les nanoparticules peuvent être une option intéressante pour améliorer différentes propriétés des membranes. La seconde option serait d'utiliser un autre type de monomère, non gazeux, à haut point d'ébullition et n'ayant pas de groupements réactifs, permettant le maintien des conditions expérimentales actuellement utilisées dans ce projet. Par exemple envisager l'utilisation d'un monomère dont la structure assurerait une flexibilité de la chaîne principale, tel que le Dr Daigle l'avait montré en utilisant de l'éthylène. Modifier le groupement pendant utilisé par exemple dans le NBE-HxI peut aussi être une autre alternative. Il pourrait être aussi intéressant de choisir des chaînes hydrocarbonées ramifiées pour accroître l'effet de séparation interchaînes. Lorsque des membranes seront faites, les mesures électrochimiques et caractérisations physico-chimiques suivront. La connaissance de paramètres tels que la reprise en eau, la conductivité ionique et la stabilité thermique sont capitales pour évaluer les performances d'une membrane échangeuse de proton. Dans un autre contexte qu'une application en membrane échangeuse de protons pour pile à combustible, de tels ionomères peuvent se voir être appliqués plus généralement comme membranes échangeuses de cations dans des résines. Mais le champ d'applications des ionomères ne s'arrête pas là. Dans la mesure où des améliorations physico-chimiques sont apportées à nos PNBE, comme la flexibilité ou la diminution de la Tg, nous pourrions évaluer leurs capacités à être utilisés comme fibres élastiques, revêtements élastomères pour l'encapsulation ou encore revêtements de manières plus générales.

ANNEXE A

Supporting Information

**Sulfonated Insertion Polynorbornene Ionomers Prepared by the
Rectification-Insertion Mechanism**

Florian Pierre¹, Basile Commarieu¹, Ana C. Tavares² and Jérôme P. Claverie¹

¹ *Quebec Center for Functional Materials, UQAM, Dept of Chemistry, Succ Centre Ville, CP8888, Montreal H3C3P8, QC, Canada*

² *Quebec Center for Functional Materials, UQAM, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Blvd. Lionel-Boulet, Varennes, J3X1S2, QC., Canada.*

CHARACTERIZATION TECHNIQUES

GPC

The molecular weight distributions of the polymers were determined by gel permeation chromatography (GPC) using a Viscotek instrument operating with chloroform at 40 °C as eluent, and equipped with one PL-Gel mixed A LS 20 mm column, one PL-Gel mixed B LS 10 mm column and one polypore 5 mm column, a Wyatt DSP refractometer and a Wyatt Dawn light scattering detector.

FTIR

The FTIR spectra of the solid polymers were obtained by using a Nicolet 6700 Spectrometer equipped with Smart ATR accessory (ThermoSci).

NMR

All the ^1H NMR and ^{13}C NMR spectrum were recorded on a Bruker Ultrashield 300 (Bruker, Billerica, MA, USA) operating at 299.95 MHz and 74.998 MHz for ^1H and ^{13}C respectively. All copolymers were solubilized in CDCl_3 at room temperature except those containing NBE- SO_3H which required slight heating in order to be solubilized in CDCl_3 . The ^1H and ^{13}C chemical shifts were referenced to CDCl_3 at 7.26 and 77.06 respectively. ^1H spectra were obtained with an acquisition time of 1.9 s, a spectra width of 8 kHz and a recycle delay of 10 s. ^{13}C spectra were recorded with an acquisition time of 500 ms and a spectral width of 38 kHz.

DSC

The Differential Scanning Calorimetry measurements (DSC) of the solid polymers were performed on a DSC823e device equipped with an FRS5 sample cell, a sample robot plus a Julabo FT400 intracooler and a HRS7 sensor from Mettler Toledo. Every polymers were analyzed with a heating from -30 °C to 300 °C at a rate of 20

°C/minute for the first heating/cooling cycle and 10 °C/minute for the second cycle for the T_g detection. Data were analyzed with the STARE software. T_g values for the second heating are reported.

TGA

The Thermogravimetric Analyses of the sulfonated polymers were performed on a TA Q500 instrument operating under helium. Polymers were first heated from 50 °C to 200 °C to ensure that water and traces of solvents were removed, then cooled back to 70 °C and then heated to 700 °C at a rate of 10°C/min. Mass Spectrometry (MS) analyses on the evolved gas were performed when necessary.

CALCULATIONS AND EQUATIONS

Calculation of the molar insertion percentage of NBE-OH, NBE-Br or NBE-Hxl in the copolymers

Copolymer NBE-CH₂OH and NBE

I₁ = integral of the methylene alcohol protons at 3.3 ppm

I₂ = integral of all remaining protons signals

$$\text{mol \% (NBE - CH}_2\text{OH)} = \frac{5I_1}{I_2} * 100 \%$$

Copolymer NBE-CH₂Br and NBE

I₁ = integral of the methylene bromide protons at 3.3 ppm

I₂ = integral of all remaining protons signals

$$\text{mol \% (NBE - CH}_2\text{Br)} = \frac{5I_1}{I_2} * 100 \%$$

Copolymer NBE-Hxl and NBE

I₁ = integral of the methyl protons at 0.9 ppm

I₂ = integral of all remaining protons signals

$$\text{mol \% (NBE - Hxl)} = \frac{10I_1}{3I_2 - 9I_1} * 100 \%$$

Terpolymer NBE-Hxl, NBE-CH₂OH and NBE

I₁ = integral of the methylene alcohol protons at 3.3 ppm

I₂ = integral of the methyl protons at 0.9 ppm

I₃ = integral of all remaining protons signals

$$\text{mol \% (NBE - Hxl)} = \frac{10I_2}{3I_3 - 9I_2} * 100 \%$$

$$\text{mol \% (NBE - CH}_2\text{OH)} = \frac{15I_1}{3I_3 - 9I_2} * 100 \%$$

Ion Exchange Capacity measurements (IEC)

The polymer was soaked in a solution of sodium sulfate (Na_2SO_4) at 1.0 M for 24 h. The solution was filtered and then titrated with a solution of sodium hydroxide (NaOH) at 0.001 M until pH = 7.0. The procedure was repeated three times for each polymer. IEC was then calculated with the following equation:

$$\text{IEC (mmol. g}^{-1}\text{)} = \left[\frac{(V_{\text{NaOH}}(\text{mL}) * (\text{NaOH})(\text{mmol. mL}^{-1}))}{W_{\text{polymer}}(\text{g})} \right]$$

Water uptake measurements

Pieces of polymer films under its sulfonated form were immersed in nanopure water for 5 days. Each day the fragments were blotted dry on filter paper and weighed to determine the wet mass. Experiments proceeded as long as the wet mass kept increasing. Water uptake was calculated following this equation:

$$\text{Water uptake (wt\%)} = \left[\frac{(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}})}{W_{\text{dry}}} \right] * 100 \%$$

FIGURES AND TRACES

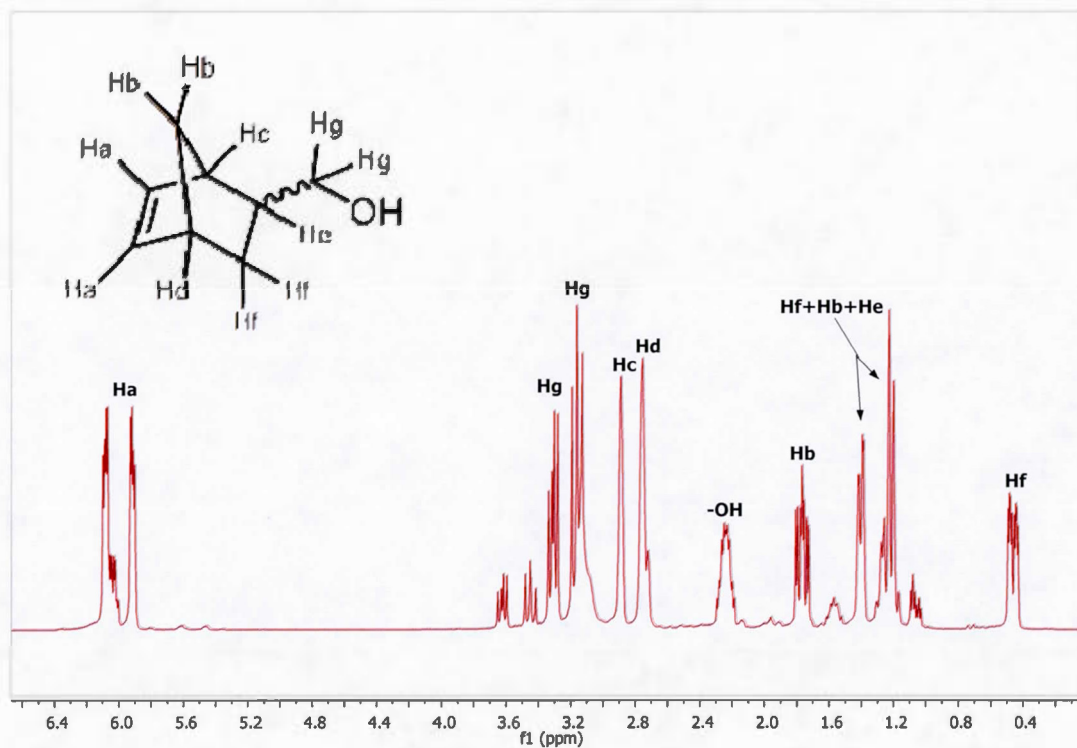


Figure A.1 ¹H NMR spectra of NBE-CH₂OH (85 % *endo*) in CDCl₃. Referenced peaks correspond to the *endo* monomer. Others are the *exo* monomer.

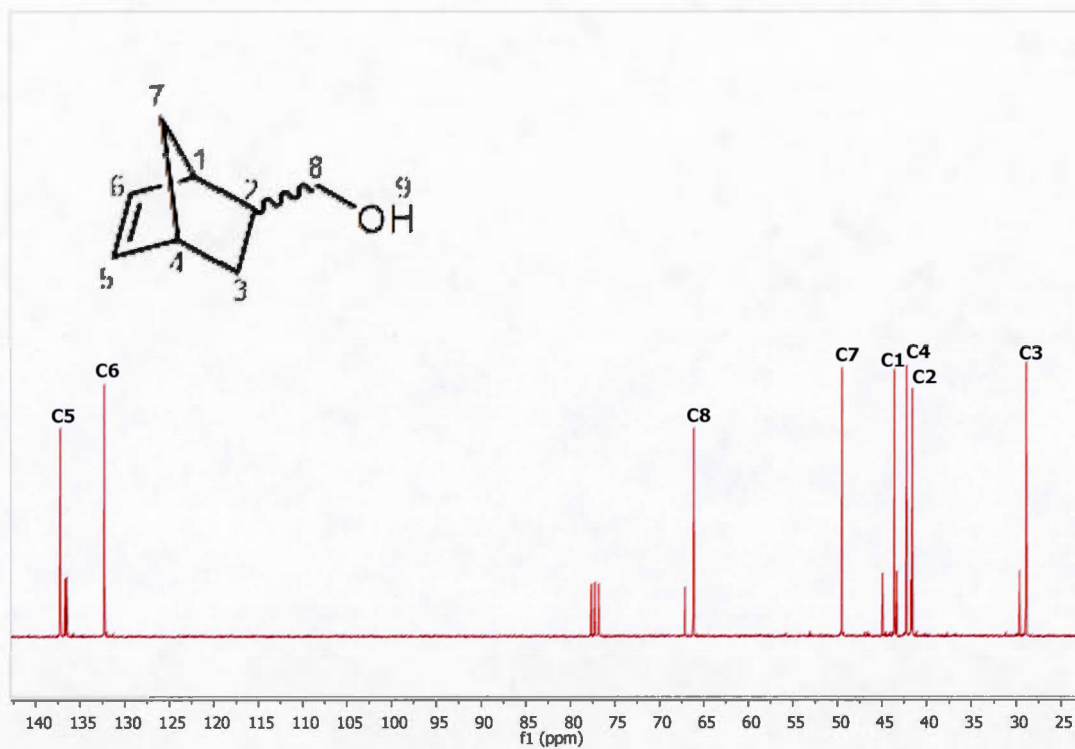


Figure A.2 ¹³C NMR spectra of NBE-CH₂OH (85 % *endo*) in CDCl₃. Referenced peaks correspond to the *endo* monomer. Others are the *exo* monomer and the solvent.

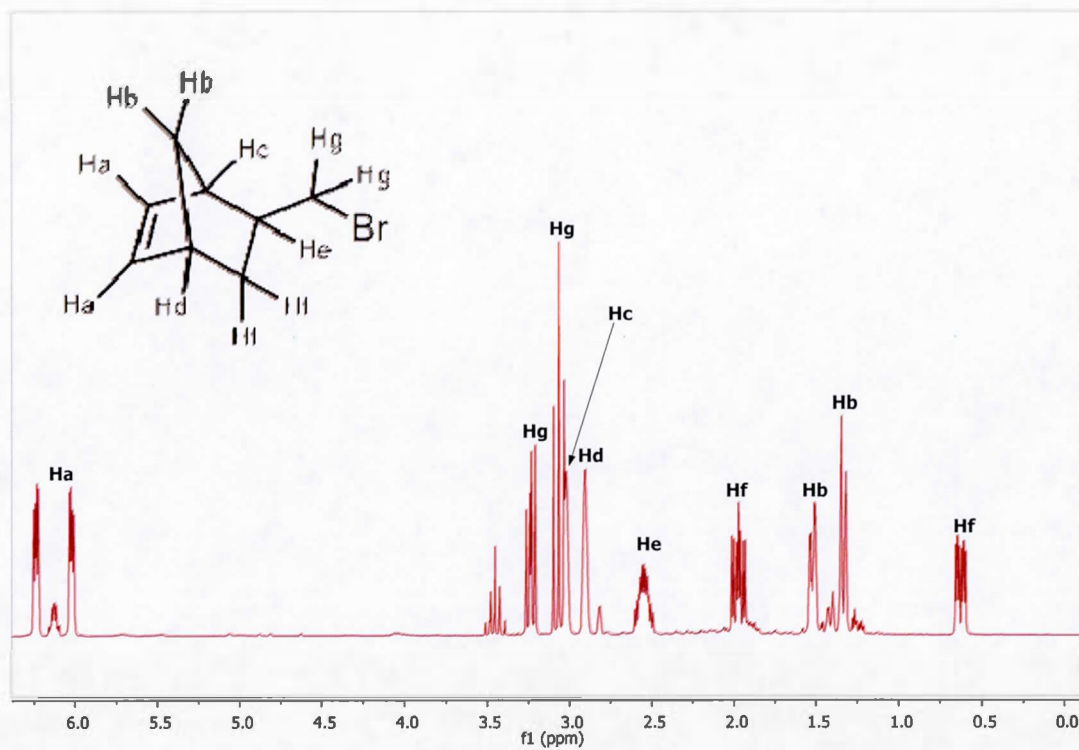


Figure A.3 ^1H NMR spectra of NBE- CH_2Br (86% *endo*) in CDCl_3 . Referenced peaks are for the *endo* monomer. Others are the *exo* monomer.

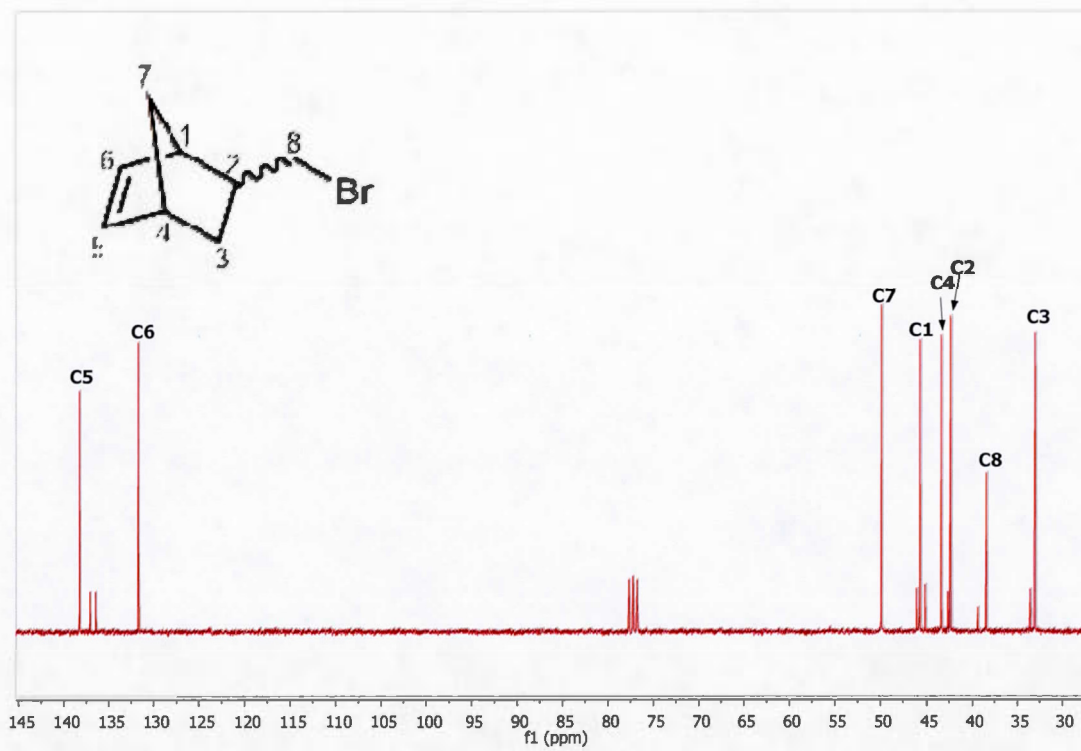


Figure A.4 ¹³C NMR spectra of NBE-CH₂Br (86 % *endo*) in CDCl₃. Referenced peaks are for the *endo* monomer. Others are the *exo* monomer and the solvent.

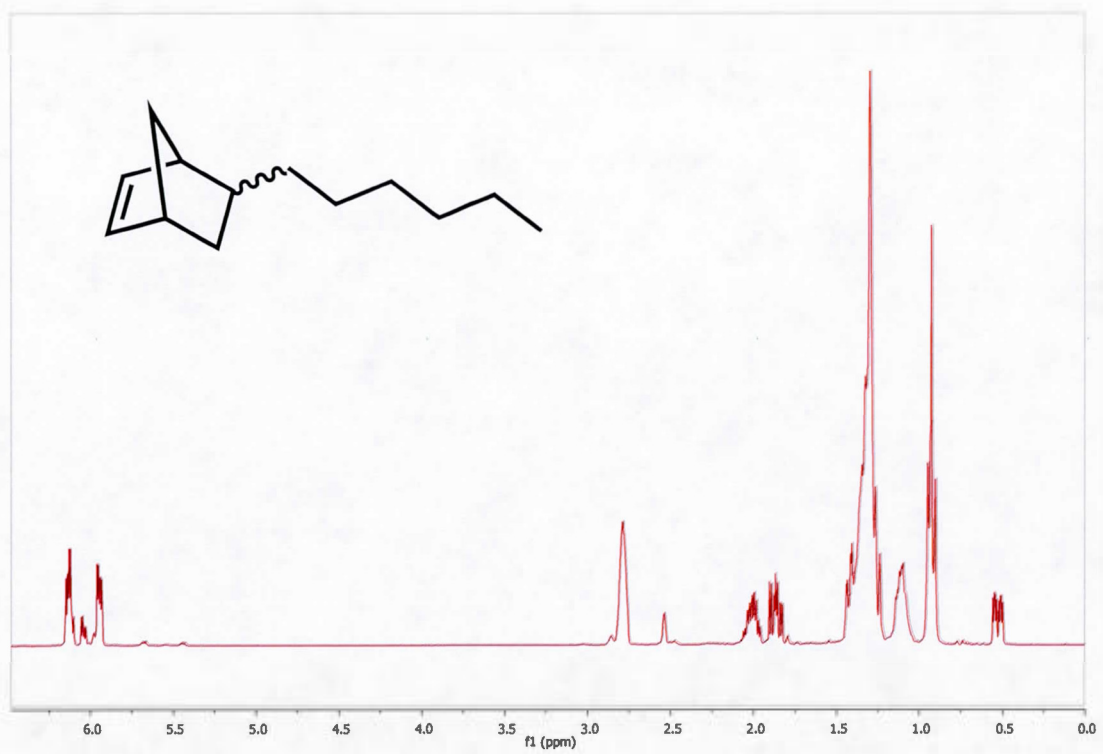


Figure A.5 ^1H NMR spectra of NBE-Hx1 (82 % *endo*) in CDCl_3 .

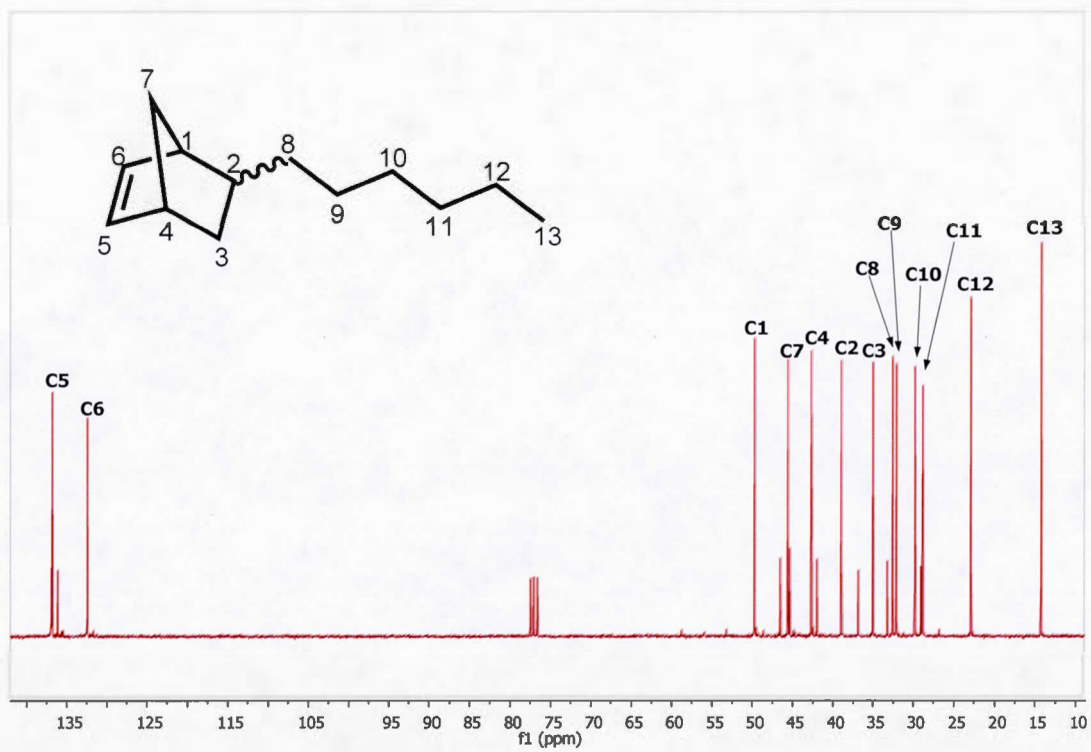


Figure A.6 ^{13}C NMR spectra of NBE-Hx1 (82 % *endo*) in CDCl_3 . Referenced peaks are for the *endo* monomer. Others are the *exo* monomer and the solvent.

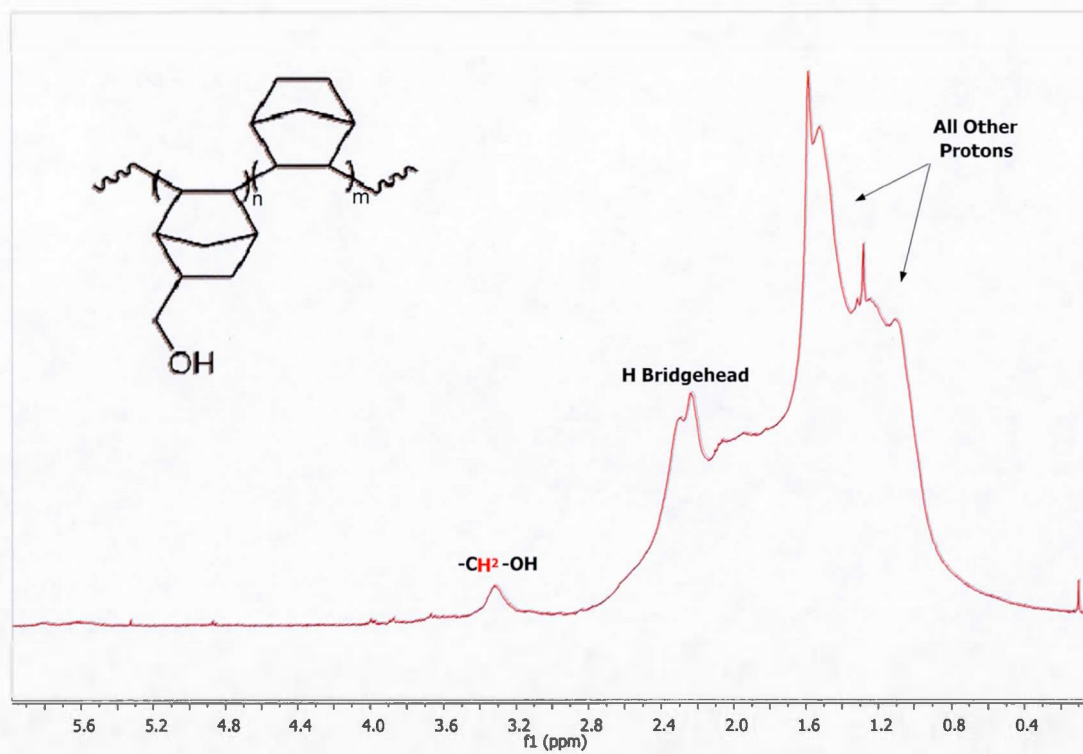


Figure A.7 ^1H NMR spectra of poly(NBE-co-NBE-CH₂OH (85% *endo*)) with 23 % mol of NBE-CH₂OH in CDCl₃ (Table 2.1, Expt 4).

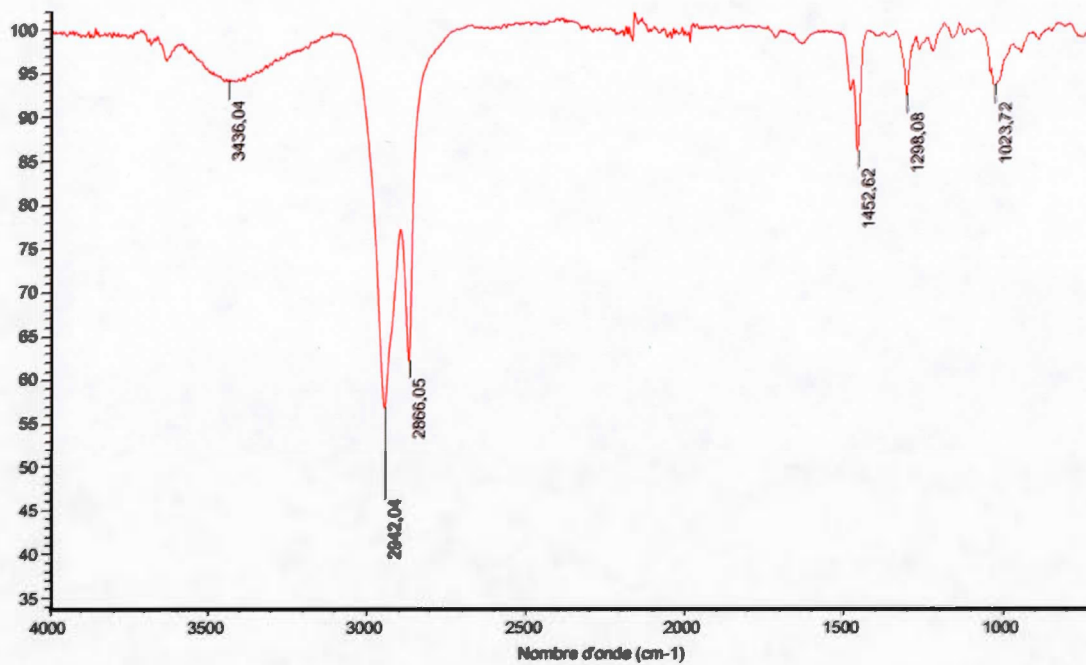


Figure A.8 FTIR (ATR) spectra of poly(NBE-co-NBE-CH₂OH (85% *endo*)) with 18 % mol of NBE-CH₂OH (Table 2.1, Expt 3).

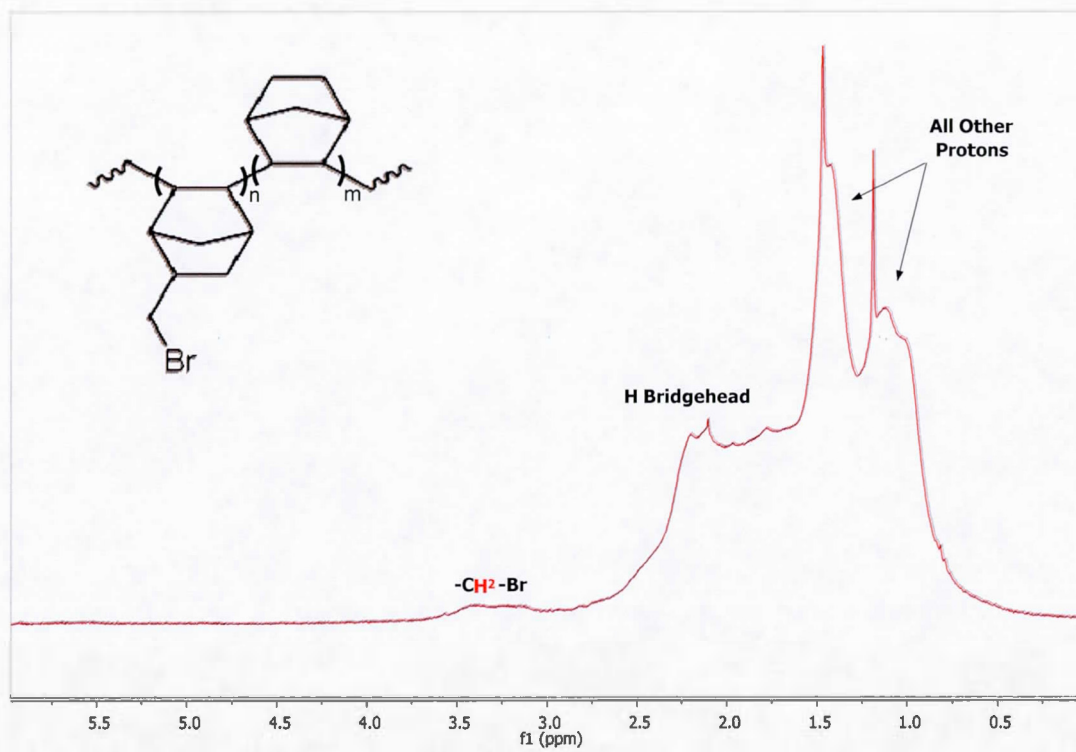


Figure A.9 ^1H NMR spectra of poly(NBE-co-NBE- CH_2Br (86% *endo*)) with 12 % mol of NBE- CH_2Br in CDCl_3 (Table 2.1, Expt 9).

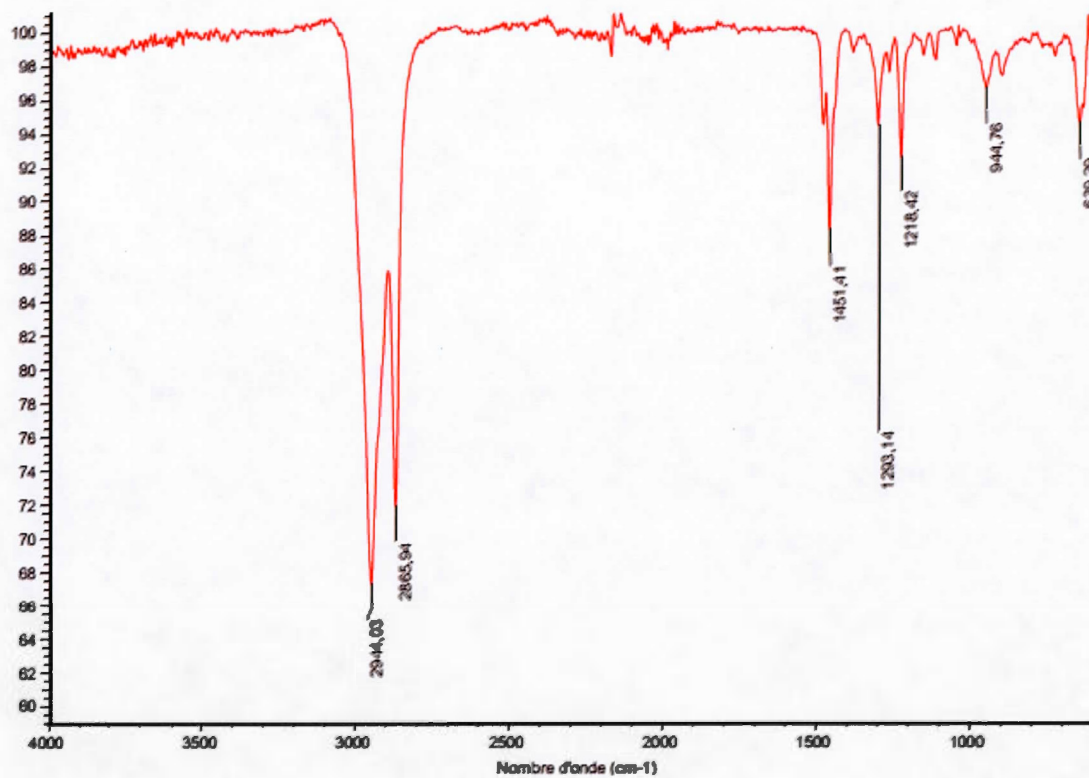


Figure A.10 FTIR (ATR) spectra of poly (NBE-co-NBE-CH₂Br (86% *endo*)) with 23 % mol of NBE-CH₂Br (Table 2.1, Expt 10).

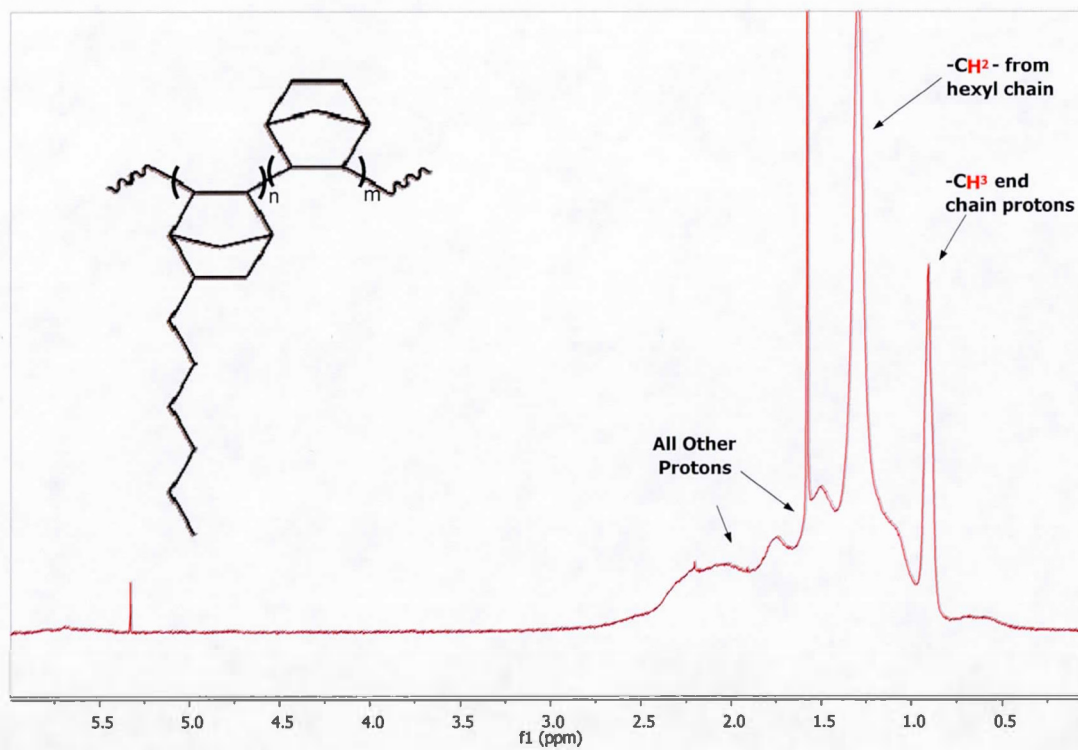


Figure A.11 ^1H NMR spectra of poly(NBE-co-NBE-Hxl (82% *endo*)) with 54 % mol of NBE-Hxl in CDCl_3 (Table 2.2, Expt 3).

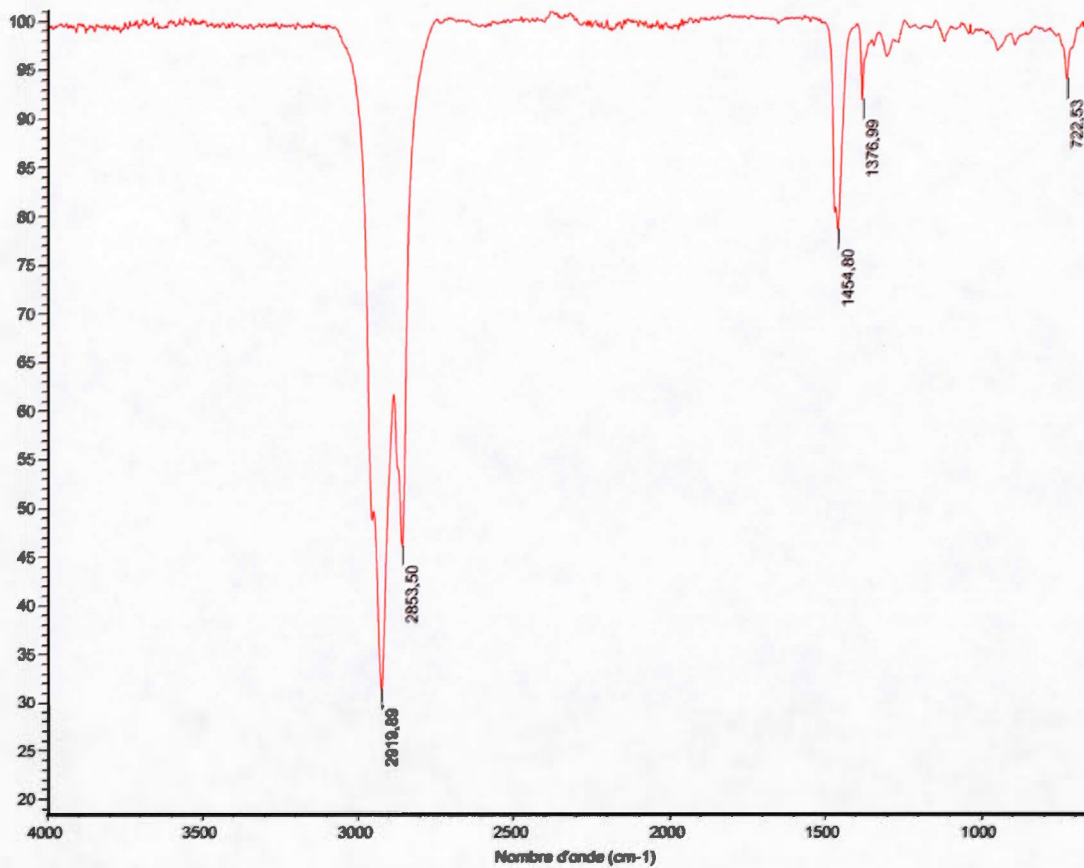


Figure A.12 FTIR (ATR) spectra of poly (NBE-co-NBE-Hxl (82% *endo*)) with 54 % mol of NBE-Hxl (Table 2.2, Expt 3).

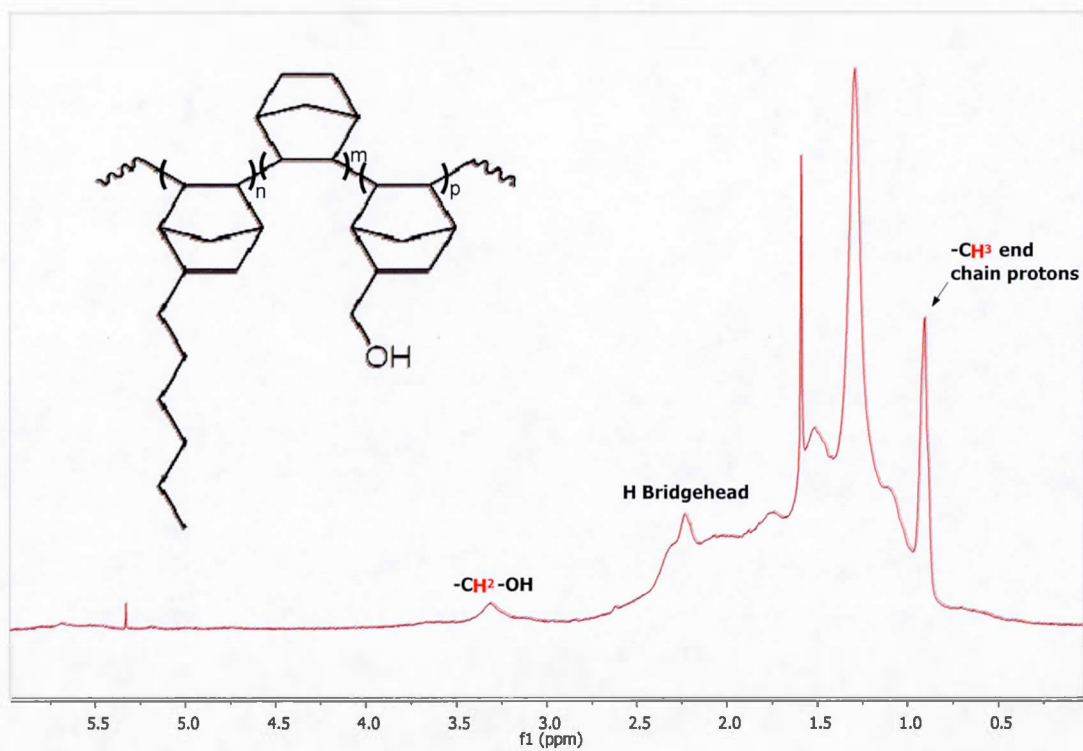


Figure A.13 ^1H NMR spectra of poly(NBE-co-NBE-CH₂OH-co-NBE-Hxl) with 8 % mol of NBE-CH₂OH and 60 % mol of NBE-Hxl in CDCl₃ (Table 2.3, Expt 1).

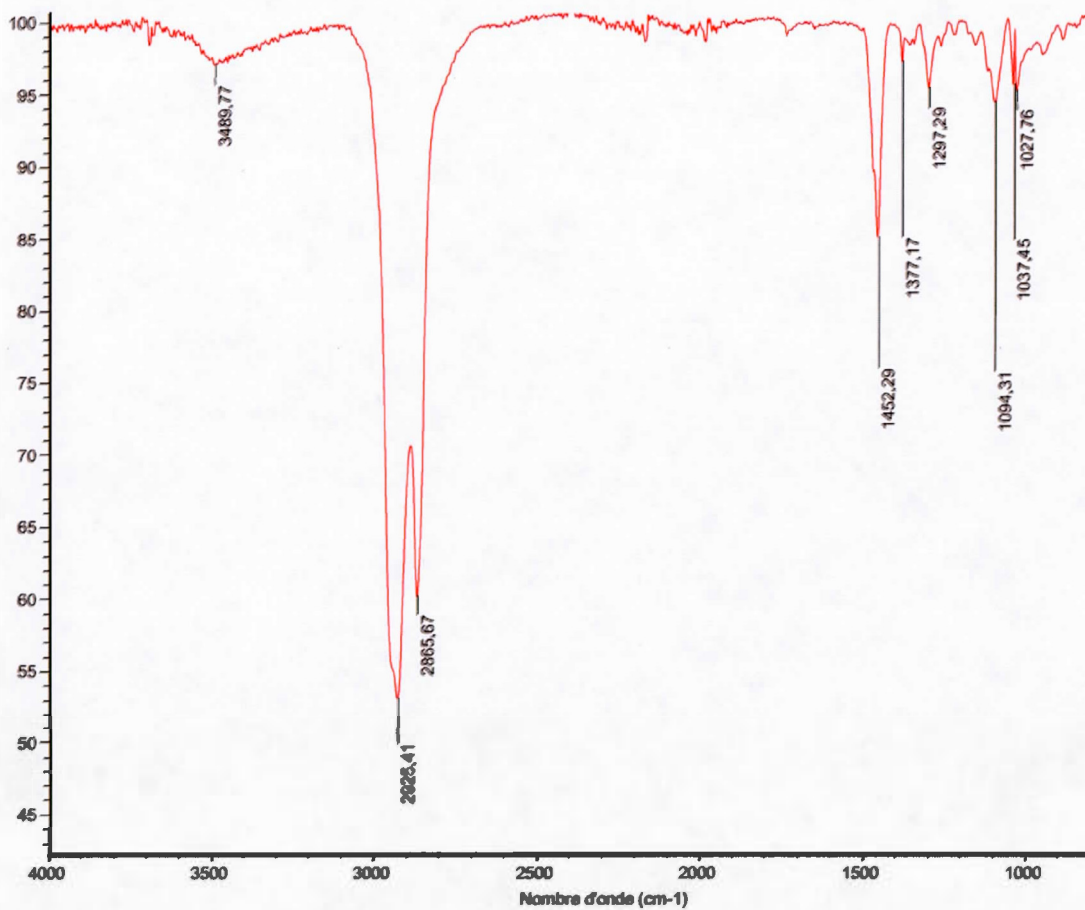


Figure A.14 FTIR (ATR) spectra of poly(NBE-co-NBE-CH₂OH-co-NBE-Hxl) with 20 % mol of NBE-CH₂OH and 33 % mol of NBE-Hxl (Table 2.3, Expt 2)

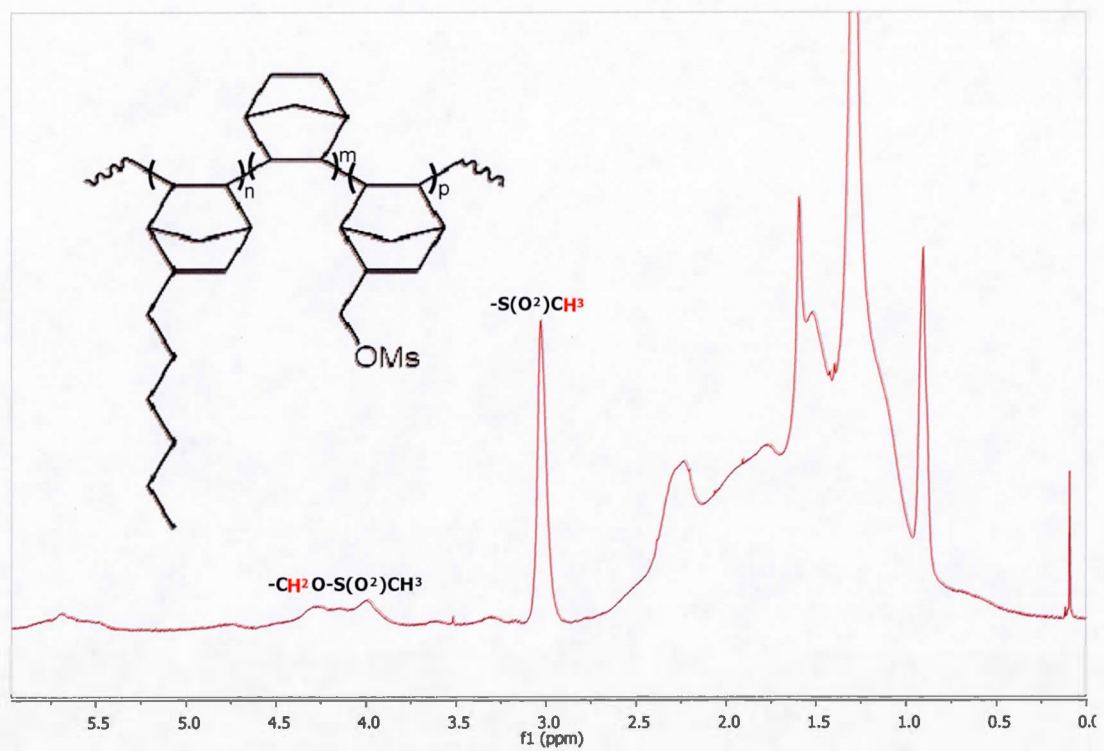


Figure A.15 ^1H NMR spectra of poly(NBE-co-NBE-mesylate-co-NBE-Hxl) with 20 % mol of NBE-mesylate and 33 % mol of NBE-Hxl in CDCl_3 (Table 2.3, Expt 2).

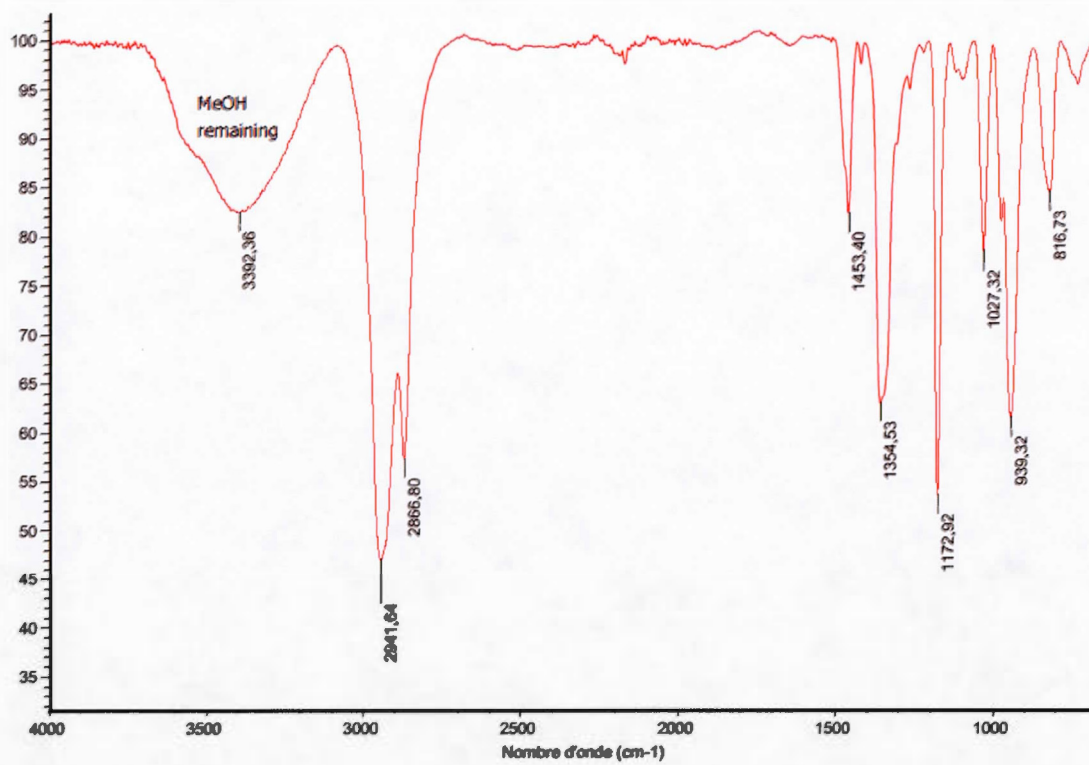


Figure A.16 FTIR (ATR) spectra of poly(NBE-co-NBE-mesylate-co-NBE-Hxl) with 20 % mol of NBE-mesylate and 33 % mol of NBE-Hxl (Table 2.3, Expt 2).

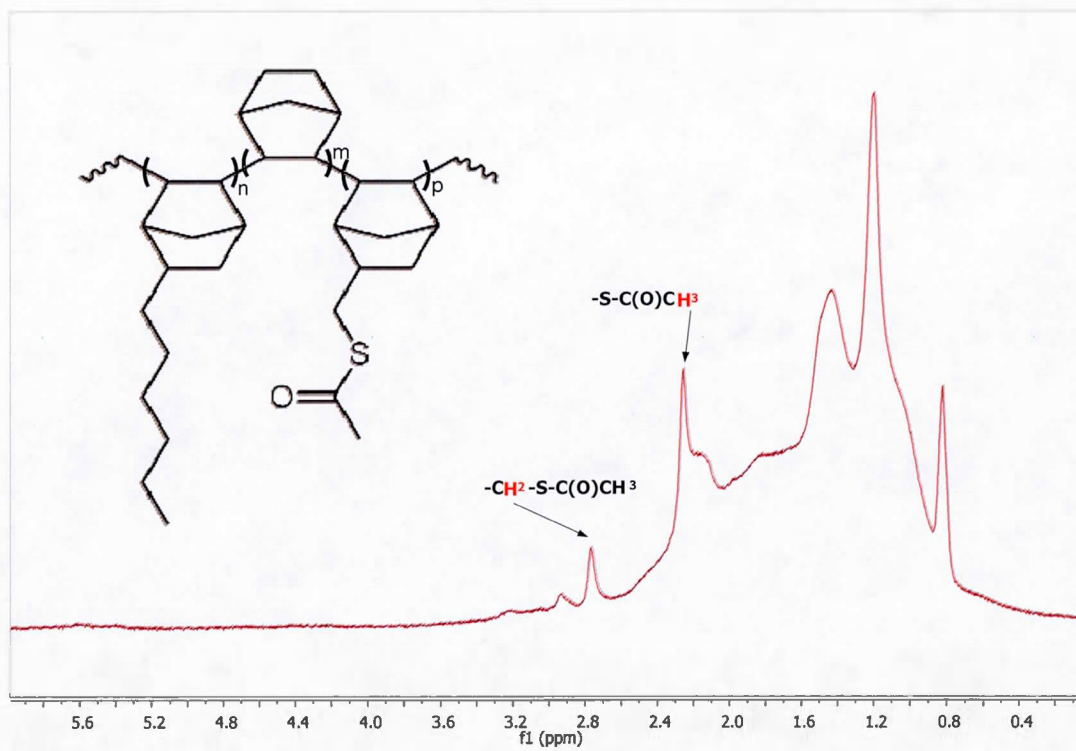


Figure A.17 ^1H NMR spectra of poly(NBE-co-NBE-thioacetate-co-NBE-Hxl) with 20 % mol of NBE-thioacetate and 33 % mol of NBE-Hxl in CDCl_3 (Table 2.3, Expt 2).

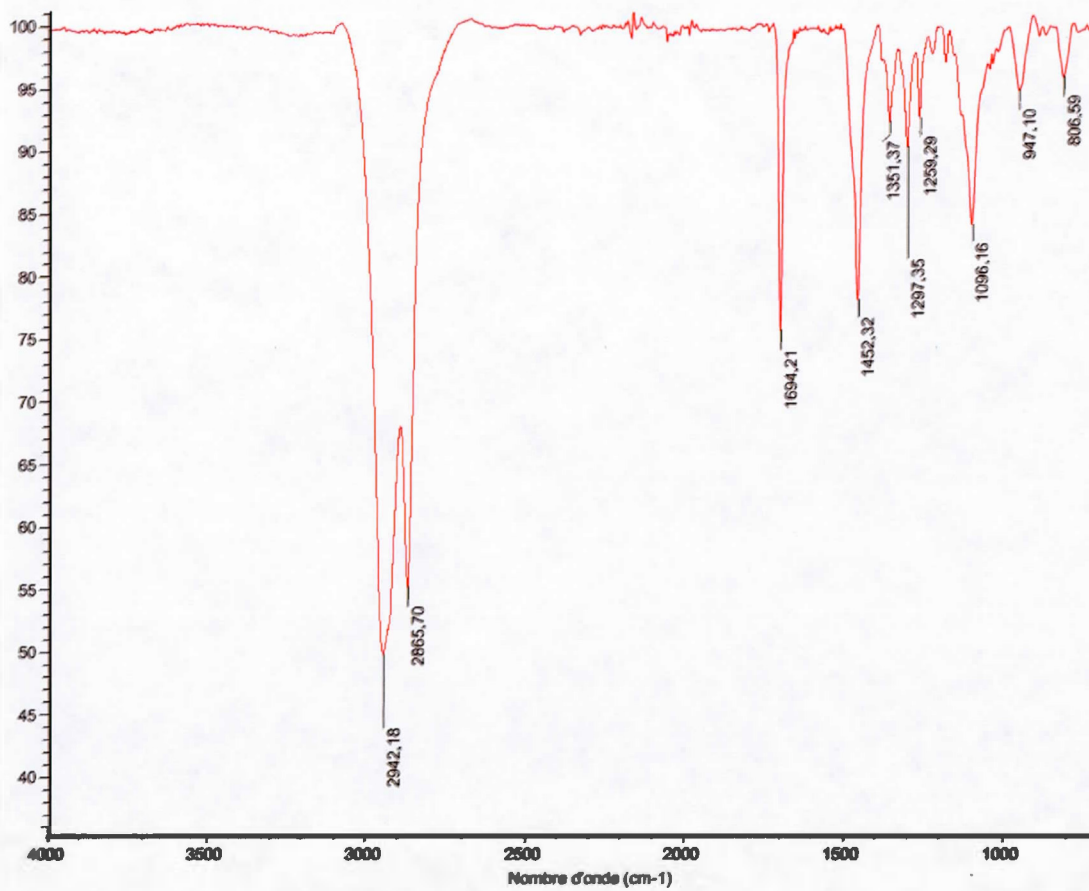


Figure A.18 FTIR (ATR) spectra of poly(NBE-co-NBE-thioacetate-co-NBE-Hxl) with 20 % mol of NBE-thioacetate and 33 % mol of NBE-Hxl (Table 2.3, Expt 2).

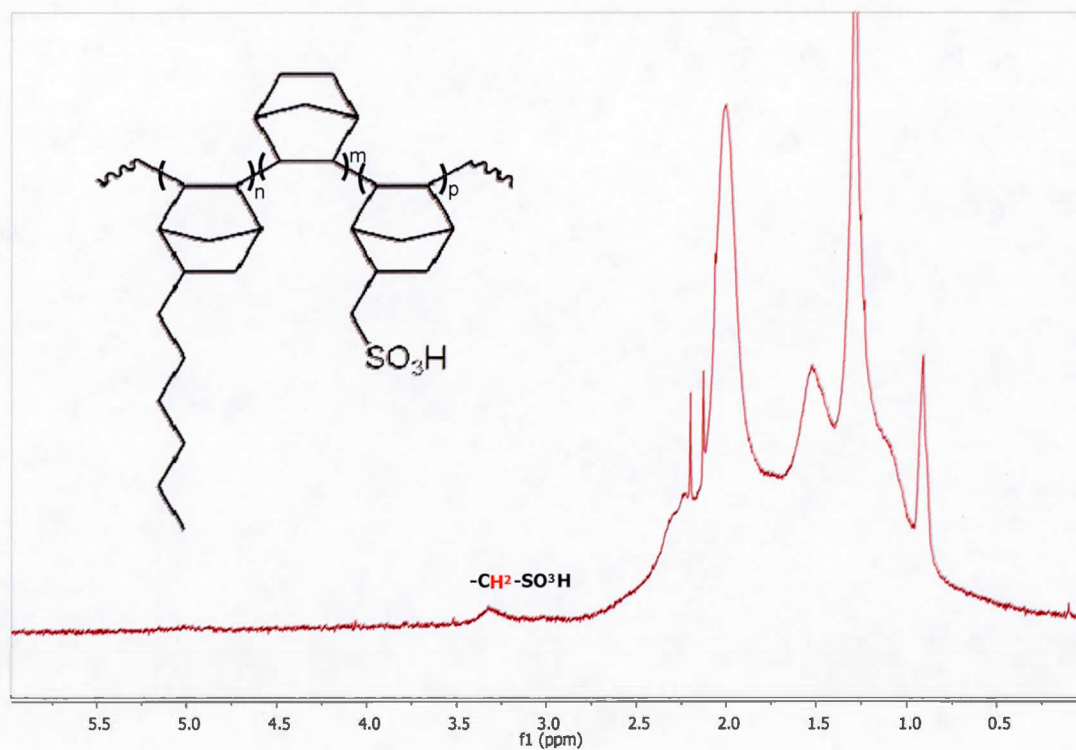


Figure A.19 ^1H NMR spectra of poly(NBE-co-NBE-SO₃H-co-NBE-Hxl) with 20 % mol of NBE-SO₃H and 33 % mol of NBE-Hxl in CDCl₃ (Table 2.3, Expt 2).

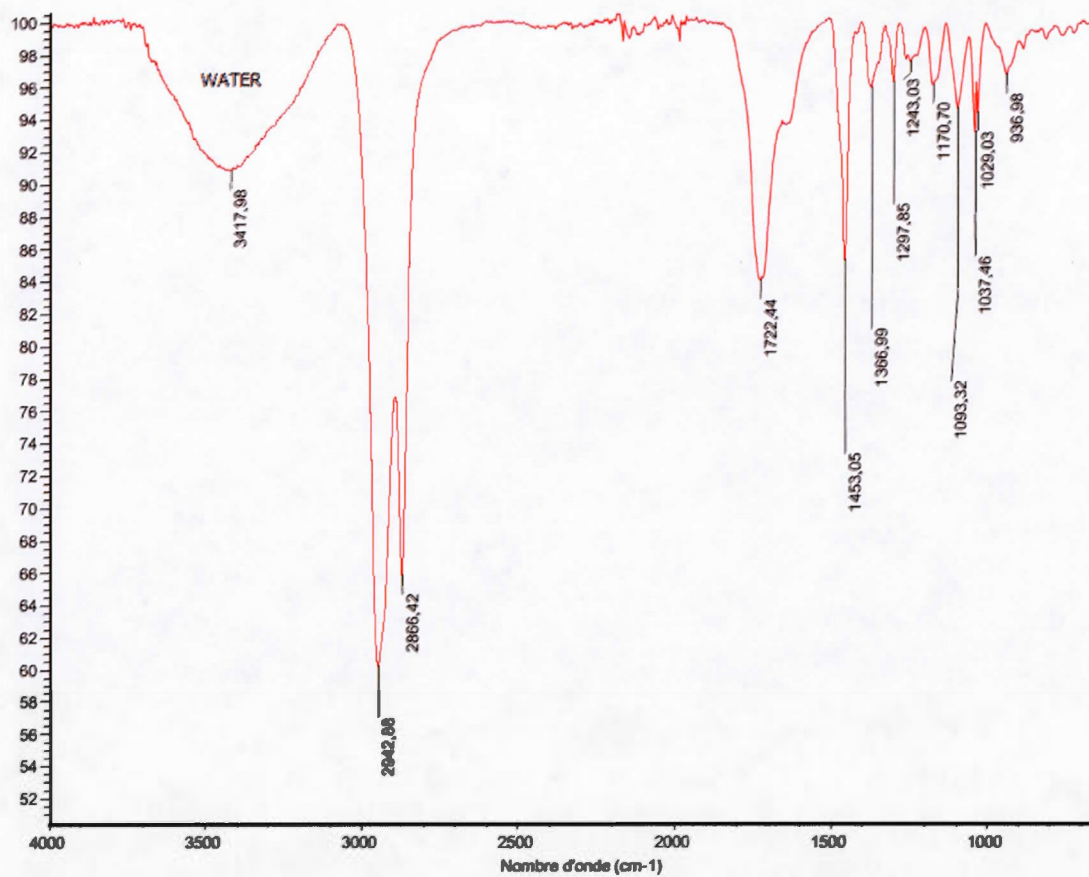
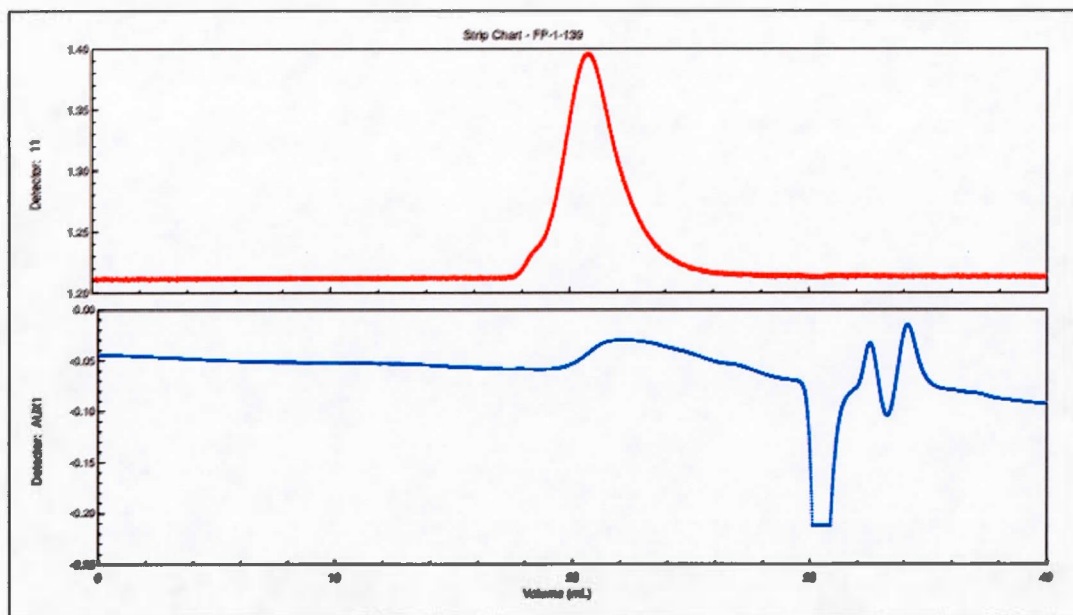


Figure A.20 FTIR (ATR) spectra of poly(NBE-co-NBE-SO₃H-co-NBE-Hxl) with 20 % mol of NBE-SO₃H and 33 % mol of NBE-Hxl (Table 2.3, Expt 2).

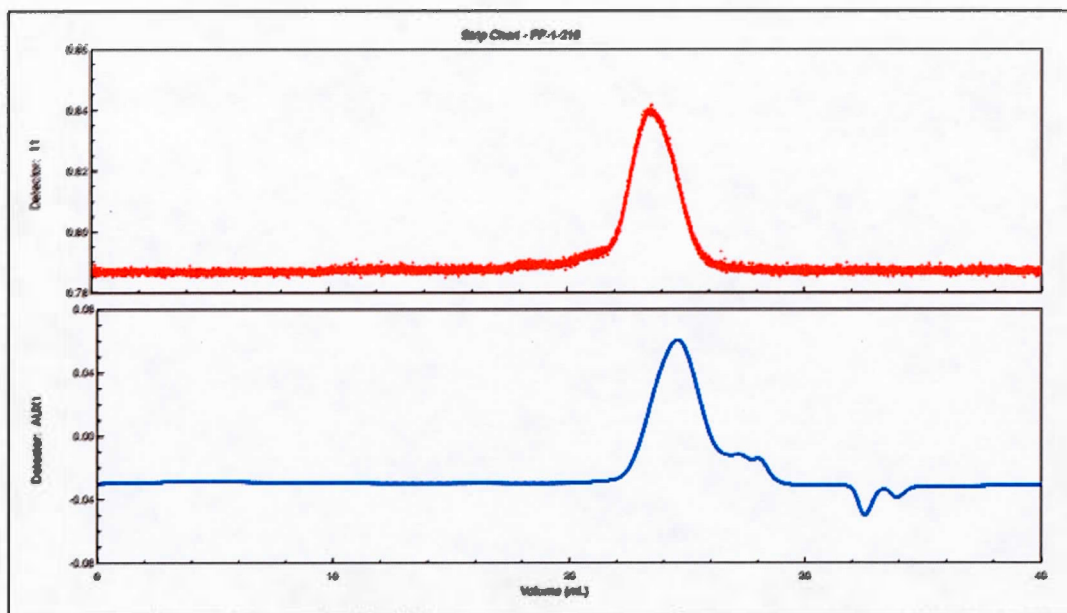


	PEAK #1
Volume (mL)	: 16.029 - 29.154
Slices (used)	: 3151 (2185)
A2 (mol mL/g²)	: 0.000e+00
Fit degree	: 1
Injected Mass (g)	: 3.0660e-04
dn/dc (mL/g)	: 0.139
Polydispersity(Mw/Mn)	: 4.929±0.910 (18%)
Polydispersity(Mz/Mn)	: 19.057±8.189 (43%)

Molar Mass Moments (g/mol)

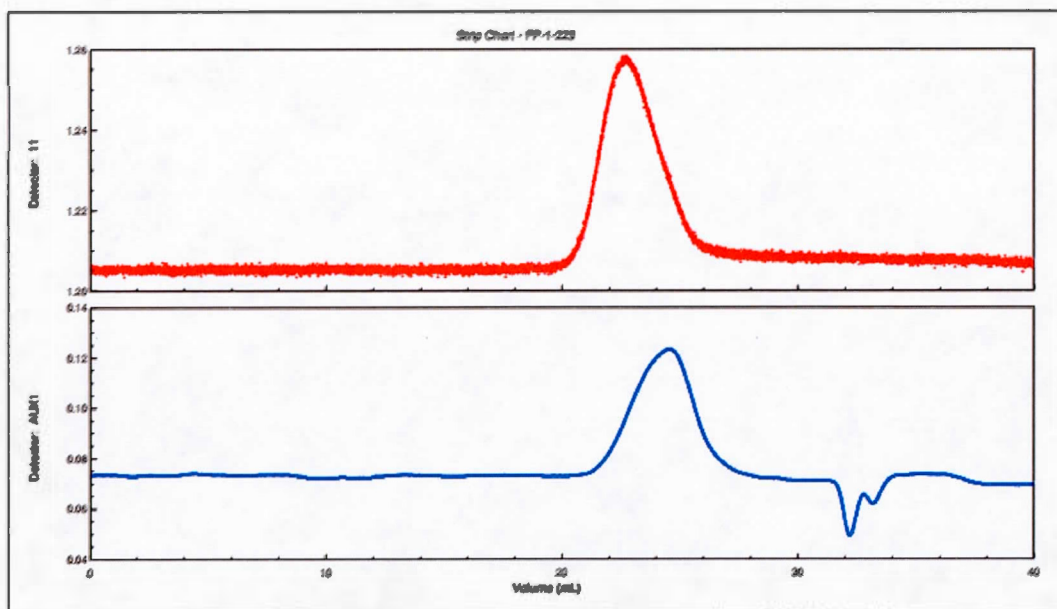
Mn	: 1.359e+04 (15%)
Mw	: 6.697e+04 (9%)
Mz	: 2.589e+05 (39%)

Figure A.21 GPC trace of poly(NBE-co-NBE-CH₂OH) with 7 % mol of NBE-CH₂OH using a 1000/1 monomer/catalyst ratio (Table 2.1, Expt 1).



PEAK #1	
Volume (mL)	: 16.904 - 30.208
Slices (used)	: 3194 (2235)
A2 (mol mL/g ²)	: 0.000e+00
Fit degree	: 1
Injected Mass (g)	: 4.9330e-04
dn/dc (mL/g)	: 0.133
Polydispersity(Mw/Mn)	: 2.203±0.479 (22%)
Polydispersity(Mz/Mn)	: 5.160±1.808 (35%)
Molar Mass Moments (g/mol)	
Mn	: 5.662e+03 (1%)
Mw	: 1.247e+04 (10%)
Mz	: 2.922e+04 (29%)

Figure A.22 GPC of poly(NBE-co-NBE-HxI) with 92 % mol of NBE-HxI using a 1000/1 monomer/catalyst ratio (Table 2.2, Expt 5).



PEAK #1	
Volume (mL)	: 18.475 - 28.667
Slices (used)	: 2447 (2125)
A2 (mol mL/g²)	: 0.000e+00
Fit degree	: 1
Injected Mass (g)	: 3.6660e-04
dn/dc (mL/g)	: 0.111
Polydispersity(Mw/Mn)	: 1.918±0.243 (13%)
Polydispersity(Mz/Mn)	: 4.233±0.998 (24%)
Molar Mass Moments (g/mol)	
Mn	: 1.410e+04 (8%)
Mw	: 2.706e+04 (9%)
Mz	: 5.970e+04 (21%)

Figure A.23 GPC trace of poly(NBE-co-NBE-CH₂OH-co-NBE-Hxl) with 5 % mol of NBE-CH₂OH and 65 % mol of NBE-Hxl using a 1000/1 monomer/catalyst ratio (Table 2.3, Expt 4).

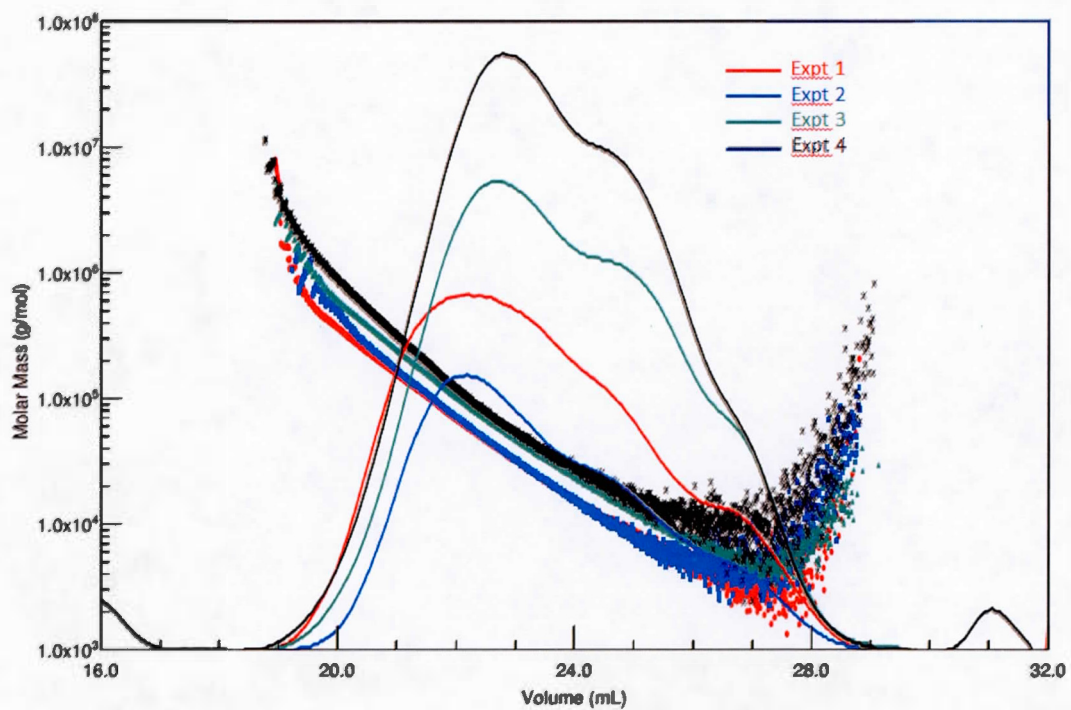


Figure A.24 GPC traces of poly(NBE-co-NBE-CH₂OH) and corresponding molecular weight distributions (Table 2.1, Expts 1-4)

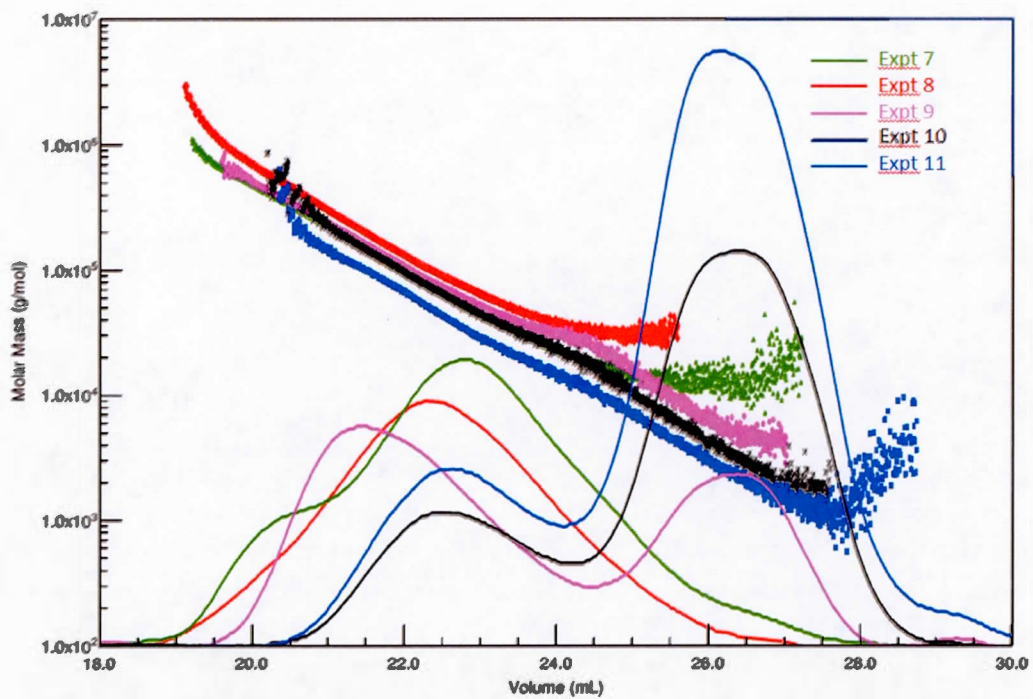


Figure A.25 GPC traces of poly(NBE-co-NBE-CH₂Br) and corresponding molecular weight distributions (Table 2.1, Expts 7-11)

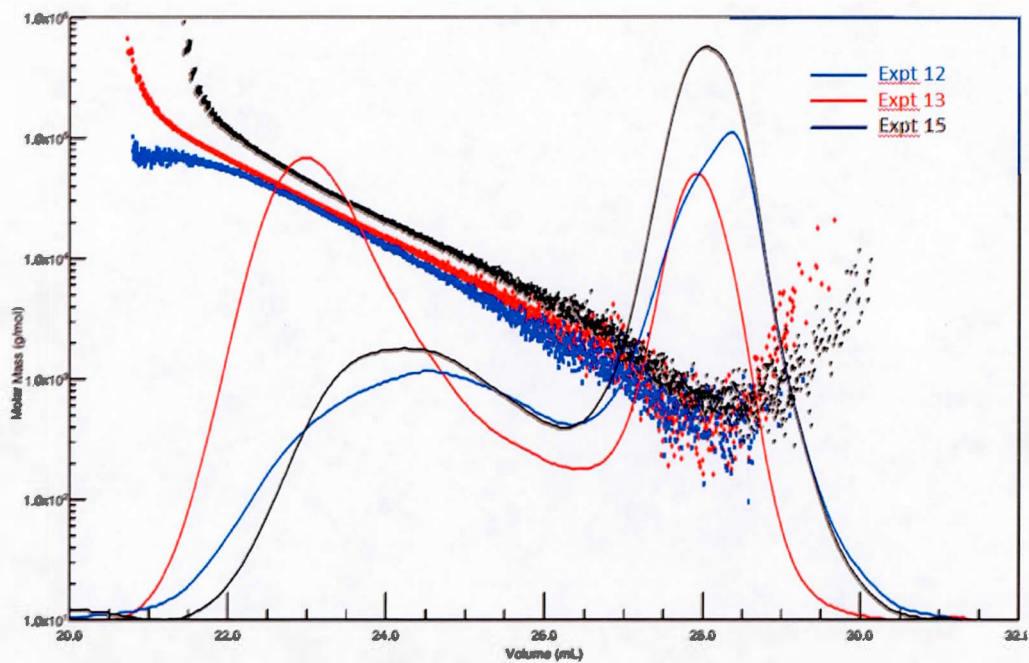


Figure A.26 GPC traces of poly(NBE-co-NBE-CH₂Br) and corresponding molecular weight distributions (Table 2.1, Expts 12-13, 15)

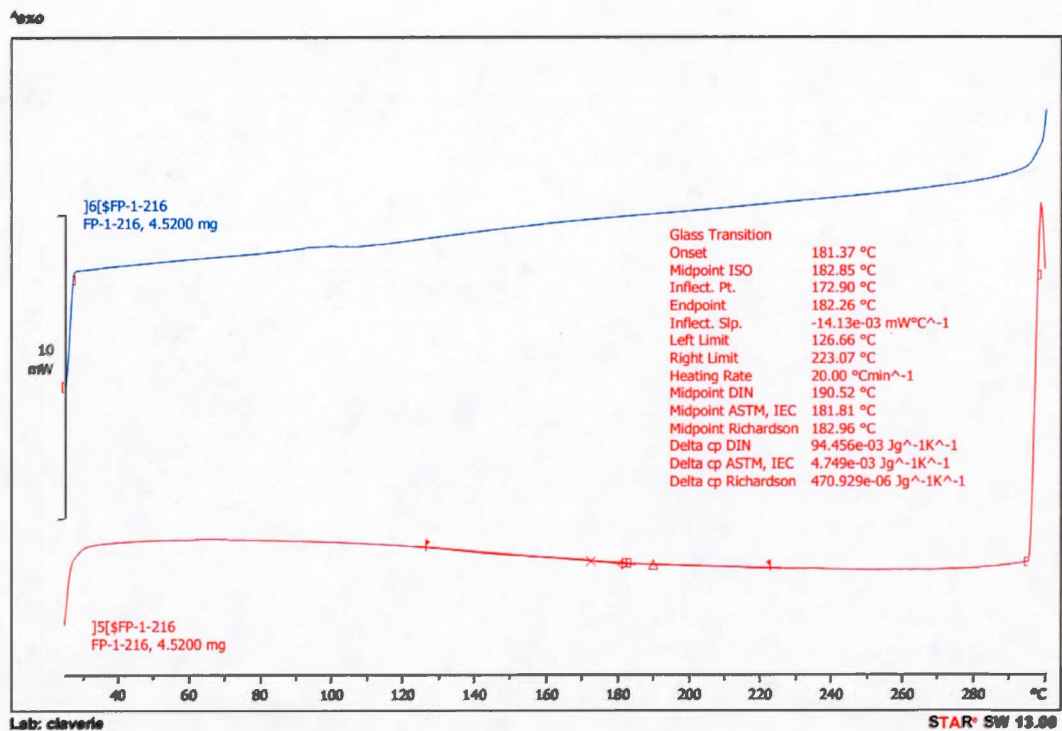


Figure A.27 DSC analysis of poly(NBE-co-NBE-Hxl) with 32 % mol of NBE-Hxl (Table 2.2, Expt 2)

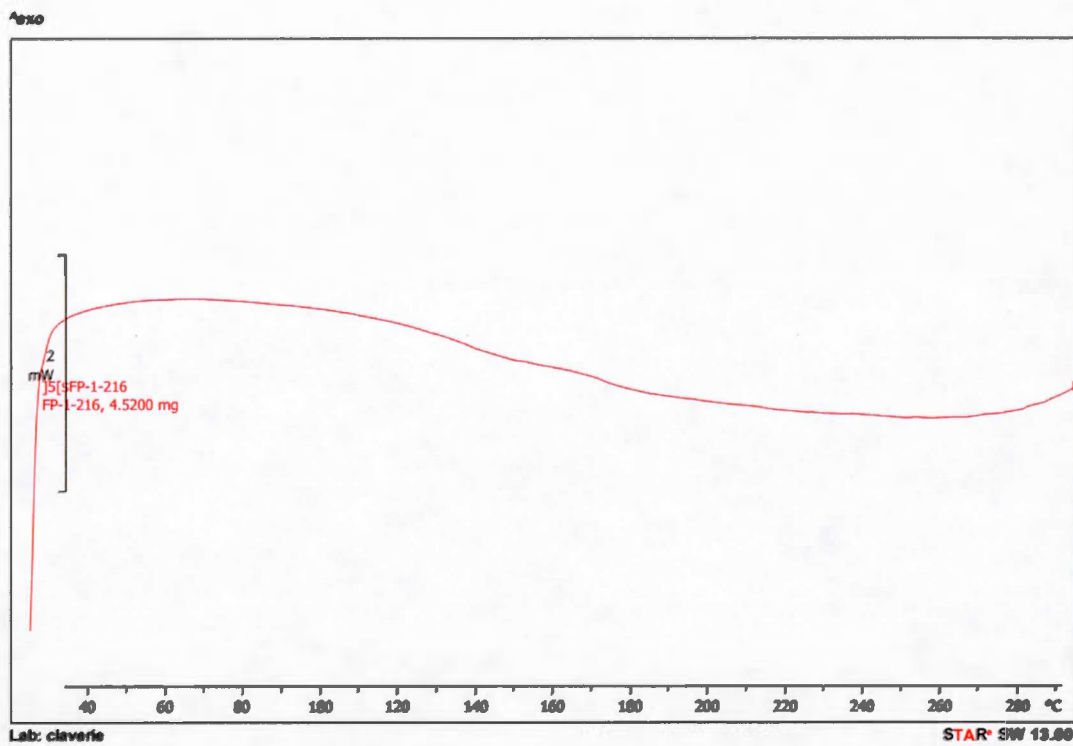


Figure A.28 Zoom of figure A.27

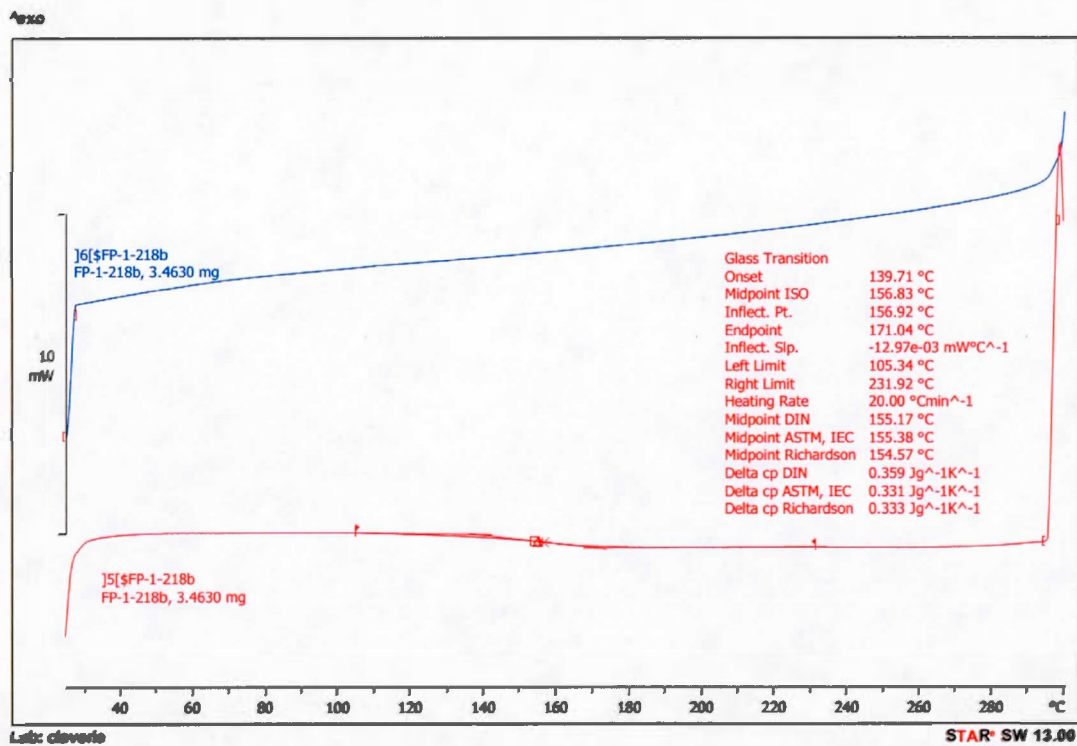


Figure A.29 DSC analysis of poly(NBE-co-NBE-Hxl) with 73 % mol of NBE-Hxl (Table 2.2, Expt 4).

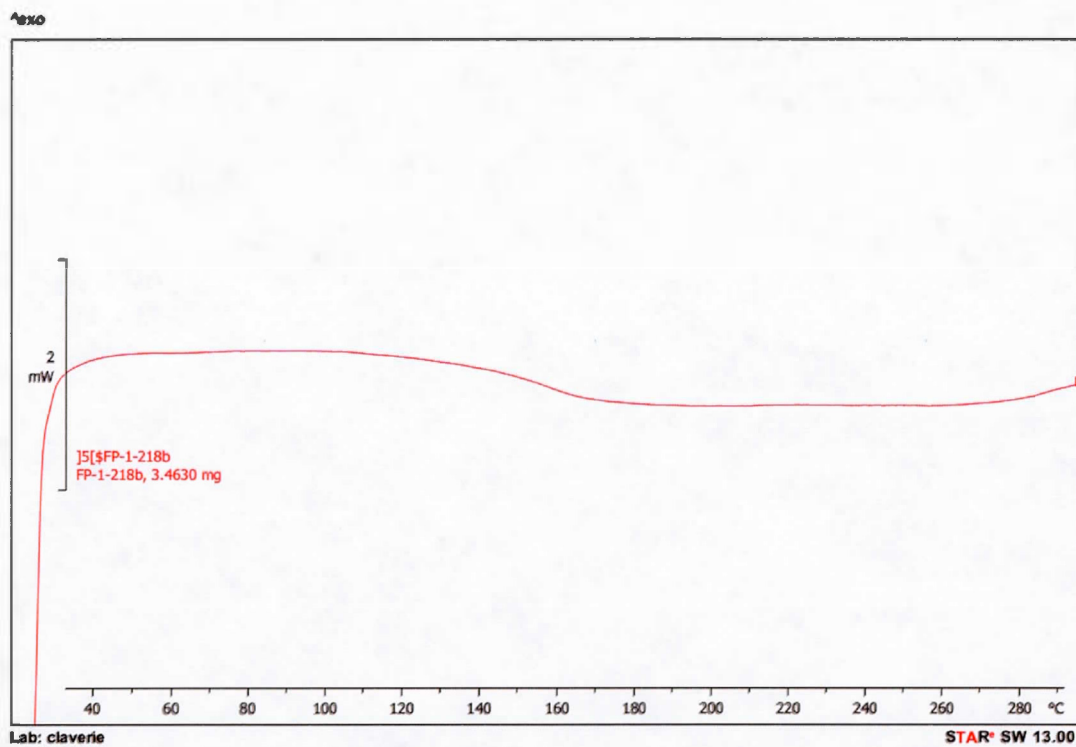


Figure A.30 Zoom of figure A.29

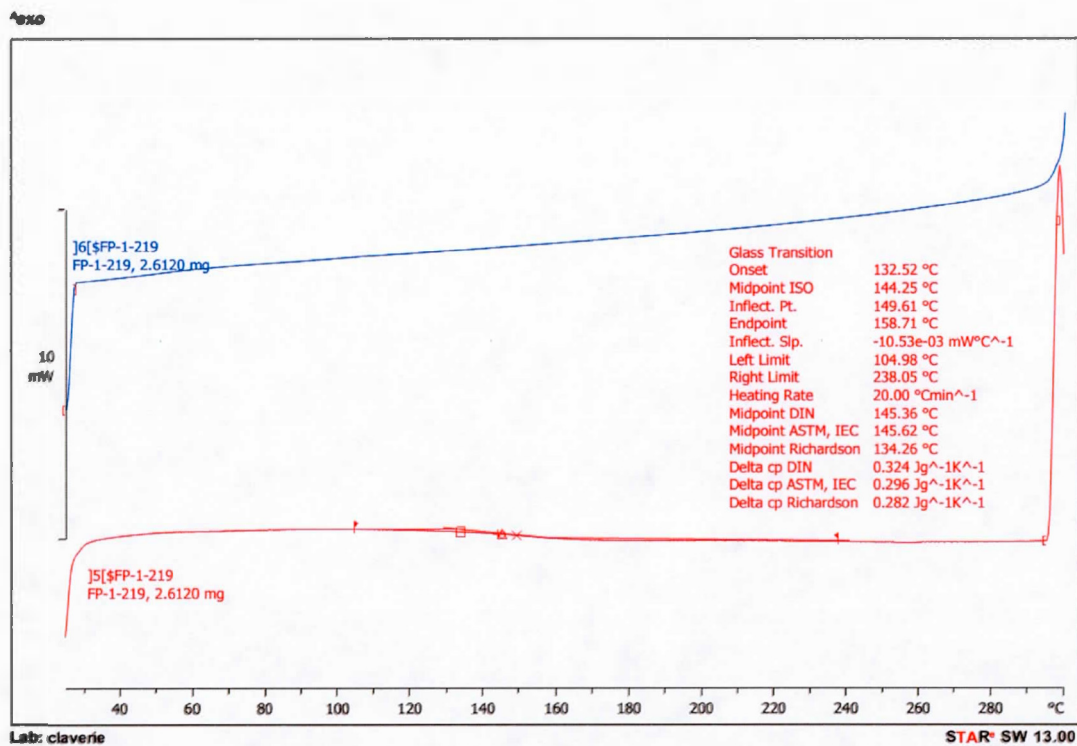


Figure A.31 DSC analysis of poly(NBE-co-NBE-Hxl) with 92 % mol of NBE-Hxl (Table 2.2, Expt 5).

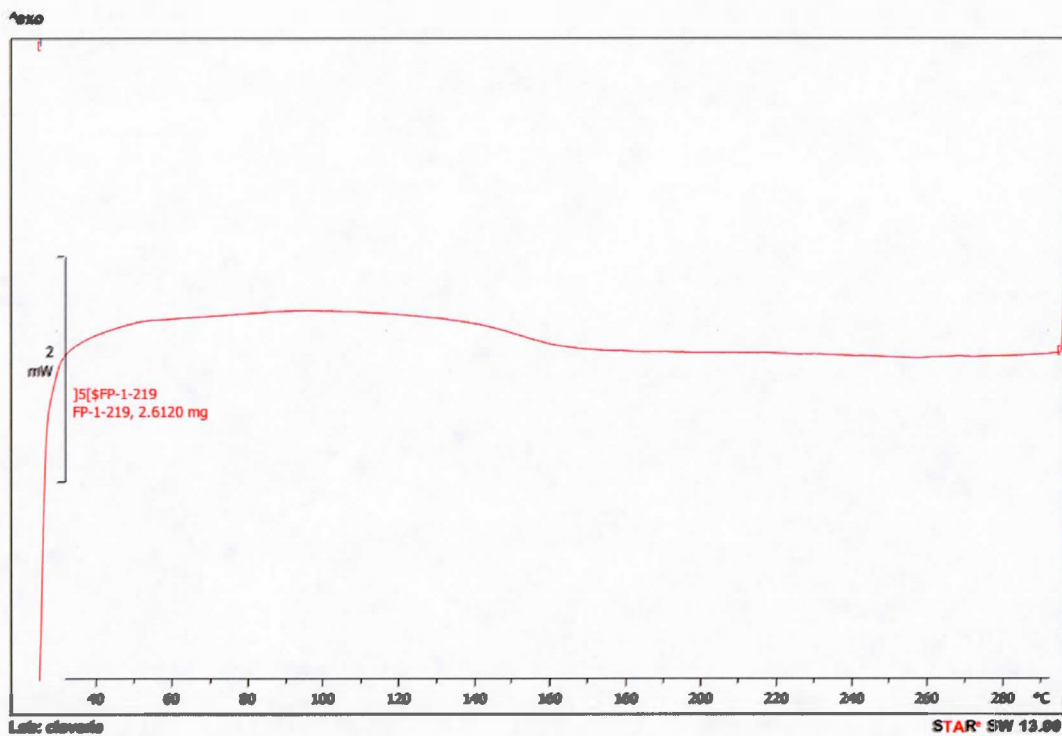


Figure A.32 Zoom of figure A.31

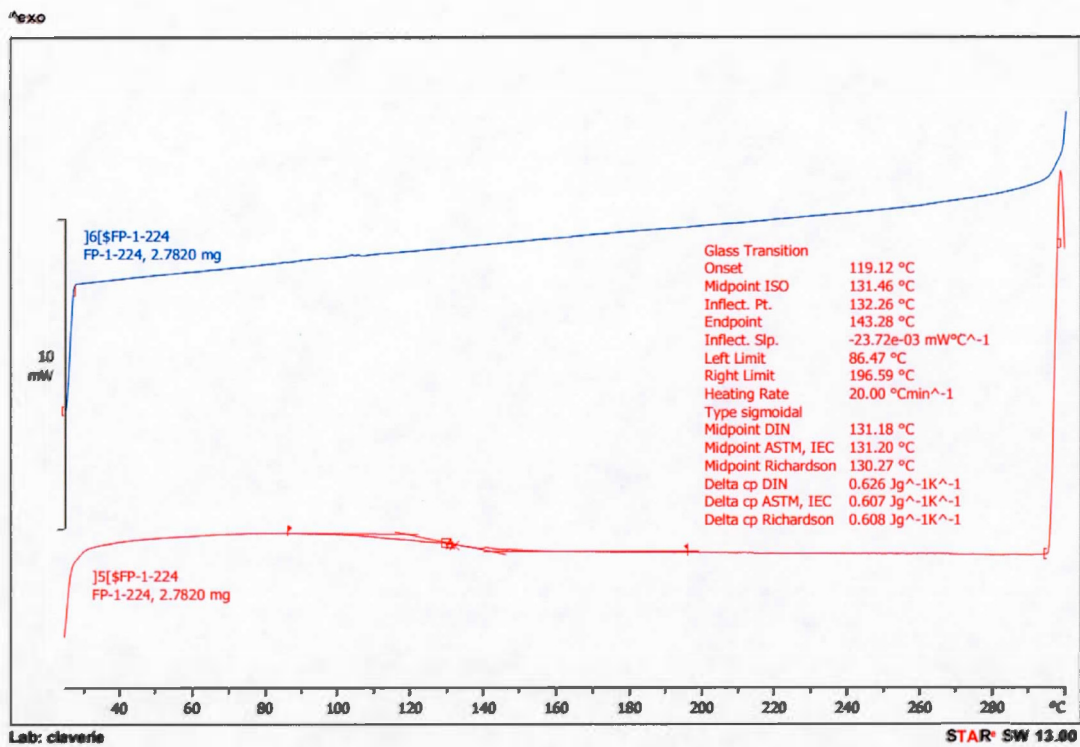


Figure A.33 DSC analysis of poly(NBE-co-NBE-CH₂OH-co-NBE-Hxl) with 16 % mol of NBE-CH₂OH and 65 % mol of NBE-Hxl (Table 2.3, Expt 5).

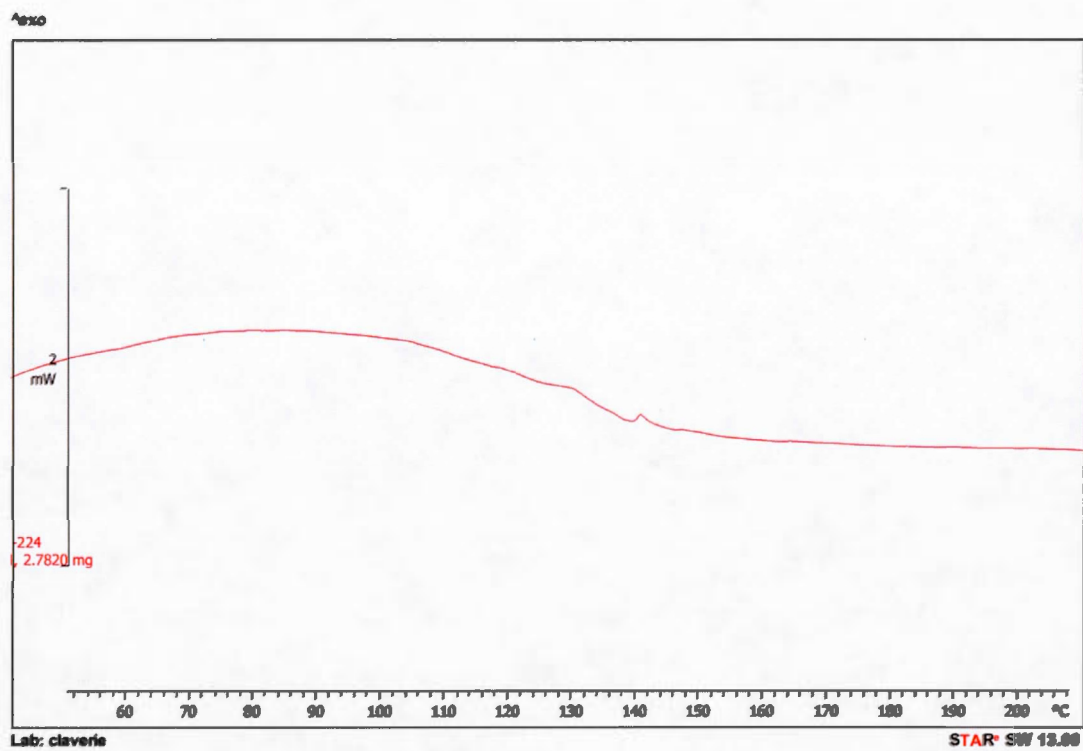


Figure A.34 Zoom of figure A.33

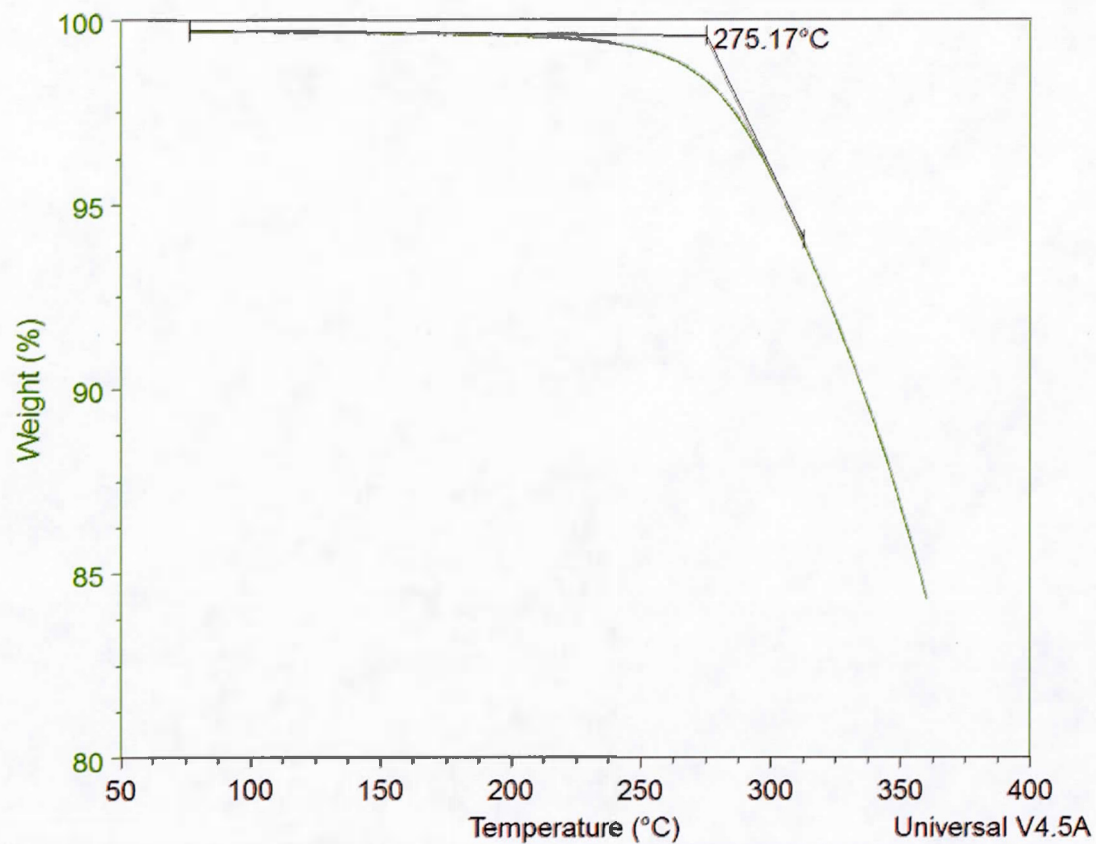
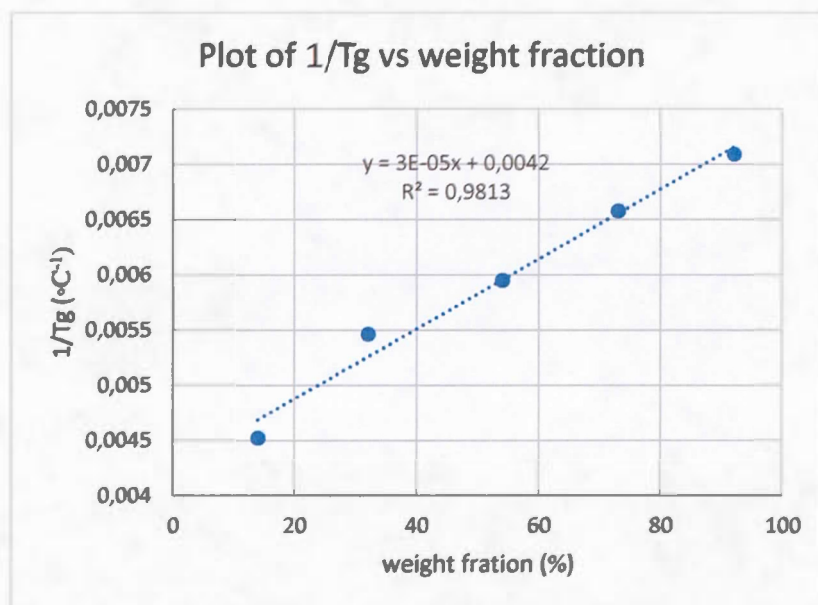


Figure A.35 TGA analysis of a fragment of poly(NBE-co-NBE-SO₃H-co-NBE-Hxl) film with 38 % mol of NBE-SO₃H and 40 % mol of NBE-Hxl. The analysis shows the onset of degradation of the film (Table 2.3, Expt 3).

Tableau A.1 Data corresponding to the plot of $1/T_g$ vs weight fraction

Molar % NBE-Hxl	$1/T_g$	T_g
14	0,004525	221
32	0,005464	183
54	0,005952	168
73	0,006579	152
92	0,007092	141

**Figure A.36** Plot of $1/T_g$ vs weight fraction

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Hickner, M. A.; Ghassemi, H.; Kim, Y. S.; Einsla, B. R.; McGrath, J. E. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs), *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4587-4612.
- [2] Schmidt-Rohr, K.; Chen, Q. Parallel cylindrical water nanochannels in nafion fuel-cell membranes. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 75-83.
- [3] Blank, F.; Janiak, C. Metal catalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 827-861.
- [4] Daigle, J. C.; Dube-Savoie, V.; Tavares, A. C.; Claverie, J. P. Copolymers of ethylene and sulfonated norbornene for proton exchange membranes. *J. Pol. Sci, Part : A.* **2013**, *51*, 2669-2676.
- [5] Zhang, H.; Shen, P. K. Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2780-2832.
- [6] Haile, S. M. Fuel cell materials and components. *Acta. Mater.* **2003**, *51*, 5981-6000.
- [7] Barbir, F.; Nadal, R. Progress in PEM fuel cell systems development and commercialization, paper presented at 10th world congress hydrogen energy conference, Cocoa Beach, Florida; 1994, 20-24.
- [8] Fleming, R.; Pow, E. Proton exchange membrane fuel cell development and commercialization at Ballard, fuel cell seminar, Tucson, Arizona; November 29-December 2 1992.

- [9] Mauritz, K. A.; Moore, R. B. State of understanding of nafion. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4535-4585.
- [10] Pineri, M.; Gebel, G.; Davis, R. J.; Diat, O. Water sorption-desorption in nafion membranes at low temperature, probed by micro x-ray diffraction. *J. Power Sources.* **2007**, *172*, 587-596.
- [11] Hou, J. B.; Yu, H. M.; Wang, L. A.; Xing, D. M.; Hou, Z. J.; Ming, P. W.; Shao, Z. G.; Yi, B. L. Conductivity of aromatic-based proton exchange membranes at subzero temperatures. *J. Power Sources.* **2008**, *180*, 232-237.
- [12] Hensley, J. E.; Way, J. D. The relationship between proton conductivity and water permeability in composite carboxylate/sulfonate perfluorinated ionomer membranes. *J. Power Sources.* **2007**, *172*, 57-66.
- [13] Hensley, J. E.; Way, J. D. Synthesis and characterization of perfluorinated carboxylate/sulfonate ionomer membranes for separation and solid electrolyte applications. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4576-4584.
- [14] Wang, J. T.; Xiao, L. L.; Zhao, Y. N.; Wu, H.; Jiang, Z. Y.; Hou, W. Q. A facile surface modification of nafion by the formation of self-polymerized dopamine nano-layer to enhance the methanol barrier property. *J. Power Sources.* **2009**, *192*, 336-343.
- [15] Polak, P. L.; Mousinho, A. P.; Ordonez, N.; Da Silva Zambom, L.; Mansano, R. D. Deposition of polymeric perfluorinated thin films in proton ionic membranes by plasma process. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *254*, 173-176.
- [16] Lue, S. J. J.; Hsiaw, S. Y.; Wei, T. C. Surface modification of perfluorosulfonic acid membranes with perfluoroheptane (C₇F₁₆)/argon plasma. *J. Membr. Sci.* **2007**, *305*, 226-237.

- [17] Lin, J.; Wu, P. H.; Wycisk, R.; Trivisonno, A.; Pintauro, P. N. Direct methanol fuel cell operation with pre-stretched recast nafion. *J. Power Sources*. **2008**, *183*, 491-497.
- [18] Lin, H. L.; Yu, T. L.; Han, F. H. A method for improving ionic conductivity of nafion membranes and its application to PEMFC. *J. Polym. Res.* **2006**, *13*, 379-385.
- [19] Nagata, S.; Konishi, Y.; Tsuchiya, B.; Toh, K.; Yamamoto, S.; Takahiro, K.; Shikama, T. Ion beam effect on electrical characteristics of proton conductive polymer. *Nucl. Instrum. Methods, Sect. B.* **2007**, *257*, 519-522.
- [20] Tang, H.; Wan, Z.; Pan, M.; Jiang, S. P. self-assembled nafion-silica nanoparticles for elevated-high temperatures polymer electrolyte membrane fuel Cell. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2003-2008.
- [21] Chen, S. Y.; Han, C. C.; Tsai, C. H.; Huang, J.; Chen-Yang, Y. W. Effect of morphological properties of ionic liquid-templated mesoporous anatase TiO_2 on performance of pemfc with nafion/ TiO_2 composite membrane at elevated temperature and low relative humidity. *J. Power Sources*. **2007**, *171*, 363-372.
- [22] Yan, L. M.; Zhu, S. H.; Ji, X. B.; Lu, W. C. Proton hopping in phosphoric acid solvated nafion membrane: a molecular simulation study. *J. Phys. Chem. B.* **2007**, *111*, 6357-6363.
- [23] Mecheri, B.; D'Epifanio, A.; Traversa, E.; Liccoccia, S. Effect of an ormosil-based filler on the physico-chemical and electrochemical properties of nafion membranes. *J. Power Sources*. **2007**, *169*, 247-252.

- [24] Alberti, G.; Casciola, M.; Pica, M.; Di Cesare, G. Preparation of nano-structured polymeric proton conducting membranes for use in fuel cells. *Adv. Membr. Technol.* **2003**, *984*, 208-225.
- [25] Sen, U.; Celik, S. U.; Ata, A.; Bozkurt, A. Anhydrous proton conducting membranes for pem fuel cell based on nafion/azole composites. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2008**, *33*, 2808-2813
- [26] Alberti, G.; Casciola, M.; Capitani, D.; Donnadio, A.; Narducci, R.; Pica, M.; Sganappa, M. Novel nafion-zirconium phosphate nanocomposite membrane with enhanced stability of proton conductivity at medium temperature and high relative humidity. *Electrochem. Acta.* **2007**, *52*, 8125-8132.
- [27] Hwang, M.; Ha, H. Y.; Kim, D. Zirconium *meta*-sulfonphenyl phosphonic acid-incorporated nafion membranes for reduction of methanol permeability. *J. Membr. Sci.* **2008**, *325*, 647-652.
- [28] Truffier-Boutry, D.; De Geyer, A.; Guetaz, L.; Diat, O.; Gebel, G. Structural study of zirconium phosphate-nafion hybrid membranes for high temperature proton exchange membranes fuel cell applications. *Macromolecules.* **2007**, *40*, 8259-8264.
- [29] Casciola, M.; Capitani, D.; Comite, A.; Donnadio, A.; Frittella, V.; Pica, M.; Sganappa, M.; Varzi, A. Nafion-zirconium phosphate nanocomposite membranes with high filler loadings: conductivity and mechanical properties. *Fuel Cells.* **2008**, *8*, 217-224.
- [30] Casciola, M.; Capitani, D.; Donnadio, A.; Frittella, V.; Pica, M.; Sganappa, M. Preparation, proton conductivity and mechanical properties of nafion 117-zirconium phosphate sulphophenylphosphonate composite membranes. *Fuel Cells.* **2009**, *9*, 381-386.

- [31] Hou, H. Y.; Sun, G. Q.; Wu, Z. M.; Jin, W.; Xin, Q. Zirconium phosphate/nafion115 composite membrane for high-concentration dmfc. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2008**, *33*, 3402-3409.
- [32] Barbora, L.; Acharya, S.; Singh, R.; Scott, K.; Verma, A. A novel composite nafion membrane for direct alcohol fuel cells. *J. Membr. Sci.* **2009**, *326*, 721-726.
- [33] Sahu, A. K.; Pitchumani, S.; Sridhar, P.; Shukla, A. K. Co-assembly of a nafion-mesoporous zirconium phosphate composite membrane for PEM fuel cells. *Fuel Cells*. **2009**, *9*, 139-147.
- [34] Navarra, M. A.; Abbati, C.; Croce, F.; Scrosati, B. Temperature-dependent performances of a fuel cell using a superacid zirconia-doped Nafion polymer electrolyte. *Fuel Cells*. **2009**, *9*, 222-225.
- [35] Zhu, J.; Tang, H. L.; Pan, M. Fabrication and characterization of self-assembled nafion-SiO₂-ePTFE composite membrane of PEM fuel cell. *J. Membr. Sci.* **2008**, *312*, 41-47.
- [36] Chen, L. C.; Yu, T. L.; Lin, H. L.; Yeh, S. H. Nafion/PTFE and zirconium phosphate modified Nafion/PTFE composite membranes for DMFC. *J. Membr. Sci.* **2008**, *307*, 10-20.
- [37] Ehrenberg, S. G.; Serpico, J. M.; Wnek, G. E.; Rider, J. N.; of Dais Corporation, Oct 21, 1997; U.S. Patent 5,679,482.
- [38] Serpico, J. M.; Ehrenberg, S. G.; Fontanella, J. J.; Jiao, X.; Perahia, D.; McGrady, K. A.; Sanders, E. H.; kellogg, G. E.; Wnek, G. E. Transport and structural studies of sulfonated styrene-ethylene copolymer membranes. *Macromolecules*. **2002**, *35*, 5916-5921.

- [39] Wnek, G. E.; Rider, J. N.; Serpico, J. M.; Einset, A. G. Proceeding of the first international symposium on proton conducting membrane. *Fuel Cells. Electrochemical Society*; **1995**, p 247.
- [40] Serpico, J. M.; Ehrenberg, S. G.; Fontanella, J. J.; McGrady, K. A.; Perahia, D.; Jiao, X.; Sanders, E. H.; Wallen, T. J.; Wnek, G, E. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2002**, *86*, 32-33.
- [41] Ding, J.; Chuy, C.; Holdcroft, S. Enhanced conductivity in morphologically controlled proton exchange membranes: synthesis of macromonomers by SFRP and their incorporation into graft polymers. *Macromolecules.* **2002**, *35*, 1348-1355.
- [42] Chuy, C.; Ding, J.; Swanson, E.; Holdcroft, S.; Horsfall, J.; Lovell, K. V. Conductivity and electrochemical ORR mass transport properties of solid polymer electrolytes containing Poly(styrene sulfonic acid) graft chains. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, E271-E279.
- [43] Chuy, C.; Basura, V. I.; Simon, E.; Holdcroft, S.; Horsfall, J.; Lovell, K. V. Electrochemical characterization of ethylenetetrafluoroethylene-g-polystyrenesulfonic acid solid polymer electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4453-4458.
- [44] Flint, S. D.; Slade, R. C. T. Investigation of radiation-grafted PVDF-g-polystyrene-sulfonic-acid ion exchange membranes for use in hydrogen oxygen fuel cells. *Solid State Ionics.* **1997**, *97*, 299-307.
- [45] Maier, G.; Meier-Haack, J. Sulfonated aromatic polymers for fuel cells. *Fuel Cells II.* **2008**, *216*, 1-62.

- [46] Kaliaguine, S.; Mikhailenko, S. D.; Wang, K. P.; Xing, P.; Robertson, G.; Guiver, M. D. Properties of SPEEK based on PEMs for fuel cell application. *Catal. Today*. **2003**, *82*, 213-222.
- [47] Robertson, G. P.; Mikhailenko, S. D.; Wang, K. P.; Xing, P.; Guiver, M. D.; Kaliaguine, S. Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication. *J. Membr. Sci.* **2003**, *219*, 113-121.
- [48] Kerres, J.; Cui, W.; Reichle, S. New sulfonated engineering polymers via the metalation route. I. Sulfonated poly(ethersulfone) PSU dual via metalation-sulfonation-oxidation. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 2421-2438.
- [49] Wang, F.; Hickner, M.; Kim, Y. S.; Zawodzinski, T. A.; McGrath, J. E. Direct polymerization of sulfonated poly(aryl ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes. *J. Membr. Sci.* **2002**, *197*, 231-232.
- [50] Hu, Z. X.; Ogou, T.; Yoshino, M.; Yamada, O.; Kita, H.; Okamoto, K. I. Direct methanol fuel cell performance of sulfonated polyimide membranes. *J. Power Sources*. **2009**, *194*, 674-682.
- [51] Jo, T. S.; Ozawa, C. H.; Eagar, B. R.; Brownell, L. V.; Han, D. Y.; Bae, C. Synthesis of sulfonated aromatic poly(ether-amides) and their application to proton exchange membrane fuel cells. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 485-496.
- [52] Chen, S. W.; Yin, Y.; Kita, H.; Okamoto, K. I. Synthesis and properties of sulfonated polyimides from homologous sulfonated diamines bearing

- bis(aminophenoxyphenyl) sulfone. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2797-2811.
- [53] Deligoz, H.; Vatansever, S.; Koc, S. N.; Öksüzömer, F.; Oezgumus, S.; Gurkaynak, M. A. Preparation of sulfonated copolyimides containing aliphatic linkages as proton-exchange membranes for fuel cell applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 1216-1224.
- [54] Genies, C.; Mercier, R.; Sillion, B.; Cornet, N.; Gebel, G.; Pineri, M. Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes *Polymer.* **2001**, *42*, 359-373.
- [55] Cornet, N.; Diat, O.; Gebel, G.; Jousse, F.; Marsacq, D.; Mercier, R.; Pineri, M. Sulfonated polyimide membranes : a new type of ion-conducting membrane for electrochemical applications. *J. Mater. Electrochem. Syst.* **2000**, *3*, 33-42.
- [56] Zhang, Y.; Litt, M.; Savinelli, R. F.; Wainright, J. S. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*. **1999**, *40*, 480-481.
- [57] Zhang, Y.; Litt, M.; Savinelli, R. F.; Wainright, J. S.; Vendramint, J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*. **2000**, *41*, 1561.
- [58] Li, M. Q.; Shao, Z. G.; Scott, K. A high conductivity $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /polybenzimidazole (PBI)/ H_3PO_4 composite membrane for proton-exchange fuel cells operating at high temperature. *J. Power Sources.* **2008**, *183*, 69-75.
- [59] Li, M. Q.; Scott, K. A polymer electrolyte membrane for high temperature fuel cells to fit vehicle application. *Electrochem. Acta.* **2010**, *55*, 2123-2128.
- [60] Kim, T. H.; Lim, T. W.; Park, Y. S.; Shin, K.; Lee, J. C. Preparation of the proton conductive composite membrane composed of poly(2,5-benzimidazole)

- and zirconium pyrophosphate via a PPA direct casting method. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 2273-2380.
- [61] Qian, G.; Benicewicz, B. C. synthesis and characterization of high molecular weight hexafluoroisopropylidene-containing polybenzimidazole for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4064-4073.
- [62] Chuang, S. W.; Hsu, S. L. C.; Hsu, C. L. Synthesis and properties of fluorine-containing polybenzimidazole/montmorillonite nanocomposite membranes for DMFC applications. *J. Power Sources.* **2007**, *168*, 172-177.
- [63] Qian, G. Q.; Smith, D. W.; Benicewicz, B. C. Synthesis and characterization of high molecular weight perfluorocyclobutyl-containing polybenzimidazoles (PFCB-PBI) for high temperature polymer electrolyte fuel cells. *Polymer.* **2009**, *50*, 3911-3916.
- [64] Kim, T. H.; Kim, S. K.; Lim, T. W.; Lee, J. C. Synthesis and properties of poly(aryl ether benzimidazole) copolymers for high-temperature fuel cell membranes. *J. Membr. Sci.* **2008**, *323*, 362-370.
- [65] Allcock, H. R.; Klingenberg, E. H.; Welker, M. F. Alkanesulfonation of cyclic and high polymeric phosphazenes. *Macromolecules.* **1993**, *23*, 5512-5519.
- [66] Wycisk, R.; Pintauro, P. N. Sulfonated polyphosphazene ion-exchange membranes. *J. Membr. Sci.* **1996**, *119*, 155-160.
- [67] Tang, H.; Pintauro P. N.; Guo, Q.; O'Connor, S. Polyphosphazene membranes. III. Solid-state characterization and properties of poly[bis(3-methylphenoxy)phosphazene]. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 387-399.

- [68] Truett, W. L.; Johnson, D. R.; Robinson, I. M.; Montague, B. A. Polynorbornene by coordination polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2337-2340.
- [69] Kennedy, J. P.; Makowski, H. S. Carbonium ion polymerization of norbornene and its derivatives. *J. Macromol. Sci. Part A – Chem.* **1967**, *1*, 345-370.
- [70] Gaylord, N. G.; Mandal, B. M.; Martan, M. Peroxide-induced polymerization of norbornene. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1976**, *14*, 555-559.
- [71] Gaylord, N. G.; Deshpande, A. B. Structure or vinyl type polynorbornenes prepared with Ziegler-Natta catalysts. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1976**, *14*, 613-617.
- [72] Goodall, B. L.; Benedikt, G. M.; McIntosh, I. L. H.; Bames, D. A.; Rhodes, L. F. Addition polymers derived from norbornene-functional monomers and process therefor. Google Patents, **1997**.
- [73] Windmon, N.; Dragojlovic, V. Diels-Alder reactions in the presence of a minimal amount of water. *Green. Chem. Lett. Rev.* **2008**, *1*, 155-163.
- [74] Breunig, S.; Risse, W. Pd(II) Catalyzed polymerization of norbornene derivatives. *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **1992**, *13*, 455-459.
- [75] Funk, J. K.; Andes, C. E.; Sen, A. Addition polymerization of functionalized norbornenes: the effect of size, stereochemistry and coordinating ability of the substituent. *Organometallics* **2004**, *23*, 1680-1683.
- [76] Commarieu, B.; Claverie, J. P. Bypassing the lack of reactivity of *endo*-substituted norbornenes with the catalytic rectification-insertion mechanism. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2172-2181.

- [77] Vargas, J.; Santiago, A. A.; Tlenkopatchev, M. A. Gas transport and ionic transport in membranes based on polynorbornenes with functionalized imide side groups. *Macromolecules*. **2007**, *40*, 563-570.
- [78] Santiago, A. A.; Vargas, J.; Tlenkopatchev, M. A.; Lòpez-Gonzalez, M.; Riande, E. Electrochemical performance of membranes based on hydrogenated polynorbornenes functionalized with imide side groups containing fluorinated moieties. *J. Membr. Sci.* **2012**, *403-404*, 121-128.
- [79] Wang, X.; Hu, J.; Hu, T.; Zhang, Y.; Chen, Y.; Zhou, W.; Xiao, S.; He, X. Crosslinked electrolytes based on poly(butoxymethylenenorbornene) for proton exchange membrane. *J. Appli. Polym. Sci.* **2011**, *123*, 3225-3233.
- [80] Hickner, M. A.; Ghassemi, H.; Kim, Y. S.; Einsla, B. R.; McGrath, J. E. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs), *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4587-4612.
- [81] Schmidt-Rohr, K.; Chen, Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 75-83.
- [82] Sone, Y.; Ekdunge, P.; Simonsson, D. Proton conductivity of nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method. *J. Electrochem.Soc.* **1996**, *143*, 1254-1259.
- [83] Zhang, H.; Shen, P. K. Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2780-2832.
- [84] Ding, J.; Chuy, C.; Holdcroft, S. Enhanced conductivity in morphologically controlled proton exchange membranes: synthesis of macromonomers by SFRP and their incorporation into graft polymers. *Macromolecules*. **2002**, *35*, 1348-1355.

- [85] Sherazi, T. A.; Ahmad, S.; Kashmiri, M. A.; Kim, D. S.; Guiver, M. D. Radiation-induced grafting of styrene onto ultra-high molecular weight polyethylene powder for polymer electrolyte fuel cell application. *2009*, *333*, 59-67.
- [86] Chuy, C.; Basura, V. I.; Simon, E.; Holdcroft, S.; Horsfall, J.; Lovell, K. V. Electrochemical characterization of ethylenetetrafluoroethylene-g-polystyrenesulfonic acid solid polymer electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4453-4458.
- [87] Flint, S. D.; Slade, R. C. Investigation of radiation-grafted PVDF-g-polystyrenesulfonic acid ion exchange membranes for use in hydrogen oxygen fuel cells. *Solid State Ionics.* **1997**, *97*, 299-307.
- [88] Daigle, J. C.; Dubé-Savoie, V.; Tavares, A. C.; Claverie, J. P. Copolymers of ethylene and sulfonated norbornene for proton exchange membranes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *15*, 2669-2676.
- [89] He, X.; Liu, J.; Zhu, H.; Zheng, Y.; Chen, D. Novel quaternary ammonium functional addition-type norbornene copolymer as hydroxide-conductive and durable anion exchange membrane for direct methanol fuel cell. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 63215-63225.
- [90] Wang, X.; Hu, J.; Hu, T.; Zhang, Y.; Chen, Y.; Zhou, W.; Xiao, S.; He, X. Crosslinked electrolytes based on poly(butoxymethylenenorbornene) for proton exchange membrane. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123*, 3225-3233.
- [91] Liu, S.; Chen, Y.; He, X.; Chen, L.; Zhou, W. Stable crosslinked vinyl-addition-type polynorbornene graft copolymer proton exchange membrane. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 1166-1175.

- [92] Del Rio, C.; Jurado, J. R.; Acosta, J. L. Hybrid membranes based on block copolymer ionomers and silica gel. Synthesis and characterization. *Polymer*. **2005**, *46*, 3975-3985.
- [93] Blank, F.; Janiak, C. Metal catalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 827-861.
- [94] Ravasio, A.; Boggioni, L.; Tritto, I. Copolymerization of ethylene with norbornene by neutral aryl phosphine sulfonate palladium catalyst. *Macromolecules*. **2011**, *12*, 4180-4186.
- [95] Commarieu, B.; Claverie, J. P. Bypassing the lack of reactivity of endo-substituted norbornenes with the catalytic rectification-insertion mechanism. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2172-2182.
- [96] Martinez-Arranz, S.; Albéniz, A. C.; Espinet, P. Versatile route to functionalized vinylic addition polynorbornenes. *Macromolecules*. **2010**, *43*, 7482-7487.
- [97] Pasquale, A. J.; Allen, R. D.; Long, T. E.; Fundamental investigations of the free radical copolymerization and terpolymerization of maleic anhydride, norbornene and norbornene tert-butyl ester: in-situ mid-infrared spectroscopic analysis. *Macromolecules*. **2001**, *34*, 8064-8071.
- [98] Pasquale, A. J.; Fornof, A. R.; Long, T. E. Synthesis of norbornene derivatives by diels-alder cycloaddition and subsequent copolymerization with maleic anhydride. **2004**, *205*, 621-627.
- [99] Byers, P. K.; Canty, A. J.; Crespo, M.; Puddephatt, R. J.; Scott, J. D. Reactivity and mechanism in oxidative addition to palladium(ii) and reductive elimination

from palladium(IV) and an estimate of the palladium-methyl bond energy. *Organometallics*. **1988**, *7*, 1363-1367.

- [100] Sen, A.; Lai, T. W. Catalytic polymerization of acetylenes and olefins by tetrakis(acetonitrile)palladium(II) ditetrafluoroborate. *Organometallics*. **1982**, *1*, 415-417.
- [101] Mehler, C.; Risse, W. The Pd²⁺-catalyzed polymerization of norbornene. *Die Makromol. Chemie, Rapid. Commun.* **1991**, *12*, 255-259.
- [102] Sen, A.; Lai, T. W.; Thomas, R. R. Reactions of electrophilic transition metal cations with olefins and small ring compounds. Rearrangements and polymerizations. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 567-588.
- [103] Goodall, B. L. Late transition metal polymerization catalysis. Wiley-VCH, 2013, Chap 4, 101-154
- [104] Kryuchkov, V. A.; Daigle, J. C.; Skupov, K. M.; Claverie, J. P.; Winnik, F. M.; Amphiphilic polyethylenes leading to surfactant-free thermoresponsive nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15573-15579.