



(22) **Date de dépôt/Filing Date:** 2014/11/03

(41) **Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.:** 2016/05/03

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** **C08L 51/08** (2006.01),
C08J 3/24 (2006.01), **C08K 5/17** (2006.01),
C08F 290/06 (2006.01)

(71) **Demandeur/Applicant:**
HYDRO-QUEBEC, CA

(72) **Inventeurs/Inventors:**
DAIGLE, JEAN-CHRISTOPHE, CA;
VERREAULT, SERGE, CA;
TURCOTTE, NANCY, CA;
HAMEL-PAQUET, JULIE, CA;
ZAGHIB, KARIM, CA

(74) **Agent:** ROBIC

(54) **Titre : AGENT RETICULANT POLYAMINE VOLATILE ET SON UTILISATION DANS LA FABRICATION DE POLYMERES**

(54) **Title: VOLATILE POLYAMINE CROSS-LINKING AGENT AND ITS USE IN THE FABRICATION OF POLYMERS**

(57) **Abrégé/Abstract:**

Sont décrits des polymères réticulés et leur utilisation comme membrane dans des systèmes électrochimiques. Plus particulièrement, ces polymères réticulés sont formés d'un copolymère de type PEGMA-GMA et d'un agent réticulant polyaminé volatil.



ABRÉGÉ:

Sont décrits des polymères réticulés et leur utilisation comme membrane dans des systèmes électrochimiques. Plus particulièrement, ces polymères réticulées
5 sont formés d'un copolymère de type PEGMA-GMA et d'un agent réticulant polyaminé volatile.

AGENT RÉTICULANT POLYAMINÉ VOLATILE ET SON UTILISATION DANS LA FABRICATION DE POLYMÈRES

DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 L'invention se rapporte au domaine des polymères et de leur utilisation comme membrane dans des applications électrochimiques. Plus particulièrement, l'invention se rapporte au domaine des copolymères aléatoires.

CONTEXTE DE L'INVENTION

- 10 Un des problèmes lors de l'utilisation de membranes pour les piles lithium-polymères concerne la dégradation de la membrane avec le temps. Ce phénomène est particulièrement important lors de l'utilisation d'agent réticulant de type radicalaire activé chimiquement ou par photochimie lors de la formation d'une membrane réticulée afin d'en augmenter la tenue mécanique. En effet, la
15 formation de radicaux libres dans la structure polymérique engendre la dégradation de la membrane par extraction des protons présents sur la chaîne principale causant ainsi un mécanisme de scission de chaîne. Ce phénomène est particulièrement important lors de l'utilisation de lumière UV pour initier la réaction (voir Koo, G.-H. *et al*, *J. Appl. Polym. Sc.* 2012, 125 (4), 2659-2667; et
20 Shyichuk, A. V. *et al*, *Polymer Degradation and Stability* 2005, 88 (3), 415-419).

La réticulation chimique par réaction d'une amine avec une fonction oxirane est très courante dans le monde des revêtements de type époxy et attire de plus l'attention des chimistes par la grande réactivité de cette fonction (voir Benaglia, M. *et al*, *Polym. Chem.* 2013, 4 (1), 124-132; et Gadwal, I. *et al*, *Macromolecules*,
25 2013, 47 (1), 35-40). Communément appelé les matériaux thermostétés sont intéressants par leur durcissement augmentant leurs résistance chimique et mécanique (voir Enns, J. B. *et al*, *J. Appl. Polym. Sc.*, **1983**, 28 (9), 2831-2846; et Jordan, C. *et al*, *J. Appl. Polym. Sc.*, **1992**, 46 (5), 859-871).

Il a été démontré que l'utilisation d'un agent réticulant de type Jeffamine® pour la formation de membranes pour la conductivité ionique du lithium permettait de former un polymère réticulé (voir, par exemple, Luo, D. *et al*, *J. Appl. Polym. Sc.* **2011**, 120 (5), 2979-2984). Il est cependant possible que ces agents réticulants libres réagissent lors du cyclage de la pile causant une dégradation accélérée de l'anode de lithium par migration des composés de la membrane vers l'anode.

La présente invention concerne un polymère réticulé composé d'un copolymère
aléatoire à base de poly(éthylène glycol méthyle méthacrylate (PEGMA) et de
glycidyl méthacrylate (GMA) (copolymère aléatoire PEGMA-GMA) et d'un agent
réticulant polyaminé volatil. L'invention concerne aussi l'utilisation du polymère
réticulé comme membrane pour des applications électrochimiques.

$$\left(\text{CH}_2 - \text{CH} \left(\text{C}(=\text{O}) \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right) \right)_n \left(\text{CH}_2 - \text{CH} \left(\text{C}(=\text{O}) \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right) \right)_m \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_p$$

25

De préférence, le copolymère aléatoire de Formule I possède une masse molaire par nombre entre 100 000 et 400 000 g/mol, l'unité n représente de 10 à 45 % en mole de la composition du polymère, et m représente de 55 à 90 % en mole de la composition du copolymère, où $n + m = 100\%$.

- 5 L'agent réticulant est un composé alkyl comprenant 1 ou 2 carbone(s) et au moins deux groupements amines, l'agent réticulé possédant un point d'ébullition de moins de 150°C. De préférence, l'agent réticulant utilisé est l'éthylène diamine.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un polymère réticulé tel
10 que défini dans la présente demande, lequel comprend des étapes de (a) mélange du copolymère PEGMA-GMA et de l'agent réticulant polyaminé, de préférence dans un solvant; (b) réticulation, de préférence par chauffage; et (c) élimination de l'agent réticulant polyaminé volatile et, éventuellement du solvant, par évaporation, par exemple, par chauffage sous vide. Par exemple, le solvant
15 est choisi parmi les alcools inférieurs (méthanol, éthanol, isopropanol ou n-propanol), l'eau ou l'éthylène diamine, de préférence l'éthanol. Par exemple, le procédé comprend, en outre, une étape d'épandage du mélange de l'étape (a) avant la réticulation.

20 **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

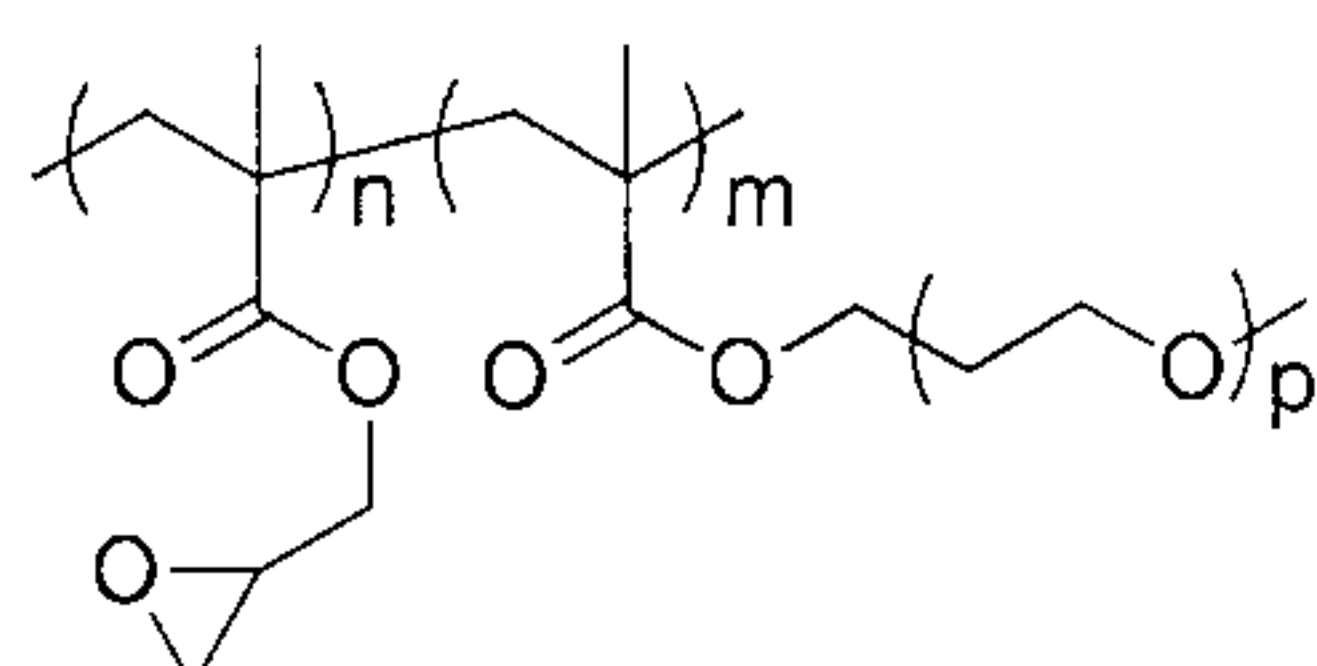
La Figure 1 montre le profil réactionnel entre le copolymère PEGMA-GMA (39 %molaire GMA, 61%molaire PEGMA, masse molaire de 320 000 g/mol) et l'agent réticulant par DSC.

25 **DESCRIPTION DÉTAILLÉE**

La description détaillée et les exemples qui suivent sont à titre d'illustration et ne doivent pas être interprétés comme limitant davantage la portée de l'invention.

La présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère aléatoire à base de poly(éthylène glycol méthyle méthacrylate (PEGMA) et de glycidyl méthacrylate (GMA) (copolymère aléatoire PEGMA-GMA) ainsi que d'un agent réticulant polyaminé volatile pour la formation d'un polymère réticulé. L'invention concerne
 5 aussi le polymère réticulé ainsi formé et une membrane pour des applications électrochimiques.

Selon un premier aspect, le copolymère aléatoire PEGMA-GMA est de Formule I:



Formule I

10 De préférence, le copolymère aléatoire de Formule I possède une masse molaire par nombre entre 100 000 et 400 000 g/mol, l'unité n représente de 10 à 45 % en mole de la composition du polymère, et m représente de 55 à 90 % en mole de la composition du copolymère, où $n + m = 100\%$.

L'agent réticulant est un composé alkyl comprenant 1 ou 2 carbone(s) et au
 15 moins deux groupements amines, l'agent réticulé possédant un point d'ébullition de moins de 150°C. De préférence, l'agent réticulant t utilisé est l'éthylène diamine. Ce dernier possède 4 protons permettant de réticuler 4 fonctions oxiranes. De plus, son point d'ébullition peu élevé, soit 116°C, fait en sorte qu'il facilite l'évaporation des résidus après réticulation.

20 L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un polymère réticulé tel que défini dans la présente demande, lequel comprend des étapes de (a) mélange du copolymère PEGMA-GMA et de l'agent réticulant polyaminé, de préférence dans un solvant; (b) réticulation, de préférence par chauffage; et (c) élimination de l'agent réticulant polyaminé volatile et, éventuellement du solvant,
 25 par évaporation, par exemple, par chauffage sous vide. Par exemple, le solvant est choisi parmi les alcools inférieurs (méthanol, éthanol, isopropanol ou n-propanol), l'eau ou l'éthylène diamine, de préférence l'éthanol.

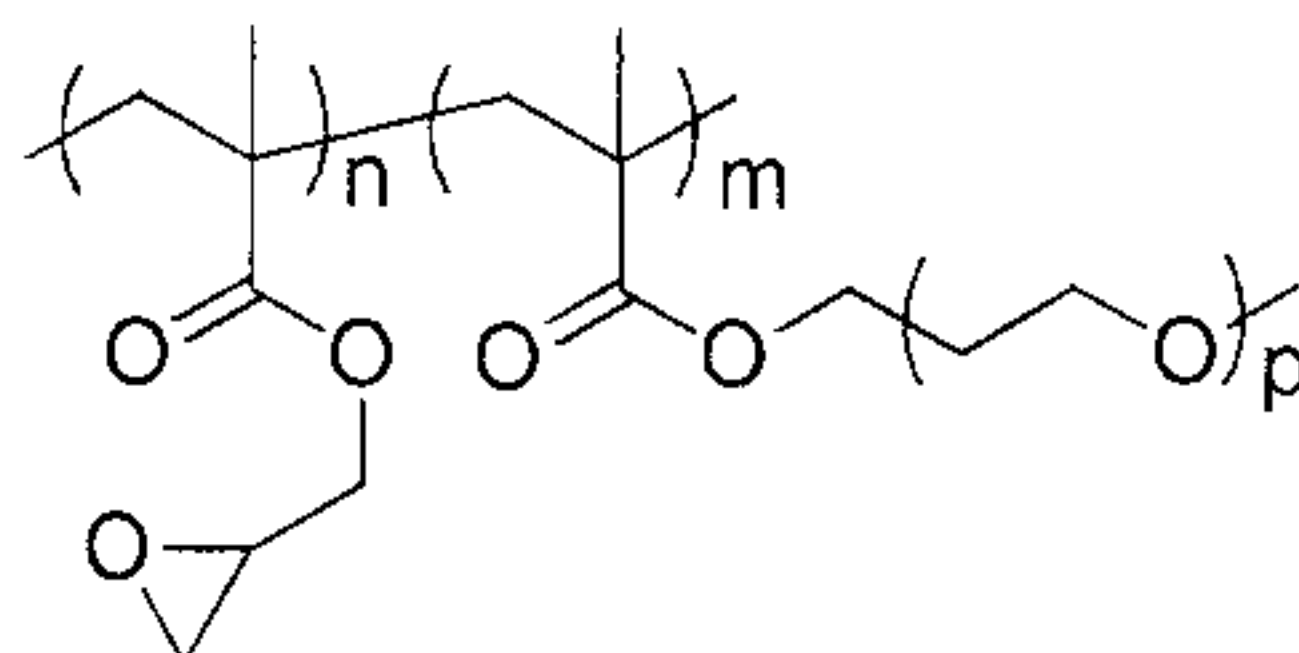
Préparation du polymère réticulé:

- Le copolymère de Formula I est dissous dans un minimum de solvant, comme l'éthanol, afin d'avoir une bonne viscosité permettant l'épandage sur un film de polypropylène. Par la suite, 5 à 10 équivalents d'éthylène diamine versus les
- 5 fonctions oxiranes ainsi qu'une quantité suffisante de LiTFSI (rapport 30 :1, Li :O) sont ajoutés au mélange. Celui-ci est agité pour une période de 15 min. puis épandu sur un film de polypropylène par Doctor Blade. Le film est mis au four pour 3 heures à 60°C puis 8 heures à 80 °C. Le séchage final se fait sous vide à 80°C pour 2 heures.
- 10 Un exemple de profil réactionnel entre le polymère et l'éthylène diamine est présenté à la figure 1 (copolymère ayant une masse molaire de 320 000 g/mol, 39 %molaire de GMA, et 61%molaire de PEGMA). La réaction de réticulation a lieu entre 98°C et 165°C et résulte d'une Tg à 171°C après réticulation démontrant une amélioration de la tenue mécanique.
- 15 Les membranes formées du polymère de l'invention montrent des capacités entre 130 et 150 mAh/g à 80°C dans une pile où la cathode est du LiFePO₄. Les cyclages sont optimaux à un régime de C/6. De plus, les batteries sont stables pour une période supérieure à 100 cycles à ce régime avec une perte minime de capacité. La capacité est en fonction de la masse molaire du polymère et du taux
- 20 de GMA. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un polymère ayant une masse molaire de 320 000 g/mol et 39 %molaire de GMA.

REVENDICATIONS

1. Polymère réticulé composé d'un copolymère aléatoire à base de poly(éthylène glycol méthyle méthacrylate (PEGMA) et de glycidyl méthacrylate (GMA) (copolymère aléatoire PEGMA-GMA) ainsi que d'un agent réticulant polyaminé volatil.

2. Le polymère selon la revendication 1, dans lequel le copolymère aléatoire PEGMA-GMA est de Formule I :



Formule I

dans lequel :

n représente de 10 à 45 % en mole de la composition du polymère, et m représente de 55 à 90 % en mole de la composition du copolymère, où $n + m = 100\%$, le copolymère aléatoire de Formule I possédant une masse molaire par nombre entre 100 000 et 400 000 g/mol.

3. Le polymère selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'agent réticulant est un composé alkyl comprenant 1 ou 2 carbone(s) et au moins deux groupements amines, l'agent réticulé possédant un point d'ébullition de moins de 150°C.

4. Le polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'agent réticulant utilisé est l'éthylène diamine.

5. Procédé de préparation d'une polymère réticulé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4, lequel comprend des étapes de (a) mélange du copolymère PEGMA-GMA et de l'agent réticulant polyaminé, de préférence dans un solvant; (b) réticulation, de préférence par chauffage; et (c)

élimination de l'agent réticulant polyaminé volatile et, éventuellement du solvant, par évaporation, par exemple, par chauffage sous vide.

1/1

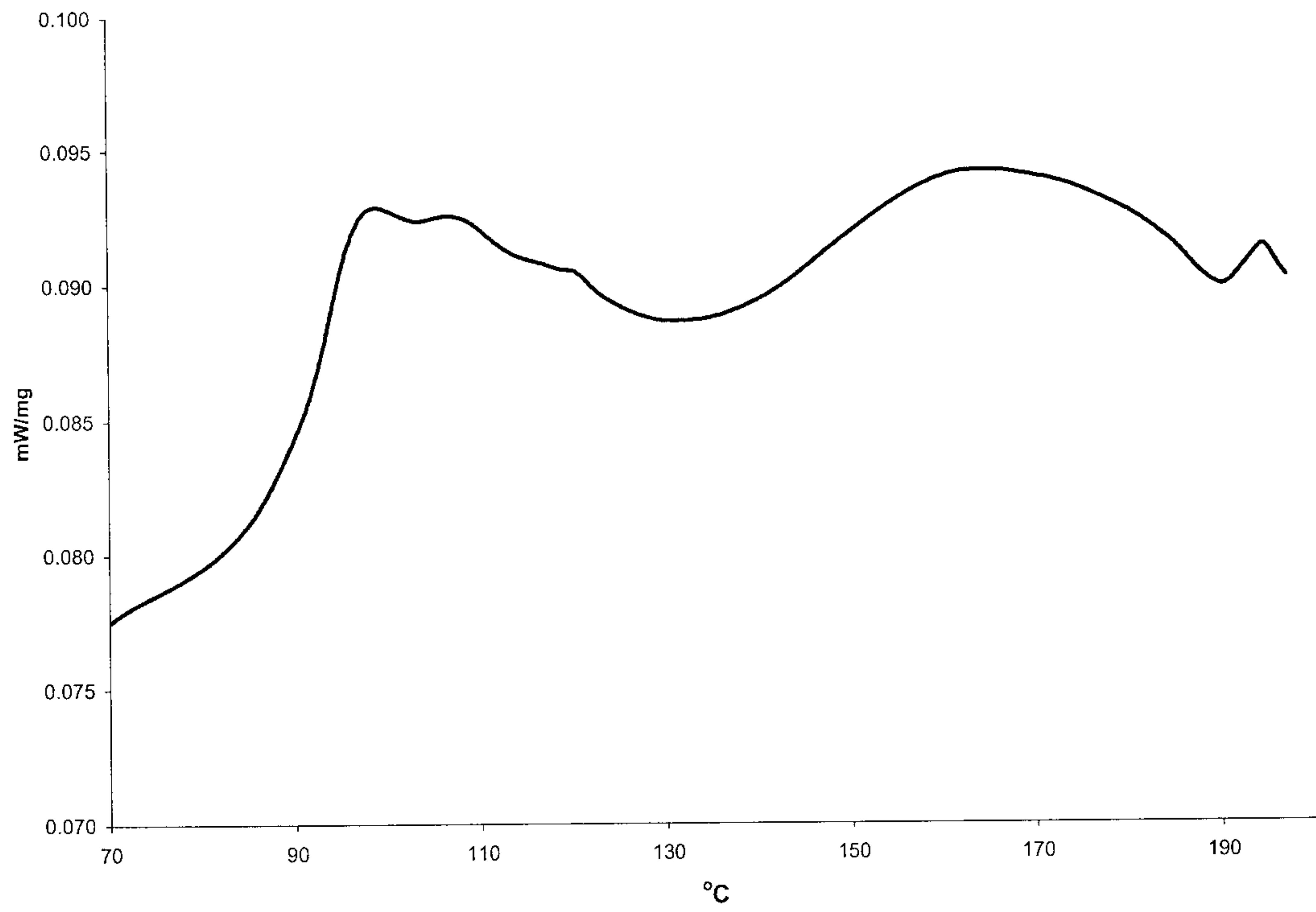


FIGURE 1