



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Centre Universitaire de Tissemsilt
Institut des Sciences & Technologies



Visa du chef de département des
Sciences et Technologies
Signature:.....
Date:.....

THEME

Synthèse et caractérisation de poly (chlorure) 1-(R) -3 vinylmidasolium

*Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
De master académique
En «génie de raffinage »*

Encadreur: Dr CHAKER yassine
Signature:
Date:

Réalisé par :

Melle DAANOUN siham

Signature:

Membres du jury

Mr. belhocine M	MAA (président)
Mr .kaas A	MAA (examinateur)
Mr. Taibi M	MAA (examinateur)
Me.boukanoune	MAB (examinateur)
Mr. chaker yassine	MAB (encadreur)

Melle CHILALI bakhta

signature

SOMMAIRE

Dédicace	
Remerciement	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des Abréviation	
Résumé	
Introduction général.....	02

Chapitre I : liquide ionique

Introduction	04
1.1 Historique	04
1.2 Définition.....	07
1.3 Propriétés des liquides ioniques	08
1.3.1 Le point de fusion	08
1.3.2 La densité	09
1.3.3 La viscosité	09
1.3.4 La conductivité	09
1.4 Synthèse des liquides ioniques	09
1.4.1 Quaternisation réaction	10
1.4.2 Échangeuse d'anions réactions	11
1.4.2.1 liquides ioniques à base d'acide de Lewis	11
1.4.2.2 anions métathèse	12
1.5 Purification des LI	12
Conclusion	13
Référence bibliographique.....	14

Chapitre II :poly (liquide ionique

Introduction	17
2.1 Définition	17
2.2 La préparation de poly(liquide ionique)	17
2.3 Propriétés	18
2.4 Classification	19
2.5 Synthèse et structure de PILs	19
2.5.1 Synthèse et structure de PILs cationiques	19

2.5.2	Synthèse et structure de PILs anioniques	23
2.6	Microstructure et applications des PILs	24
2.6.1	Microstructure des PILs	24
2.6.2	Applications des poly(liquides ioniques)	25
2.7	Procédés de polymérisation	25
2.7.1	Polymérisation radicalaire	25
2.7.1.1	Polymérisation radicalaire (ATRP) d'acrylates dans des liquides ioniques..	25
2.7.1.2	Polymérisés en liquides ioniques : synthèse et applications	26
2.7.2	Procédés de polycondensation dans des liquides ioniques	27
2.7.2.1	Liquides ioniques comme nouveaux solvants et catalyseurs pour la polycondensation directe.....	27
2.7.2.2	Procédés de polycondensation dans un liquide ionique sous irradiation par micro-ondes.....	27
2.8	Ionique polymérisation	28
2.8.1	Polymérisation cationique	28
2.8.2	Polymérisation anionique	29
	Conclusion	29
	Références bibliographique.....	31

Chapitre III : Technique d'Analyse

	Introduction.....	34
3.1	La spectroscopie Infra Rouge	34
3.1.1	Principes physiques	34
3.1.2	Cas de l'ATR FTIR	35
3.1.2.1	Les solides pouvant être aisément étudiés	36
3.1.2.2	Les liquides les plus fréquemment étudiés	36
3.1.3	Description expérimental	37
3.1.4	Avantages de cette technique	37
3.1.5	Les inconvénients de la FTIR	37
3.2	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	37
3.2.1	Définition	37
3.2.2	Principe	38
3.2.3	Appareillage	39
3.2.4	La méthode	39
3.2.5	Les applications	39
3.3	Spectroscopie Raman	40

3.3.1	Principe de l'effet Raman	40
3.3.2	Instrumentation	43
3.3.3	Applications	44
3.3.4	Les avantages de la spectroscopie Raman	45
3.4	L'Analyse différentielle à Balayage (Calorimétrie) DSC	45
3.5	Analyse thermique gravimétrique ATG	47
3.5.1	Principe d'analyse thermique gravimétrique ATG.....	48
3.5.2	Les applications de l'ATG	48
	Conclusion	49
	Référence bibliographique.....	50
Chapitre IV : Partie Expérimental :		
	Introduction.....	52
4.1	Synthèses des liquides ioniques ,dérivés d'imidazolium (1-vinylimidazolium) CO-polystyrène.....	52
4.1.1	Réactifs et matériaux	52
4.1.2	Synthèse de chlorure 1-(hydroxyéthyl) Vinylimidazolium [EtOHVIM ⁺] [Cl ⁻].....	52
4.1.2.1	Purification.....	52
4.1.3	Synthèse de poly (chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3 Vinylimidazolium).....	53
4.1.3.1	Purification.....	53
4.1.4	Les résultats de RMN.....	54
4.2	Thermogramme de poly ([EtOHVIM ⁺] [Cl ⁻]).....	57
4.2.1	Conditions expérimentales.....	57
4.2.2.	Thermogramme en DSC.....	57
4.3	Etude des propriétés diélectriques	58
4.3.1	Dispositif expérimental	58
4.3.2	Etude du poly([EtOHVIM ⁺][Cl ⁻])-co-styrène.....	58
	Conclusion.....	60
	Référence bibliographique.....	61
	Conclusion Générale.....	63

Liste des figures

Figure 1.1: Exemples des cations et des anions constituant les liquides ioniques les plus utilisés dans la littérature.....	05
Figure 1.2 : Différentes voies de synthèse des sels 1,3-dialkylimidazolium.....	10
Figure 2.1 : Monomère de liquide ionique (a) et polymère de liquide ionique (b).....	17
Figure 2.2 : Architectures de PILs schématisés.....	18
figure 2.3: Classification générale des poly(liquides ioniques) (PILs).....	19
Figure 2.4: Structures générales des cations utilisés dans la formation de PILs cationiques.....	20
Figure 2.5: Structures chimiques des contre-anions utilisés dans la formation de PILs cationiques.....	22
figure 2.6: Structures chimiques des PILs anioniques.....	23
Figure 2.7: Possibilités de variation microstructurale des PILs.....	24
Figure 2.8 : Application de poly (liquide ionique) [12].....	25
Figure 3.1: Le diagramme de Jablonski.....	34
Figure.3.2 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).....	35
Figure 3.3 : Cristal multi-réflexions.....	36
Figure 3.4 : montage d'un appareil RMN.....	39
Figure 3.5 : synoptique	44
Figure 3.6 : les fréquences caractéristiques correspondantes en Raman.....	44
Figure 3.7 : Variation de C_p en fonction de la température pour un échantillon inerte (sans transition), avec transition thermodynamique de 1er ordre (ex. fusion) et 2ème ordre (ex. transition vitreuse).....	46
Figure 3.8 : Courbe DSC d'un polymère semi-cristallin. T_g : température de transition vitreuse, T_{cryst} : température de cristallisation, T_{melt} : température de fusion, ΔH_{cryst} : enthalpie de cristallisation, ΔH_{melt} : enthalpie de fusion, ΔH_{decomp} : chaleur de dégradation.....	46
Figure.3.9 : Principe de mesure par Calorimétrie différentielle (DSC).....	47
Figure 3.10 : Principe du dispositif expérimental ATG.....	48
Fig. 4.1 Schéma général de synthèse des poly(liquides ioniques) dérivés d'imidazolium.....	52
Fig. 4.2 réaction de quaternisation.....	53
Fig. 4.3 Polymérisation de ([EtOHVIM ⁺][Cl ⁻])-co-Styrène.....	53
Fig.4.4. Spectre RMN ¹ H du poly([EtOHVIM ⁺][Cl ⁻])-co-Styrène dans D ₂ O.....	54
Fig.4.5. Spectre RMN ¹³ C du poly([EtOHVIM ⁺][Cl ⁻])-co-Styrène dans D ₂ O.....	55
Fig.4.6. Les spectres FTIR/ATR de poly chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium-co-styrène dans le domaine spectral 3500–600 cm ⁻¹	56
Fig4.7 Le spectre DSC de poly chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium-co-styrène.....	57

Fig.4.8 Variation de la permittivité (EPSIL1) en fonction de la température pour différentes fréquences poly([EtOHVIM ⁺][Cl ⁻])-co-styrène.....	58
Fig. 4.9. Variation de la permittivité (EPSIL2) en fonction de la température pour différentes fréquences poly([EtOHVIM ⁺][Cl ⁻])-co-styrène.....	59
Fig. 4.10. Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquence. poly([EtOHVIM ⁺][Cl ⁻])-co-styrène.....	59

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : ygt Effet nature IL lors de la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle	26
Tableau.4.1. Test de solubilité de [EtOHVIM ⁺][Cl ⁻].....	53
Tableau.4.2. Test de solubilité du poly ([EtOHVIM ⁺][Cl ⁻])-co-styrène.....	55
Tableau. 4.3 : Les bandes d'absorption IR.....	56
Tableau4.4. Les propriétés thermiques de poly ([EtOHVIM ⁺][Cl ⁻])-co-styrène. T _g = température de transition vitreuse, T _C =température de cristallisation, T _F = température de fusion.....	57

Liste des abréviations

- LI :** Liquide Ionique
PIL : Liquide Ionique Protique
K : kelvin
Cl : Chlore
H : Hydrogéné
Br : Brome
Al : Aluminium
Zn : Zenc
Cu : Cuivre
Fe : Fer
Na : Sodium
Co₂ : D'ioxyde carbone
MX_n : Acide de Lewis
PILs : Liquides Ioniques Polymérisés
SPEs : Polymères électrolytes solides
CRP : Polymérisations radicalaires contrôlées
FRP : La polymérisation radicalaire libre
NMRP : L'intermédiaire des nitroxides
CMRP : L'intermédiaire des cobalt
ATRP : Intermédiaire par transfert d'atome
RAFT : Intermédiaire par addition-fragmentation
ROMP : Métathèse par Ouverture de cycle
ATRP : Polymérisation radicalaire d'acrylates dans des liquides ioniques
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
IR : Spectroscopie infrarouge
ATG : Analyse Thermogravimétrique
ATR : La réflexion totale atténuée
DSC : La calorimétrie différentielle à balayage

Introduction Générale

Introduction générale:

Les liquides ioniques au cours des dernières années, les liquides ioniques (ILs) ont été d'un grand intérêt pour les domaines académiques et industriels, parce qu'ils ont été largement promus comme solvant vert. En effet, leurs propriétés uniques, telles que leur stabilité chimique, faible pression de vapeur saturée, sont ininflammables et bonne conductivité ionique font aussi idéales candidats dans une grande variété d'applications dans l'industrie chimique. Leurs domaines d'application concernaient plus récemment science des polymères. , ils ont été utilisés principalement comme médias de polymérisation dans plusieurs types de procédés de polymérisation pour préparer les polymères fonctionnels. [30]

Ces poly(liquide ionique)s sont des polymères à base de liquide ionique. Ils peuvent être des polycations (c'est-à-dire portant un cation dans leur squelette, et un contre-ion mobile). Ils peuvent être aussi des polyanions (une unité monomère anionique fixe et un contre-ion mobile). Des polyzwitterions, portant à la fois un anion et un cation dans leur structure, avec divers contre-ions, représentent une autre catégorie de PILs [31].

Ce travail de thèse propose d'élargir le potentiel et le champ d'applications des PILs à base d'unités imidazolium , il a consisté à synthétiser et à manipuler plus facilement et plus efficacement de nouveau PIL qui élaboré dans ce travail sous la forme de copolymère.

Dans le premier chapitre, un aperçu général est donné sur les liquides ioniques, leur historique, leur définition, leur propriété et leurs synthèses.

Le deuxième chapitre présent le poly (liquides ioniques), leur définition, leur propriétés leurs synthèses et leur application.

Le troisième chapitre qui expliquer les techniques d'analyses (Infrarouge, RMN, RAMAN, DSC, ATG).

Dans le quatrième chapitre, nous avons rassemblé les résultats de l'étude détaillée du comportement de poly (liquide ionique) synthétisés en utilisant les spectroscopies infrarouge, RMN et diélectrique, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

A la fin de ce travail, une conclusion générale représente les résultats les plus importants de ce mémoire est donnée.

Chapitre I :

Liquide ionique

Introduction

Les Liquides Ioniques (LI) sont connus sous différentes appellations : “room temperature molten salts”, “ionic fluids” ou encore “liquid organic salts”. [1]. Les liquides ioniques sont des sels organiques ayant des points de fusion inférieurs à 100°C. Ils possèdent une tension de vapeur très faible voire non mesurable. Ce caractère non volatil offre un avantage certain pour la séparation des produits par distillation et évite l'exposition aux vapeurs non contrôlées. Ils ont une stabilité thermique élevée et sont relativement peu coûteux et faciles à synthétiser. Ils offrent une forte solvation car c'est un milieu non coordonnant dans lequel un certain nombre de solutés organiques et inorganiques peuvent être dissous. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte. [2]

Dans ce chapitre bibliographique nous étudierons les liquides ioniques, leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications dans plusieurs domaines et leur synthèse.

1.1 Historique

Le premier liquide ionique (LI) démontré, fut le nitrate d'éthylammonium (en principe un liquide ionique protique ou PIL ayant un p.f. de 55°C), découvert par Gabriel et Weiner en 1888[3]. Les LI ne sont pas des matériaux très récents, le premier sel obéissant à la définition date déjà du 19^{ème} siècle. à la seconde moitié du XIX^{ème} siècle lorsque les chimistes ont noté qu'un liquide, appelé "red oil" apparaît souvent comme une phase distincte au cours des réactions de Friedel-Crafts. Par contre le Premier LI officiellement appelé liquide ionique à température ambiante (RTIL) fut le nitrate d'éthylammonium $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ (Walden, 1914) dont la température de fusion est de 12°C. [1,4], Malgré ces découvertes, il a fallu attendre jusqu'à 1948 pour avoir le premier brevet d'un liquide ionique basé sur un sel de chloroaluminate[3]. Les LI qui nous intéressent ici sont ceux à base du cation 1,3-dialkylimidazolium, et le premier de ces LI à avoir été synthétisé est le composé $[\text{Emim}]^+[\text{AlCl}_4]^-$, déjà étudié il y a presque 50 ans [5]. Dans les années 1960, Le groupe du Pr. John Yoke relançait sa recherche sur la formation du chlorure d'alkylammonium [3].

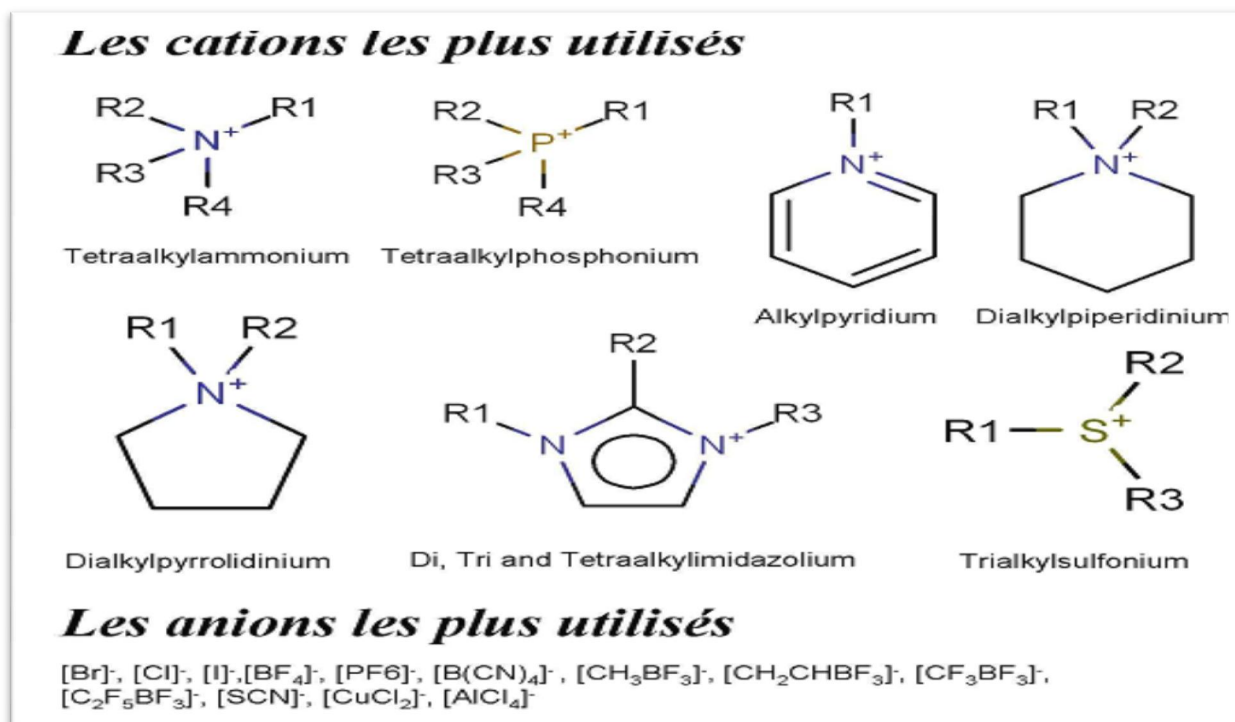


Figure 1.1: Exemples des cations et des anions constituant les liquides ioniques les plus utilisés dans la littérature.

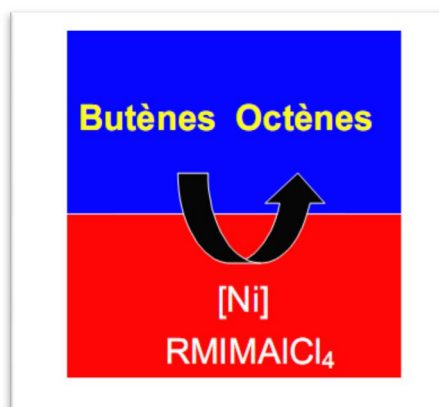
En 1963, suite à un défi technologique, une nouvelle ère dans la chimie commença. Ce fut celle des solvants non-aqueux à base de LI. A “ l’Air Force Academy” aux Etats Unis, pour abaisser la température de fusion du mélange LiCl/KCl utilisé dans les batteries, une grande recherche bibliographique concentrée tout d’abord sur le développement de systèmes à base de chlorures alcalins et de chlorure d’aluminium fut menée pour trouver le matériau capable de remplacer ce composé eutectique. Progressivement, des solutions furent proposées portant sur les mélanges d’AlCl₃ et de l’ion halogénure 1-éthylpyridinium brevetés. Plus tard, des composés à base de 1butylpyridinium chloride se sont révélés être meilleurs pour ce genre d’applications que les systèmes d’ion d’halogénure. Par la suite vers les années 1970, une recherche fut lancée sur un nouveau type de LI appelé les “clathrates liquides” qui fut breveté pour son utilité dans l’extraction du pétrole des schistes bitumineux et pour la liquéfaction du charbon. [1]. Dans les années 1980, une grande partie de la recherche dédiée à l’étude des RTIL fut centrée sur leurs propriétés électrochimiques afin de les utiliser comme des solvants alternatifs pour explorer les propriétés redox des diverses composés organiques, inorganiques et organométalliques [3]). Ce n’est qu’au début des années quatrevingts (1982), que les premiers exemples de LI, synthétisés à partir des cations de dialkylimidazoliums couplés à des chloroaluminates, ont été rapportés dans la littérature, par JS Wilkes et coll., en vue de leur utilisation comme catalyseurs et/ou solvants pour les acylations de type Friedel-Crafts. Cependant, ces sels d’haloginoaluminate et de chlorocuprate se sont révélés difficiles à manipuler en laboratoires en raison de leur réactivité non négligeable avec

l'eau, l'oxygène et beaucoup de groupes fonctionnels. Ils ne pouvaient donc pas encore être en mesure de se substituer aux solvants organiques classiques et offrir leurs potentialités étendues [6]. Au début des années 1990, les LI ont vu leurs applications grandir et couvrir des domaines d'applications plus larges, comme dans la synthèse organique, la catalyse, l'électrochimie, la solvataion [1] dans le domaine des sciences séparatives : l'extraction liquide – liquide, la chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide et l'électrophorèse capillaire [7].

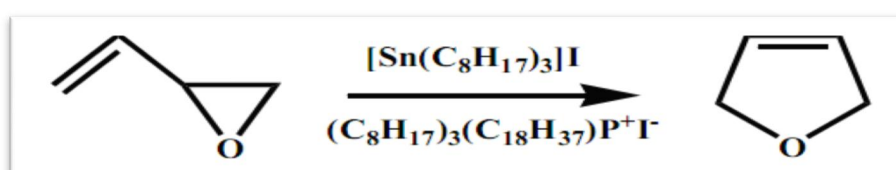
En 1992, Wilkes et al. ont publié la préparation du 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, liquide ionique correspondant à ces conditions [20]. C'est à partir de ces derniers travaux que l'intérêt porté aux LIs a pris son essor, tant du point de vue industriel que du point de vue fondamental. Très rapidement, de nombreux LIs dérivés d'un cation dialkylimidazolium ont été synthétisés en faisant varier la forme et la nature des substituants sur le cation imidazolium et la nature du contre-ion. Il existe de ce fait un très grand nombre de LIs issus de la famille des dialkylimidazolium, pour lesquels les propriétés physico-chimiques (température de fusion, conductivité, viscosité, densité, miscibilité à l'eau, etc.) peuvent être adaptées en fonction des objectifs recherchés. Une constante toutefois : la tension de vapeur reste extrêmement faible comparée à l'ensemble des solvants organiques. Il est alors apparu que l'intérêt de ces nouveaux solvants allait bien au-delà de la fabrication de batteries thermiques et qu'ils ouvraient de nouvelles voies dans le domaine de la synthèse organique et inorganique, de la catalyse, des méthodes de séparation, de l'électrometallurgie, des procédés métallurgiques et des matériaux [2].

Dans la dernière décennie, les nombreuses applications des LI ont été motivées par le besoin de solvants compatibles avec l'environnement et signalons que de nombreux industriels : BASF (Allemagne), GlaxoSmithKline (RU), Merck (Allemagne), SASOL (Afrique du Sud), Novartis (Allemagne), Strata Technology Ltd (RU), Arkema et l'IFP (France) développent actuellement des procédés exploitant cette technologie nouvelle. Actuellement seulement 3 procédés basés sur les LI sont exploités à notre connaissance. [8]

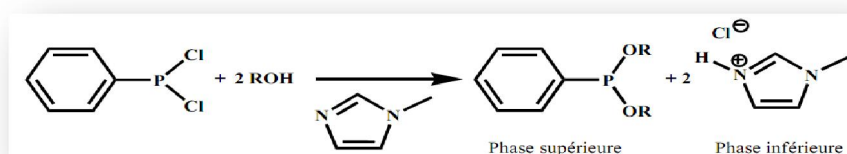
* Le procédé DifasoITM (1995, IFP-Axens) : La dimérisation des butènes dans les LI à base de chloroaluminates est réalisée avec de bonnes conversions (70% de conversions du butène) et des sélectivités (95% de sélectivité en octène) 5 fois supérieures au procédé existant. La transposition de cette réaction dans les LI permet le recyclage du catalyseur à base de nickel immobilisé dans la phase LI, la récupération aisée des produits en fin de réaction et la diminution des volumes réactionnels. [8]



* La synthèse du 2,5-dihydrofurane est conduite dans un iodure de phosphonium. (1995, Eastman Chem Co) Ce LI apolaire ainsi que l'acide de Lewis ont, dans ce cas, été choisis du fait de leur grande solubilité dans l'heptane permettant leur séparation en fin de réaction. [8]



* Le procédé BASILTM (2003, BASF) : Le remplacement de la triéthylamine par l'imidazole comme base dans la synthèse de phosphites a considérablement simplifié le procédé existant. En effet, le cation imidazolium ainsi formé pendant la réaction décante spontanément et permet un récupération plus aisée des produits de réaction. [8]



Le développement de ces procédés a considérablement encouragé l'utilisation des LI en démontrant leur intérêt comme solvants dans l'industrie et de nombreux LI sont actuellement commerciaux. [8]

1.2 Définition

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau). [2] Ils sont généralement constitués d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique [9]

Pour les cations, nous pouvons recenser cinq grandes familles issues de la chimie organique que nous pouvons séparer en deux catégories : les non-cycliques (phosphoniums, sulfoniums et ammoniums) et les cycliques (pyridiniums, imidazoliums et pyrrolidiums). Il est intéressant d'observer l'analogie dans les formules semi-développées des ammoniums et des pyrrolidiniums.

Cette analogie doit se traduire dans des similitudes dans leurs propriétés thermodynamiques. Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. [10 - 8]

Pour les anions, le choix est beaucoup plus grand, les plus fréquemment employés sont les halogénures (chlorure, iodure ou bromure), les dérivés alkylsulfates, le nitrate, le dicyanamide, le thiocyanate, le trifluorométhanesulfonate, le tosylate, l'hexafluorophosphate, le tétrafluoroborate ou encore le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide. A la vue de ces exemples d'ions pour la formation de liquides ioniques (Figure 1.2), le choix est vaste. Chacune des combinaisons possibles conduit à des utilisations diverses et variées. Cependant, il s'avère que le cation imidazolium est le plus présent dans la littérature. [10]

1.3 Propriétés des liquides ioniques

Des propriétés bien sélectives permettent de distinguer les LI des sels fondus ordinaires. Parmi les propriétés les plus importantes on peut citer les suivantes: [1]

1.3.1 Le point de fusion

Le paramètre essentiel [11] d'un liquide ionique est, par définition, son point de fusion. Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. La température de fusion est difficile à corrélérer avec la composition chimique. Les principaux facteurs qui influencent le point de fusion des liquides ioniques sont : la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals [12]

Les LI sont aussi connus pour être stables, ainsi que complètement non volatiles voire à pressions minimales et à hautes températures, jusqu'à celles de leur décomposition chimique (> 300°C), [13] mais quelques familles de LI présentent ainsi la possibilité d'une distillation autour de 300°C [13-14] donc la température de fusion des LI dépend de la nature du cation mais surtout de celle de l'anion. [15]

Il existe une grande incertitude sur la valeur de nombreux points de fusion de liquides ioniques tirée de la littérature, car certains liquides ioniques présentent la propriété d'être surfondus, c'est-à-dire, le point de fusion de certains liquides ioniques pouvait fortement varier selon qu'ils sont chauffés ou qu'ils sont refroidis. [7]

L'état surfondu est une caractéristique associée à de nombreux liquides ioniques à base de cations imidazolium. Comme un exemple, la littérature indique que les cations imidazolium combinés avec les anions NTf₂⁻ sont généralement liquides au dessus de -30° à 50°, mais ils deviennent très visqueux jusqu'à l'état vitreux sans que l'on puisse observer le point de fusion. Les résultats de certaines études indiquent une diminution notable du point de fusion des liquides ioniques lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituants du cation imidazolium. La longueur de la chaîne alkyle substituée sur les cations des liquides ioniques a une grande influence sur leur point de fusion. Il apparaît, en règle générale, une diminution de la valeur du point de fusion lorsque l'on augmente la chaîne alkyle du méthyle au butyle, puis un palier pour les chaînes butyle à hexyle, et

enfin une augmentation pour les chaînes alkyle supérieure à l'hexyle. Il est à noter que certaines conclusions peuvent être critiquées du fait de l'état surfondu de certains liquides ioniques. L'effet de l'anion sur le point de fusion est plus difficile à expliquer. Dans le cas des liquides ioniques à base de cations imidazolium combinés à des anions tels que le trifluorométhanesulfonate ou le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, les faibles valeurs de points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction de liaison hydrogène.[7]

1.3.2 La densité

C'est la propriété physique moins sensible aux variations de température. Par exemple, un changement de 5K de la température de 298 à 303 K résultats de seulement 0,3 % diminution de la densité pour un mol de 50,0 – 50,0 % [EMIM] ClAlCl₃. En plus, l'impact des impuretés semble être beaucoup moins dramatique que dans le cas de la viscosité. [16]

La plupart des liquides ioniques ont une densité supérieure à celle de l'eau, généralement comprise entre 1 et 1.6 g.cm⁻³. Dans le cas des liquides ioniques de type alkyimidazolium, la densité diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. L'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazolium provoque également une diminution de la densité. Pour un cation donné, la densité augmente avec l'augmentation de la masse molaire de l'anion [17]

1.3.3 La viscosité

Pour l'électrochimie, une propriété importante des LI est leur viscosité. En effet, ce paramètre à un rôle dans le transport de matière, dans la conductivité du milieu et donc dans la chute ohmique, la viscosité des LIs est fortement dépendante de la nature des deux ions. En particulier, on voit souvent dans la littérature que la viscosité sera d'autant plus faible que l'anion sera dissymétrique et mou (charge diffuse) [11] La viscosité des liquides ioniques est normalement plus élevée que celle de l'eau et diminue avec l'augmentation de la température. Les impuretés influentes sur la viscosité, par exemple, la présence d'eau diminue la viscosité des liquides ioniques alors que la présence de chlorures l'augmente. [13]

1.3.4 La conductivité

Les liquides ioniques présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de 10⁻¹.S.m⁻¹ [19] D'ailleurs, pour la majorité des liquides ioniques que nous avons utilisé, nous même avons aussi constaté des valeurs plutôt faibles comprises entre 1 et 4mS.cm⁻¹. seuls les LI contenant le cation emim⁺ sont un peu plus conducteurs ($\sigma \approx 8$ 4mS.cm⁻¹) [11]

1.4 Synthèse des liquides ioniques

Il existe plusieurs associations de cations et d'anions, nous avons restreint cette partie bibliographique à la préparation de LI dérivés d'imidazoliums. La synthèse des liquides ioniques est généralement réalisée en deux étapes : La première est une réaction de quaternarisation afin d'obtenir le cation souhaité, et la seconde, une réaction d'échange d'anions. Dans la plupart des cas,

il est possible d'obtenir commercialement, et à faible coup, l'anion souhaité sous forme d'halogénure. [20]

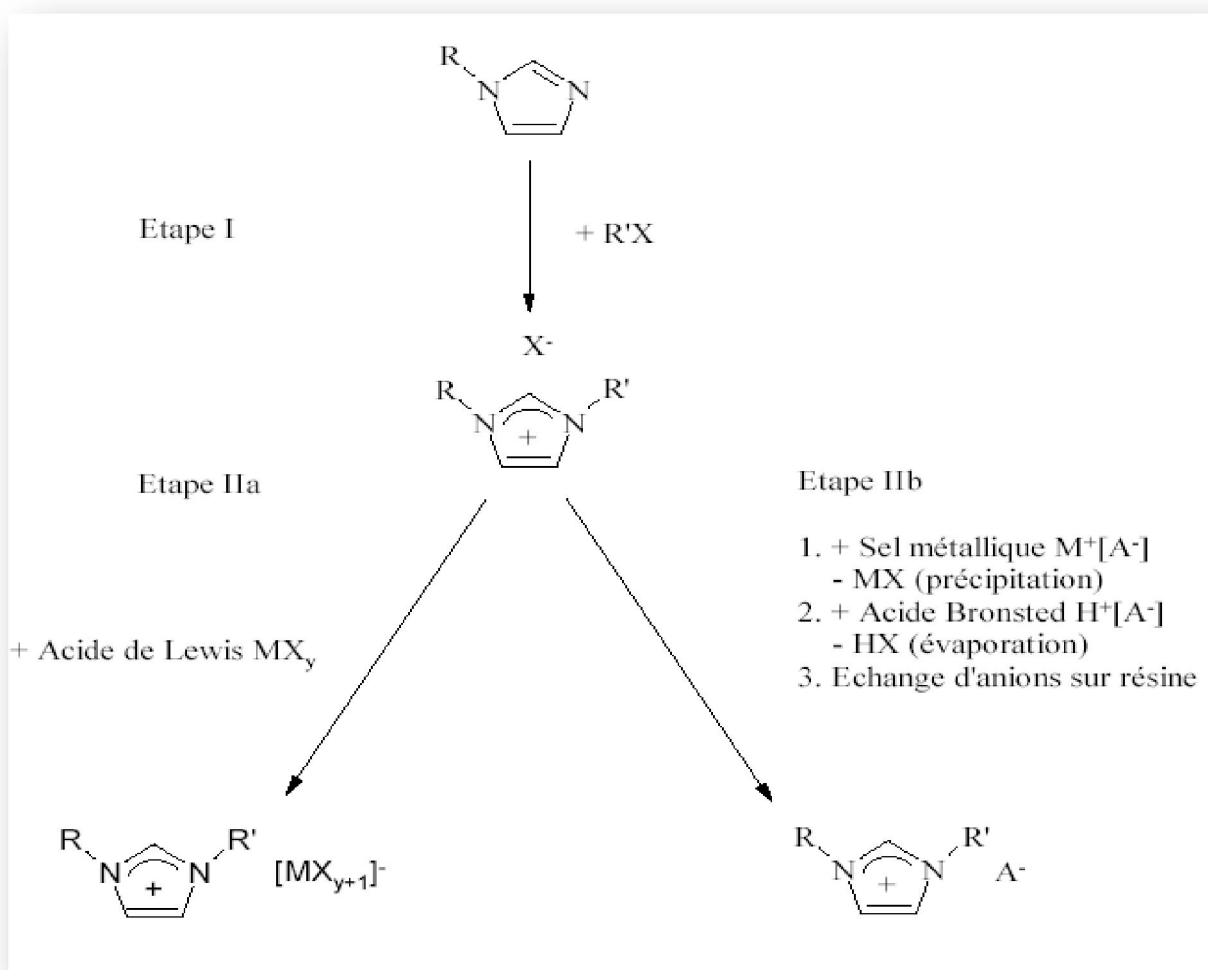


Figure 1.2 : Différentes voies de synthèse des sels 1,3-dialkylimidazolium [7]

1.4.1 Réaction de quaternisation

Les réactions de quaternisation sont extrêmement simples [17] où la préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane [20]

- **Protonation en milieu acide :** La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. [21]

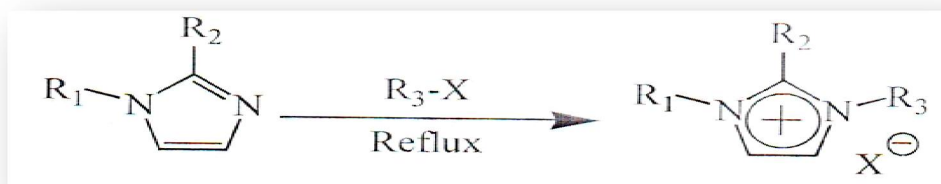


R1 et R2 = alkyl, H

X = Cl, NO₃, BF₄, PF₆

➤ Quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane

Les halogénures d'alkyles sont largement utilisés comme agents dans une réaction quaternisation, alkylants, puisqu'ils sont bon marché et facilement disponible [22] La réaction de quaternisation d'amine est également possible du fait de la présence d'un très bon groupe partant et peut être réalisée à température ambiante. Ces réactions peuvent être effectuées sans solvant mais dans tous les cas, cette étape est réalisée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique voir hydrolysable des réactifs et des produits. [20]



R1, R2 et R3 = alkyl

X = Cl, Br, I, OTf ou OTs

1.4.2 Réactions d'échange d'anions

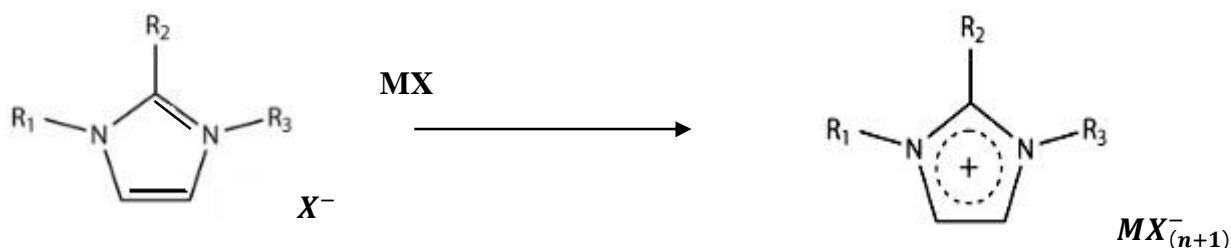
Les réactions d'échange d'anions des liquides ioniques peuvent être divisées en deux voies de synthèse distinctes : le traitement direct des sels d'halogénures par les acides de Lewis, et la formation d'anion par métathèse anionique. Ces deux approches seront traitées séparément car elles nécessitent des méthodes expérimentales différentes. [7]

1.4.2.1 liquides ioniques à base d'acide de Lewis

La formation de liquides ioniques par la réaction d'un halogénure sels avec les acides de Lewis (plus particulièrement AlCl₃) a dominé les premières années de ce domaine de la chimie. La grande percée est venue en 1951 avec le rapport de Hurley et Weir la formation d'un sel qui est liquide à température ambiante basées sur la combinaison de 1-butylpyridinium avec AlCl₃ dans les relatives molaires proportions 1:2 (X = 0,66). [23]

Traitement d'un sel d'halogénure quaternaire Q⁺ X⁻ avec un MX_n acide de Lewis conduit à la formation d'un sel avec la composition Q⁺ MX_{n+1}⁻. [24]

- Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique. [25]



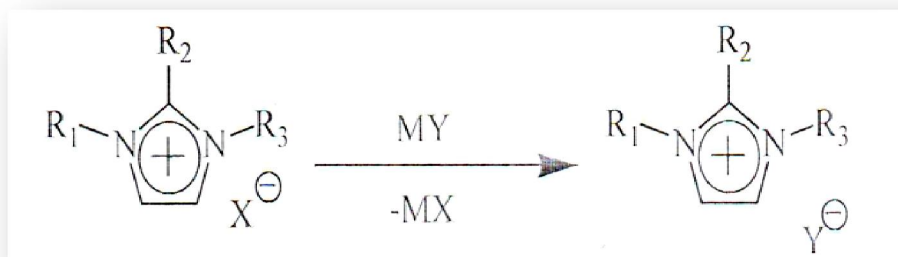
R_1, R_2 et R_3 = alkyl

$X = Cl, Br, I$

$M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn$

1.4.2.2 métathèses d'anions

- Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sel inorganiques : [26]



R_1, R_2 et R_3 = alkyl

$X = Cl, Br, I$

$MY = LiNTf_2, NaOTf, NaPF_6, NaBF_4$

Cette réaction conduit aux LIs avec de hauts rendements et une très bonne pureté. L'inconvénient de cette technique est lié à l'échange incomplet des halogénures qui peut conduire à la contamination du LI. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage du LI [27]

1.5 Purification des LI

La purification des LI est l'étape la plus importante après toute synthèse et probablement avant toute utilisation; des petites traces d'impuretés peuvent parfois affecter gravement les propriétés physico-chimiques des LI [1]. La purification par distillation n'est pas envisageable excepte dans des conditions sévères parce que les LI sont très peu volatils [29] et par

chromatographie, est également délicate dans la mesure où les LI ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires [28].

Pour résumer les points les plus importants pour la synthèse des liquides ioniques purs et incolores, de qu'il est recommandé :

- * purifier toutes les matières premières avant utilisation
- * exclure l'oxygène et l'humidité les réactions en travaillant dans une atmosphère inerte sèche pour éviter le noircissement des liquides ioniques
- * garder les températures de réaction aussi basse que possible, comme une surchauffe entraîne souvent une décoloration des produits
- * utilisation Schlenk techniques ou travail dans une boîte à gants, comme les sels de chlorure et bromure sont fortement hygroscopiques et le chloroaluminate fond sont hautement sensible de l'humidité [24]

Conclusion

Les liquides ioniques sont donc des composés présentant des propriétés physico chimiques originales par rapport aux autres molécules classiquement rencontrées en chimie. Il est parfois possible d'utiliser ces propriétés d'une manière inventive ce qui conduit en général à des solutions élégantes à des problèmes de procédés. La communauté industrielle s'intéresse depuis maintenant une dizaine d'années à ces composés et plusieurs procédés sont désormais en production ou au stade du pilote avec des résultats qui dépassent souvent les attentes. Mais contrairement aux attentes, très peu de ces procédés utilisent les liquides ioniques comme simples solvants. En effet, en plus de leur fonction de matrice liquide, c'est la plupart du temps une autre de leurs propriétés particulières qui en font le liquide de choix pour un procédé donné. Enfin, la popularisation de l'utilisation de ces composés est intimement liée à des impératifs économiques, et les liquides ioniques sont pour l'instant des composés coûteux. Malgré tout, il est possible de trouver des liquides ioniques à environ 100€ le kilogramme, ce qui reste cher pour un simple solvant même recyclable, mais devient largement abordable s'il apporte autre chose dans le procédé

Références bibliographiques

- [1] Bachir Aoun. Liquides ioniques : structure et dynamique.. Autre [cond-mat.other]. Université d'Orléans, 2010. Français. <NNT: 2010ORLE2064>. <tel-00608063> . <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00608063> Submitted on 12 Jul 2011 ,p19. p24-25-26-29 ;
- [2] Etude thermodynamique des Liquides Ioniques : Applications à la protection de l'Environnement-le 17 septembre 2010-Présentée par Anne-Laure REVELLI-p13-14 ;
- [3] Université de Montréal -Évaluation de nouveaux électrolytes à base de liquides ioniques protiques en supercapacités asymétriques de type MnO₂/carbone par Carlos Alberto Castro Ruiz ; Décembre, 2012(p26) ;
- [4] An introduction to ionic liquid-Michael freemantale 2010- P :12
- [5] Subramanian, V., Zhu, H., Vajtai, R., Ajayan, P.M., and Wei, B., Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO₂ Nanostructures. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. 109(43): p. 20207-20214;
- [6] Technique instrumentale ;SPECTRA ANALYSE -Université de Rouen – Département de chimie –Syrie –Liquides ioniques et sciences analytiques n° 268 • Juin - Juillet 2009 p (34-35) ;
- [7] Yannis Francois. Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2006. English. <pastel-00002160> -2007- p(17-18-21-29);
- [8] THESE présentée devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1 présentée et soutenue publiquement le 12 octobre 2007 par Thibaut Gutel Ingénieur escom les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de reaction catalytique (p :17-18-19-20) ;
- [9] Qu'attendre des liquides ioniques en chimie organique ?Why ionic liquids for organic chemistry? Jean-Christophe Plaquevent-p11
- [10] Johan Jacquemin. Etude thermodynamique de liquides ioniques non aqueux. Chimie analytique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006. Français. <NNT: 2006CLF21659>. <tel00693921> HAL Id: tel-00693921 <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00693921> Submitted on 3 May 2012-p24-26 ;
- [11] Eléctrosynthèse organique en milieu liquide ionique-clément COMMINGES-7 Octobre 2007-Université Paris XII-P13-17-29 ;
- [12] M. Castagnola, D.V. Rossetti, M. Corda, M. Pelligrini, F. Misiti, A. Olianas, B. Giardina, I. Messina, Electrophoresis 19 (10) (1998) 1728.
- [13] C.A.Angell,N.Byrne,J-P.Belieres,Accounts of Chemical Research,2007,40,1228 1236.
- [14] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren; Nature 439, pp 831 - 834 (2006).

- [15] L. P. N. Rebelo, J. N. Canongia-lobes, J. M. S. Esperanc,a, and E. Filipe; *J. Phys. Chem. B* 109, pp 6040 - 6043 (2005);
- [16] Hunt, P. A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4844-4853;
- [17] *Ionic Liquids in Synthesis*-Edited by Peter Wasserscheid and Tom Welton-p57-165 ;
- [18] A. Messadi, Thèse de doctorat: Coordination du Cu(II) et Ni(II) avec un ligand polydenté azoté et Synthèse de liquides ioniques dérivés de la bétaine : Application à l'extraction liquide-liquide de métaux, 2013, Université de Reims champagne-ardenne, France ;
- [19] R. Hagiwara, Y. Ito, *Journal of Fluorine Chemistry* 2000, 105, 221 ;
- [20] Synthèse d'un liquide ionique ascorbate & Application dans l'extraction de La(III) - Présenté par Melle BENMANSOUR Yasmine- 06/06/2016-universite aboubekr belkaid- tlemcen
- [21] Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071-2083 ;
- [22] Kärkkäinen, Johanna, Preparation and characterization of some ionic liquids and their use in the dimerization reaction of 2-methylpropene Faculty of Science, Department of Chemistry, University of Oulu, P.O.Box 3000, FI-90014-University of Oulu, Finland *Acta Univ. Oul. A* 480, 2007-Oulu, Finland;
- [23] F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.*, 1951, 98, 203;
- [24] Synthèse de liquides ioniques Tom Beyersdorff, Thomas J. S. Schubert, Urs Welz-Biermann, Will Pitner, Andrew P. Abbott, Katy J. McKenzie, et Karl S. Ryder ;
- [25] Abbott, A. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 435-440.
- [26] Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071-2083
- [27] Synthèse d'un liquide ionique sulfonate & Application dans l'extraction de La(III) Présenté par Melle BOUHASSOUN Wassila 06/06/2016- universite aboubekr belkaid- tlemcen ;
- [28] P. Stepnowski, J. Nichthäuser, W. Mroziak, B. Buszewski, Usefulness of pi...pi aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations, *Anal. Bioanal. Chem.*, 385, (2006), 1483-1491;
- [29] A. J. Walker and N. C. Bruce; *Chemical Communications* Cofactordependent enzyme catalysis in functionalized ionic solvents pp 2570 (2004).
- [30] C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* (2005); 18:275–297 [31] D. Mecerreyes, « Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes », *Progress in Polymer Science*, vol. 36, no 12, p. 1629–1648, 2011

Chapitre II :

Poly (liquide ionique)

Introduction

Ce thème scientifique était centré sur la synthèse et la modification chimique de polymères, les liquides ioniques (ILs) participant à ce processus comme des solvants, des catalyseurs ou des précurseurs. L'utilisation rationnelle d'ILs dans ces applications a demandé un important travail de synthèse de nouveaux ILs portant des fonctions chimiques réactives ou à propriétés catalytiques.

Ces ILs sont intéressants pour les polymérisations radicalaires, classiques ou contrôlées, et les polymérisations par ouverture de cycle. La création de liquides ioniques polymérisés (PILs) par polymérisation de monomères LI a été beaucoup abordée. Ces nouveaux poly(liquides ioniques), qui rassemblent les propriétés des polymères (mécanique, capacité à former des films,...) et celles des LIs (conductivité, réactivité...) au même temps, possèdent une structure fortement et facilement modulable par simple échange d'anions/cations. Actuellement, Les poly liquides ioniques offrent une nouvelle voie pour relever le challenge récurrent qui est en science des matériaux de concevoir et de créer de nouveaux polymères présentant des améliorations de leurs propriétés physiques et des combinaisons de comportements (polymères multifonctionnels).[1]

2.1 Définition

Les liquides ioniques polymérisés (PILs, poly (ionic liquids)) qu'ils sont connus sous le nom de poly(liquides ioniques), ce sont une catégorie de polymères contenant des ions d'ILs comme unité de répétition, nommés monomère. Dans le cas illustré ci-dessous, le monomère est un IL; l'iodure de 3-méthyl-1-vinyl-1H-imidazolium (figure 1.4a) est liquide en dessous de 100°C et on peut l'utiliser comme monomère pour la synthèse d'un PIL (figure 1.4b).[2]

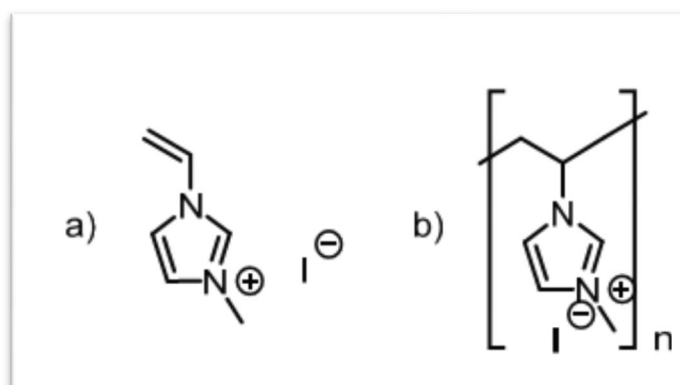


Figure 2.1 : Monomère de liquide ionique (a) et polymère de liquide ionique (b).

2.2 La préparation de poly (liquide ionique)

Les PILs peuvent être préparés de plusieurs façons différentes. Ces voies synthétiques sont séparées d'abord en deux grandes catégories, la première est la modification chimique d'un polymère existant, le deuxième est la polymérisation directe d'un monomère de liquide ionique [3]

Ces catégories sont également subdivisées en plusieurs classes, tout dépendamment de la méthode de polymérisation empruntée. Dans le second cas, la méthode de polymérisation la plus fréquente demeure la polymérisation radicalaire linéaire, nécessitant un initiateur radicalaire thermique [4] par exemple le 1,1'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN), ou un photo-initiateur, activé par la lumière ultraviolette (UV) [5] tel le 2',2'-diméthoxy-2'phenylacétophenone. Une fois enclenchée par un initiateur, la polymérisation se propage en chaîne jusqu'à ce que le radical résultant réagisse avec une autre espèce radicalaire, induisant la fin de la propagation [6].

Cependant, d'autres techniques pour former des PILs ont été rapportées dans la littérature, telle la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP, atomtransfer radical polymerization)[6] polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT, reversible addition-fragmentation chain-transferpolymerization) [7] ou la polymérisation par ouverture de cycle [8]. Les différentes architectures communes de PILs sont présentées à la figure 1.5 : linéaires sous forme d'homopolymères (a) et copolymères (b), réticulés (c), ou hyperbranchés sous forme dendrimérique (d) [9]

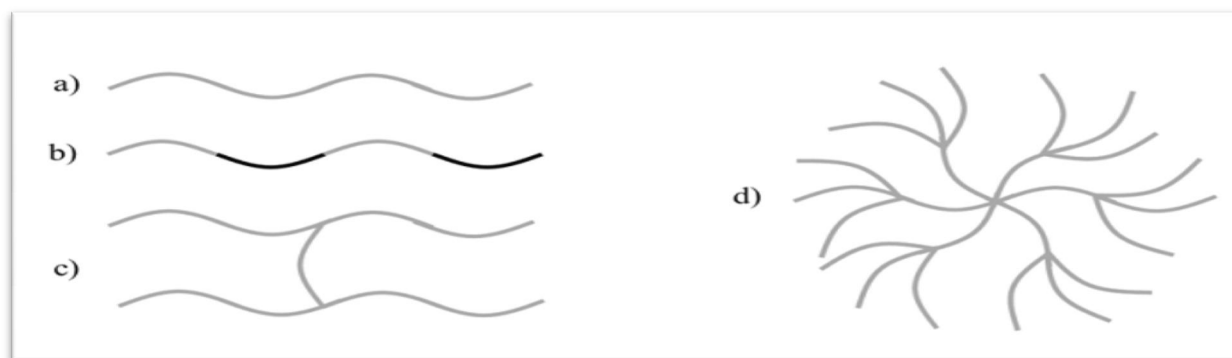


Figure 2.2 : Architectures de PILs schématisés.

2.3 Propriétés

Les propriétés de ces polymères ne varient pas uniquement avec la nature du monomère. En effet, plusieurs facteurs peuvent les altérer de façon notable comme la méthode de polymérisation, l'espace entre les monomères, la nature de ce groupement espaceur, la pureté, la teneur en eau et la température. Ceci étant dit, depuis la découverte des PILs, l'une de leurs propriétés a particulièrement retenu l'attention. Le professeur Ohno et son groupe, de l'Université d'agriculture et de technologie de Tokyo, ce sont grandement intéressés aux capacités conductrices de ces polymères, un thème en expansion depuis la fin des années 1990. Bien que plus élevée sous forme monomérique, la conductivité des polymères peut s'en approcher lorsque mélangé avec d'autres espèces ioniques, une première chez les polymères de tout genre [2].

2.4 Classification

Cette classification initiale des PILs a été proposée par Ohno et al. sur la base de la localisation de l'espèce chargée (figure 2.3) [10]. Shaplov et al. ont plus récemment présenté une classification des PILs plus identifiée basée sur différents paramètres structuraux telles que la nature du contre-ion, la microstructure du polymère et la localisation des centres ioniques. [11] Les PILs les plus couramment étudiés sont constitués d'un squelette polycationique associé à un contre-anion. A l'inverse, les PILs à squelette polyanionique associés à un contre-cation sont beaucoup moins répandus du fait de leur synthèse plus compliquée. Notons qu'il existe aussi des PILs zwitterioniques (les cations et les anions sont tous les deux attachés de manière covalente à la chaîne principale) dont la conductivité ionique est moindre du fait de la mobilité réduite des porteurs de charge. Ces PILs zwitterioniques sont tout de même utilisés pour des applications spécifiques tels que les substitués de membranes biologiques, les agents lubrifiants, les surfaces anti-bioencrassement, et les rhéo fluidifiants, [12]

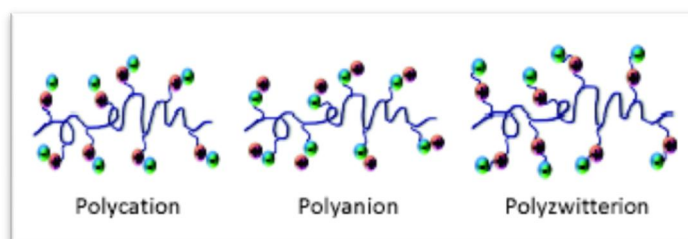


figure 2.3: Classification générale des poly(liquides ioniques) (PILs). [12]

Par contre aux polymères électrolytes solides (SPEs) qui sont par exemple constitués d'un mélange de poly(oxyde d'éthylène) et d'un ou plusieurs sels ioniques, les PILs cationiques et anioniques sont des matériaux intrinsèquement conducteurs ioniques grâce à la mobilité du contre-ion libre et à celle (moindre) des segments de la chaîne polymère. [12]

2.5 Synthèse et structure de PILs

2.5.1 Synthèse et structure de PILs cationiques

En générale, Les exemples les plus courants de PILs cationiques sont basés sur des cations de type mono-, di-, tri- ou tétra-alkyl d'ammonium, de pyridinium, d'imidazolium, de pyrrolidinium ou de phosphonium (figure 2.4). Les PILs cationiques à base de cations di ou tri-alkyl de piperidinium, de guanidinium, de thiazolium, ou de 1,2,4-triazolium, s'avèrent plus récents ou moins étudiés parmi la littérature abondante concernant les PILs. [12]

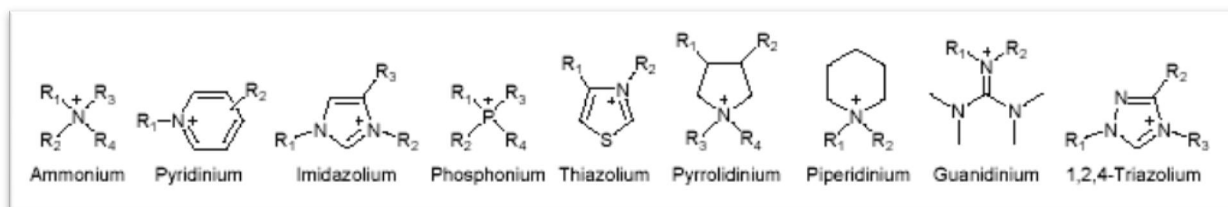


Figure 2.4: Structures générales des cations utilisés dans la formation de PILs cationiques. [12]

Les PILs cationiques peuvent être élaborés selon trois voies principales de synthèse :

La polymérisation directe d'ILMs dont la variété a été largement développée en dérivant des monomères courants (acrylates, méthacrylates, styréniques, hétérocycles N-vinylés) avec par exemple des groupements imidazolium, c'est la méthode la plus courante. On notera que la purification compliquée des ILMs les rend inappropriés pour les polymérisations anioniques ou cationiques qui sont très sensibles aux impuretés, la polymérisation radicalaire étant alors mieux adaptée. Les conditions de polymérisation étant fortement influencées par la nature des ILMs, il est difficile de comparer des séries de PILs de nature chimique différente, tout en maintenant les paramètres structuraux identiques (M_n et \bar{D} notamment). Pour cela, il faut plutôt passer par un PIL précurseur commun puis effectuer un échange anionique post polymérisation [12].

La deuxième voie de synthèse est basée sur une modification chimique post polymérisation qui consiste tout d'abord à obtenir un (co)polymère neutre, puis à le modifier avec des espèces chargées par le biais de réactions de N-alkylation ou de légations avec des ILs fonctionnels, et finalement de réaliser un échange de contre-ions par une réaction de métathèse ionique. Cette méthode offre l'avantage de pouvoir partir d'une architecture macromoléculaire neutre dont les caractéristiques (M_n et \bar{D}) sont plus facilement accessibles. La purification des polymères peut être relativement difficile si les réactions de modification chimique utilisées ne sont pas quantitatives, mais reste tout de même bien plus aisée que la purification des ILs [12].

Enfin, la copolymérisation par étapes d'un monomère di-fonctionnel neutre quaternisable et d'un monomère di-fonctionnel alkylant est notamment utilisée pour la synthèse des ionènes. Toutes ces stratégies sont basées soit sur un mécanisme de polymérisation en chaîne soit sur un mécanisme de polymérisation par étapes suivi d'une éventuelle réaction d'échange ionique. Une grande variété de PILs, e.g. poly(méth)acrylates, poly(méth)acrylamides, polystyréniques ou poly-N-vinyles a été développée en utilisant des stratégies de synthèse basées sur la polymérisation radicalaire libre (FRP) et diverses techniques de polymérisations radicalaires contrôlées (CRP), i.e. par l'intermédiaire des nitroxides (NMRP) ou du cobalt (CMRP), par transfert d'atome (ATRP), via un processus de transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) ou enfin par métathèse par ouverture de cycle (ROMP). En parallèle, des PILs de types polyesters, polyamides, polyimides ou encore différentes classes de ionènes ont été obtenus par polymérisation par étapes. Bien que souvent cantonnées à des classes de polymères bien spécifiques, ces approches de

synthèse ont permis d'accéder à un réel travail de conception macromoléculaire s'appuyant sur un contrôle des PILs au niveau de l'architecture et de la microstructure [12].

Bien que les PILs à base ammonium et pyridinium aient été les premiers étudiés, les PILs contenant un cation imidazolium sont actuellement les plus répandus, et ce dans un nombre important d'applications. Cet engouement récent s'explique par leur aptitude à fournir des matériaux non-cristallins avec des valeurs de Tg généralement plus faibles que leurs homologues à base ammonium ou pyridinium. Cependant, peu d'études se sont intéressées à la comparaison des propriétés de ces matériaux basée sur la seule variation de la structure chimique du cation. Ceci peut être expliqué par la spécificité de chaque méthode de préparation qui ne permet pas d'obtenir des matériaux avec des cations différents et des paramètres structuraux identiques (e.g. classe, nombre et nature des substituants ainsi que Mn et Đ). Certains articles se distinguent par une étude étendue des relations structure-propriétés. Par exemple, dans une série de PILs à squelette acrylate et un espaceur n-hexyle, Ohno et al. ont mis en évidence une conductivité ionique (σ_{DC}) plus importante pour les PILs cationiques à base imidazolium par rapport à leurs analogues structuraux comportant des cations pyrrolidinium ou piperidinium. Ce sont en revanche les PILs comportant un cation piperidinium qui sont plus stables électrochimiquement. D'autre part, Marrucho et al. ont étudié les propriétés de sorption du CO₂ par des PILs ayant un contre-anion identique mais des paramètres structuraux variés (i.e. type de chaîne polymère, position de l'entité cationique et structure des groupes pendants). [12]

Le classement suivant, avec des sorptions croissantes du CO₂ dans les PILs a été proposé: imidazolium < phosphonium < pyridinium < ammonium. L'étude de nombreux travaux de la littérature permet de définir plusieurs assertions se vérifiant par la plupart des exemples:

- Les ammoniums cycliques présentent une stabilité (électro)chimique accrue les plaçant comme choix de prédilection pour les applications électrochimiques telles que les piles à combustible ;
- Les imidazoliums apportent généralement aux PILs des Tg plus basses que pour les autres cations. Cependant, l'acidité du proton en C-2 limite leurs propriétés thermiques et (électro)chimiques mais permet néanmoins d'en faire des dérivés carbènes, ce qui a un intérêt dans le domaine de la catalyse ou la ligandation d'espèces métalliques. Par ailleurs, la large disponibilité commerciale du précurseur imidazole substitué a facilité l'expansion de la synthèse des ILMs et PILs à base imidazolium ;
- Enfin, les PILs à base phosphonium sont considérés comme permettant d'obtenir des matériaux ayant des stabilités thermiques et (électro)chimiques supérieures à celles des PILs contenant d'autres types de cations. Néanmoins, l'accessibilité limitée aux intermédiaires phosphorés (de synthèse ou commerciaux) explique la variété structurale plus pauvre des PILs correspondants [12].

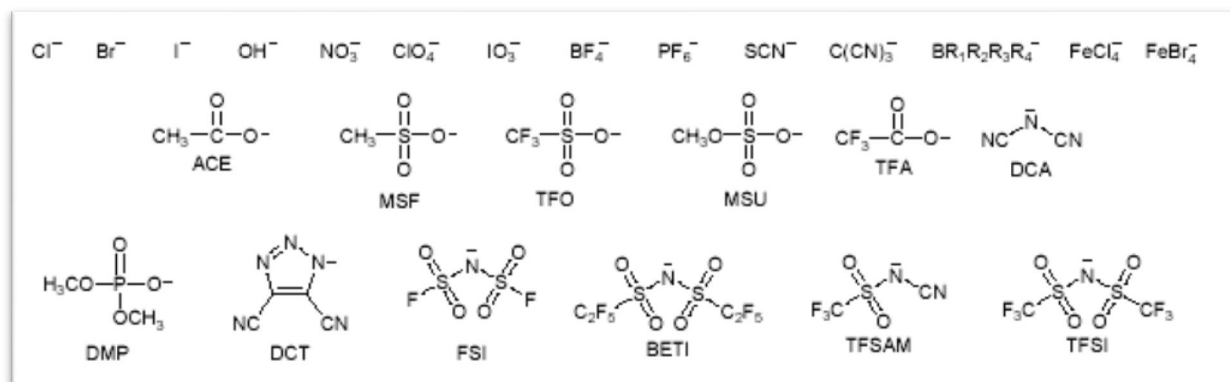


Figure 2.5: Structures chimiques des contre-anions utilisés dans la formation de PILs cationiques

Les PILs cationiques sont fréquemment associés à des contre-anions halogénés tels que Cl^- , Br^- ou I^- (figure 2.5). Cela s'explique principalement par le fait que la réaction de N-alkylation de monomères ou de polymères précurseurs neutres (e.g. amines, pyridines, imidazoles, amines cycliques ou aromatiques) est aisément mise en œuvre à l'aide d'une large gamme de produits halogénés commerciaux. Cependant, en plus d'un caractère souvent hydrophile, les PILs à contre-anions halogénés présentent des stabilités thermiques et conductivité ioniques relativement limitées. Même si l'approche s'appuyant sur la N-alkylation de précurseurs polymères à partir d'autres agents alkylants (e.g. phosphonates, sulfonates, triflates, sultones, lactones ou alkyl-sulfonimides...) est envisageable, une approche plus courante pour la modification de la structure chimique du contre-anion réside en la mise en place d'une réaction de métathèse ionique post-N-alkylation qui tire profit d'une grande diversité de sels organiques et inorganiques. Cette dernière approche est la voie traditionnelle pour l'introduction de divers contre-anions: hydroxide (OH^-), nitrate (NO_3^-), perchlorate (ClO_4^-), periodate (IO_3^-), tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluorophosphate (PF_6^-), thiocyanate (SCN^-), tricyanométhanide ($\text{C}(\text{CN})_3^-$), tétraalkylborate ($\text{BR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^-$), tétrachloro ou tétrabromoferrate (FeCl_4^- , FeBr_4^-), acétate (ACE, CH_3COO^-), trifluoroacétate (TFA, CF_3COO^-), méthylsulfonate (MSF, CH_3SO_3^-), trifluorométhylsulfonate (TFO, CF_3SO_3^-), méthylsulfate (MSU, $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$), dicyanamide (DCA, $\text{N}(\text{CN})_2^-$), diméthylphosphate (DMP, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}_2^-$), dicyanotriazolate (DCT) ou encore des anions de type sulfonimide fluorés tels que le bis(fluorosulfonyl)imide ($(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$) (FSI), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imide ($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) (BETI), le 2,2,2-trifluorométhylsulfonylN-cyanoamide ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CN})\text{N}^-$) (TFSAM) ou le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) (TFSI). Bien que certains anions soient intrinsèquement hydrophiles ou hydrophobes, c'est généralement la balance hydrophile /hydrophobe s'établissant entre la structure du polycation et celle du contre-anion qui dicte les paramètres de solubilité finaux du PIL correspondant [12]

2.5.2 Synthèse et structure de PILs anioniques

Les PILs anioniques s'avèrent largement moins étudiés en raison de la difficulté des synthèses multi-étapes pour l'obtention d'ILMs anioniques. Ceci explique donc la variété structurale plus limitée de ce type de polymères conducteurs ioniques solides (figure 2.6).[14]

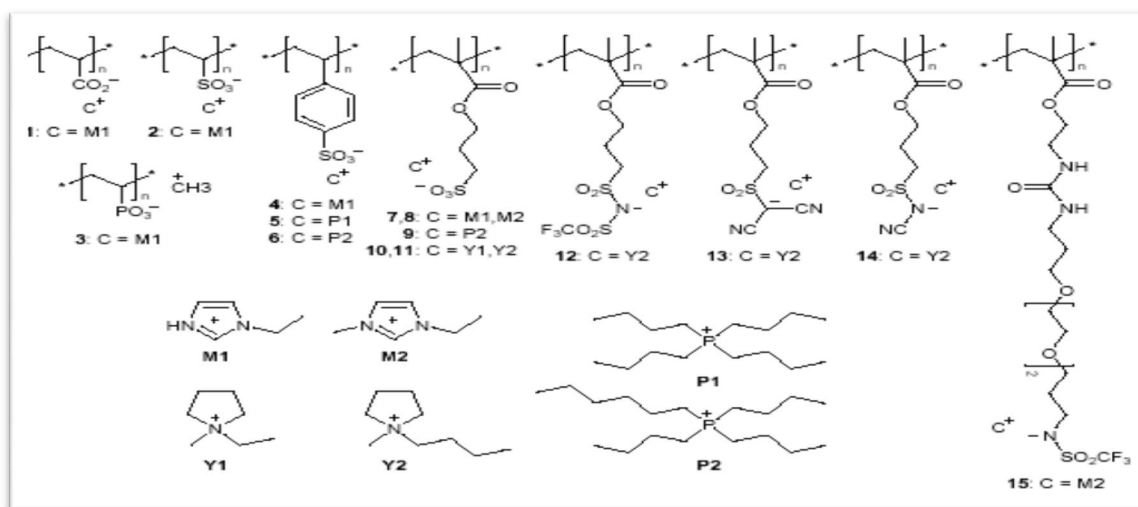


Figure 2.6: Structures chimiques des PILs anioniques.

Les PILs anioniques peuvent présenter un groupement carboxylate, phosphonate ou sulfonate ou encore quand ils sont à base méthacrylate un anion asymétrique et hautement délocalisé tel que le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ou les répliques de tricyanométhanide et dicyanamide. Les contre-cations sont utilisés typiquement des imidazoliums, pyrrolidinium ou phosphonium. Ces PILs anioniques sont presque essentiellement à l'origine des travaux démontrant ou tirant partie du caractère stimuable des PILs (par changement de solubilité stimulé par la température, la force ionique ou la concentration)..[14]

Les PILs anioniques 1-4 et 7, obtenus par FRP des ILMs issus de la réaction entre l'acide acrylique, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide 4-styrènesulfonique ou encore le 3-sulfopropyl méthacrylate avec le 1-éthylimidazole, ont été initialement développés par Ohno et al. en 2004 afin d'étudier les relations structure propriétés liant la T_g , la σ_{DC} et les structures chimiques du cation et du polyanion.[14] La même équipe a ensuite démontré en 2012, la nature thermo-responsive des PILs anioniques 5, 6 et 9 ayant un squelette poly(acide 4-styrènesulfonique) ou poly(3-sulfopropyl méthacrylate) avec un contre-cation phosphonium, qui possèdent une transition de phase de type LCST (i.e. température critique inférieure de solubilité) dans l'eau[14-15] Enfin, une review récente résume les travaux concernant ce type de structures et les relations existant entre l'architecture de ces PILs anioniques et leur température critique de transition de phase ainsi que l'application de leur comportement thermostimulable pour les domaines de la séparation, de la détection et de la désalinisation.[16] Yuan et al. ont quasi-simultanément montré le comportement multi responsif (i.e. solubilité dépendant de la température, de la concentration et de

la force ionique) du PIL anionique 5 qui a permis de stabiliser ou précipiter (selon la température) des dispersions aqueuses de feuillets de graphène [17]

En 2009, Vidal et al. ont développé la synthèse du PIL anionique 15 par FRP d'un ILM de type méthacrylate portant un groupement anionique pendant sulfonamidefluoré et un contre-cation de type imidazolium[18] Enfin, Shaplov et al. ont étudié les propriétés physiques d'une série de PILs anioniques combinant des polyméthacrylates possédant un anion de type sulfonate avec un contre-cation imidazolium ou pyrrolidinium ainsi qu'une série de polyméthacrylates portant un anion bis(trifluorométhylsulfonyle)imide, tricyanométhanide ou dicyanamide avec un contre-cation pyrrolidinium. Il est important de noter que l'ensemble de ces PILs anioniques a été obtenu par polymérisation en chaîne d'ILMs anioniques. Ils présentent des valeurs de T_g variant entre 11 et 63°C et des conductivités ioniques σ_{DC} d 2×10^{-7} S.cm⁻¹ (à 25 °C et dans des conditions anhydres). Bien qu'inférieures aux PILs cationiques (σ_{DC} d 5×10^{-5} S.cm⁻¹), ces propriétés conviennent pour diverses applications en stockage électrochimique requérant une mobilité accrue des contre-cations[12]

2.6 Microstructure et applications des PILs

2.6.1 Microstructure des PILs

En plus des PILs homopolymères et de manière similaire aux autres types de polymères, une large gamme de PILs de microstructure et de composition variées a été progressivement développée en appliquant les concepts classiques de la chimie des polymères au domaine des PILs. Ainsi différentes structures telles que les (co)polymères linéaires, greffés, (hyper)branchés, les réseaux chimiques ou physiques, les dendrimères ou les colloïdes... à base PIL ont été décrites dans la littérature (figure 2.7). [12]

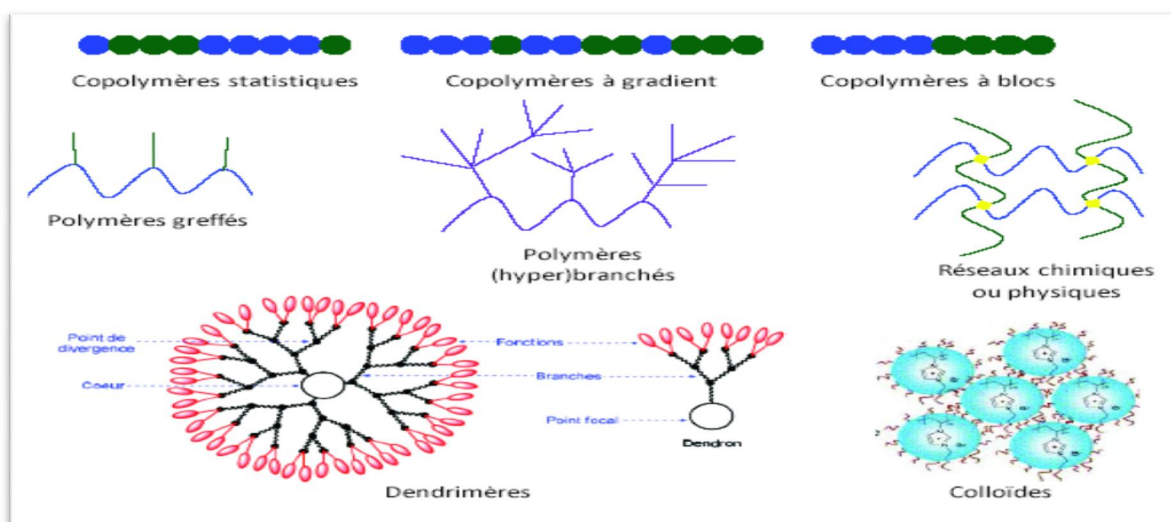


Figure 2.7: Possibilités de variation microstructurale des PILs.

Cette partie n'a pas pour but d'être exhaustive mais plutôt de donner une idée générale de l'étendue actuelle de l'ingénierie macromoléculaire appliquée à la synthèse de PILs. Il existe un certain nombre de revues qui regroupent et expliquent en détails certaines de ces architectures [12]

2.6.2 Applications des poly (liquides ioniques)

On retrouve les PILs dans de très nombreux domaines d'applications tels que ceux mentionnés sur la (Figure 2.8). Compte tenu de l'ampleur de la tâche, cette partie n'a pas pour but d'être exhaustive mais uniquement de donner une idée générale de l'étendue actuelle des applications possibles des PILs..[12]

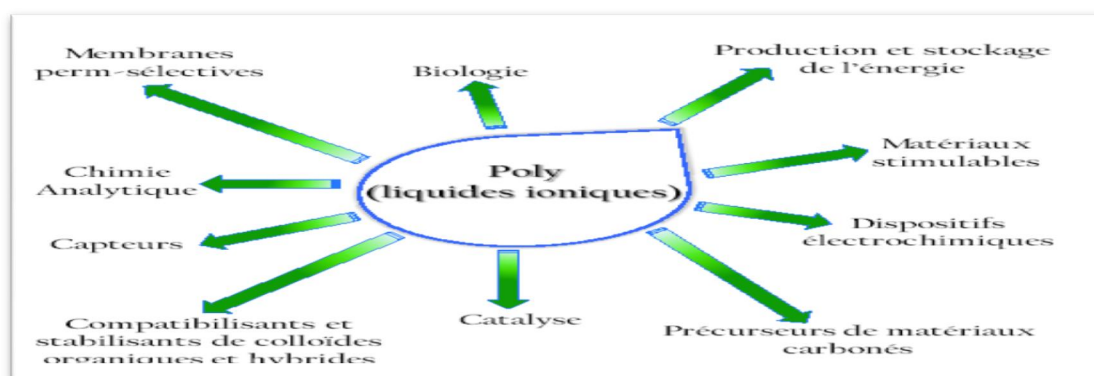


Figure 2.8 : Application de poly (liquide ionique)

2.7 Procédés de polymérisation

2.7.1 Polymérisation radicalaire

2.7.1.1 Polymérisation radicalaire (ATRP) d'acrylates dans des liquides ioniques

On le sait, que propriétés de ILs dépendent généralement de la structure du cation (la symétrie et la longueur des substituants alkyles, la présence de groupes hydrophobes, etc..), ainsi que sur le degré d'anion délocalisation de la charge. Afin d'élucider l'influence de la nature de l'ILs sur le rendement et le poids moléculaire de polymères vinyliques, la polymérisation radicalaire des monomères appropriés (MMA) dans des liquides ioniques différentes a été étudiée. Pour la polymérisation de MMA, la dépendance entre polymères η_{inh} et la longueur du substitut d'alkyle en asymétrique 1-méthyl-3-alkylimidazolium ILs a été étudiée (tableau 1). Les résultats présentés dans le tableau 1 (entrées 1 à 9) montrent, qui augmentent de longueur de chaîne de carbone d'imidazolium qu'il conduit à la réduction du poids moléculaire de polymères, en particulier dans le cas de tétrafluoroborate ILs (tableau 1, entrées 5 – 9). Tableau 1 (entrées, 10, 11) montre, qu'un polymère ayant une valeur relativement élevée de η_{inh} a été obtenu dans les deux tétrafluoroborate IL : BF_4 [1, 3-Bu₂Im] et [1-Bu - 3-(iso-Bu) Im] BF_4 , mais dans le cas de tétrafluoroborate de 1, 3-di-nbutylimidazolium (entrée 10) la valeur de η_{inh} du polymère est plus élevée (3,13 et 2,30 dl g⁻¹, respectivement). L'influence de la nature de l'anion sur la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle peut être révélée par comparaison des données, obtenues en ILs avec

ordinaire utilisée [1-Me-3-BuIm] cation (tableau 1, les valeurs élevées de polymère molaire masse et une augmentation du taux de radicaux libres polymérisation de MMA en ILs peut être attribuée à l'effet fort des médias ionique sur la propagation de chaîne (diminution de l'énergie d'activation) et la terminaison de la chaîne, pour des raisons de haute viscosité de la système de réaction, l'effet de gel de ce que l'on appelle. [19]

2.7.1.2 Polymérisés en liquides ioniques : synthèse et applications

Beaucoup d'attention a été accordée récemment, à polymérisé liquides ioniques ou polymères liquides ioniques, qui sont des macromolécules obtenues de la polymérisation des monomères liquides ioniques .Leurs applications potentielles impliquent des électrolytes polymériques, membranes catalytiques, les matériaux conducteurs ioniques, les matériaux absorbants CO₂, micro-ondes, absorbant les matières et les matériaux poreux. [19]


Entry ^a				Yield (%)	η _{inh} ^b (dlg ⁻¹)
	R ₁	R ₂	Y		
1	CH ₃	C ₂ H ₅	(CF ₃ SO ₂) ₂ N	98	3.06
2	CH ₃	C ₄ H ₉	(CF ₃ SO ₂) ₂ N	98	2.81
3	CH ₃	C ₂ H ₅	CF ₃ SO ₃	96	4.09 ^c
4	CH ₃	C ₄ H ₉	CF ₃ SO ₃	94	2.97
5	CH ₃	C ₃ H ₇	BF ₄	93	3.00
6	CH ₃	C ₄ H ₉	BF ₄	92	2.70
7	CH ₃	C ₅ H ₁₁	BF ₄	91	2.86
8	CH ₃	C ₆ H ₁₃	BF ₄	90	1.58
9	CH ₃	C ₇ H ₁₅	BF ₄	95	1.55
10	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	BF ₄	92	3.13
11	C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉	BF ₄	96	2.30
12	CH ₃	C ₄ H ₉	PF ₆	97	3.89
13	CH ₃	C ₄ H ₉	SbF ₆	98	2.92
14	CH ₃	C ₆ H ₁₃	(CF ₃ CF ₂) ₃ PF ₆	98	3.29
15		[P ⁺ (C ₆ H ₁₃)C ₁₄ H ₂₉]BF ₄ ⁻		96	3.01
16		[P ⁺ (C ₆ H ₁₃)C ₁₄ H ₂₉]PF ₆ ⁻		98	3.31
17		[P ⁺ (C ₆ H ₁₃)C ₁₄ H ₂₉]C ⁻		98	3.48 ^d
18		[P ⁺ (C ₈ H ₁₇) ₄]B ⁻		95	3.32
19		Benzene ^e		41	0.36

Tableau 2.1 :^a paramètres de polymérisation : [AIBN] = 0,5 % en poids, [MMA] = 50 % en poids, temps de réaction = 4 h, la température de réaction, T = 60 ° c.

^b pour les solutions de 0,05 g de PMMA dans 10,0 ml de CHCl₃ à 25,0 ° c.

^cMw = 5 770 000 g/mol (déterminée par la diffusion de la lumière statique dans l'acétone).

^dMw = 4 100 000 g/mol (déterminée par la diffusion de la lumière statique dans l'acétone).

^e aux fins de comparaison. (Tiré de Vygodskii1, et al (2007) ferment. Adv. Technol. 3, 18, 50, 63, Copyright (2007), perméation de John Wiely& fils)

Le tableau 2.1. ygtEffet nature IL lors de la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle

Une variété de polymères ayant imidazolium moitiés dans les chaînes latérales ont été signalés, y compris l'acrylate de poly (meth), polystyrène et dérivés de poly(Nvinyimidazolium), et la plupart de ces s poly (liquide ionique) ont été préparée par des polymérisations radicales conventionnelles. Polymérisations radicalaires de divers dérivés de Nvinyimidazolium ont été signalées à procéder en présence de l'initiateur de radicaux classique et divers copolymères impliquant le groupe imidazolium ont également synthétisés par cette méthode. [19]

2.7.2 Procédés de polycondensation dans des liquides ioniques

La polycondensation est généralement effectuée à des températures relativement élevées, de sorte que les liquides ioniques non volatiles et thermiquement stables semblent être des solvants appropriés pour les processus de polycondensation. La recherche dans ce domaine a principalement été dirigée vers la synthèse des polyamides, des polyimides et des polyesters. D'autre part, dans certaines études de polycondensation effet catalytique des liquides ioniques a été observée. [19]

2.7.2.1 Liquides ioniques comme nouveaux solvants et catalyseurs pour la polycondensation directe

La polycondensation directe de diacide n, n'-(4,4'-oxydiphthaloyl)-bis-L-phénylalanine avec diverses diamines aromatiques a été réalisée dans un milieu liquide [19]

L'influence de divers paramètres de réaction, y compris la nature des cations et des anions liquides ioniques, les structures monomères, la température de réaction et le temps de réaction, sur les rendements et les viscosités inhérentes du poly (amide imide) s (Pais) ont été étudiés. La polycondensation directe précédée dans les liquides ioniques et le triphényle Phosphite (un agent de condensation) sans composants additionnels supplémentaires, tels que la LiCl et la pyridine, qui sont utilisés dans des réactions similaires dans les solvants moléculaires ordinaires. Par conséquent, les liquides ioniques peuvent agir en tant que solvants et catalyseurs. Divers poids moléculaires élevés, le PAIS optiquement actif ont été obtenus dans des rendements élevés avec des viscosités inhérentes variant de 0,54 à 0,88 DL/g. Cette méthode a également été comparée avec trois autres méthodes classiques pour la polycondensation des monomères susmentionnés. [19]

2.7.2.2 Procédés de polycondensation dans un liquide ionique sous irradiation par micro-ondes

L'application de liquides ioniques comme média aux réactions assistées par micro-ondes offre plusieurs avantages. Les solvants organiques typiques sont souvent inflammables et volatils, ce qui constitue un risque pour la sécurité des applications à haute température et à cuve fermée utilisant des micro-ondes. En revanche, les liquides ioniques ont des points d'ébullition élevés, de faibles pressions de vapeur et une stabilité thermique élevée. De plus, les liquides ioniques typiques ont des constantes de diélectrique modérément élevées (de l'ordre de 10 – 15) et des capacités calorifiques relativement basses (de l'ordre de 1 – 2 J/g K). Cette combinaison permet aux liquides ioniques

d'absorber efficacement les micro-ondes. En raison de ces avantages, des liquides ioniques ont été étudiés comme solvants dans un certain nombre de réactions micro-ondes médiée. Le chauffage par micro-ondes dans les liquides ioniques a également été utilisé pour les réactions de polycondensation menant aux polyamides. Certains avantages ont été indiqués, mais jusqu'à présent, seule une légère amélioration des conditions de réaction (chauffage plus efficace, taux plus élevés) a été atteinte [19]

2.8 polymérisation ionique

2.8.1 Polymérisation cationique

Capacité des liquides ioniques pour dissoudre la vaste gamme de composés inorganiques a été exploitée dans l'étude, dans laquelle organoborate acides (HBOB) (acide bisoxalatoboric, acides bissuccinatoboric et bisglutaratoboric) ont été utilisés comme initiateurs de la polymérisation cationique du styrène dans pyrrolidonium, imidazolium et phosphonium bis (trifluoromethanesulfonyl) amide des liquides ioniques. Dans une autre étude, polymérisation cationique du styrène initiée par $AlCl_3$ dans un liquide ionique, le CO_2 supercritique et solvant organique (CH_2Cl_2) a été étudiée. La seule conclusion qui était dans les taux de liquides ioniques et des poids moléculaires sont plus élevés que dans un solvant organique. [19]

Études sur la dimérisation et hydrogénation des oléfines avec catalyseurs métalliques de transition dans des liquides ioniques chloroaluminate(III) acides font état de la formation de fractions de poids moléculaire plus élevées compatibles avec initiation cationique. Ces études attribuent l'apparition des réactions secondaires indésirables aux routes proton catalysée et l'acide de Lewis. Leurs tentatives pour éviter ces réactions secondaires a conduit à la préparation des liquides ioniques alkylchloroaluminate(III) et mis en mémoire tampon de chloroaluminate(III) des liquides ioniques [19]

Tente d'afficher les avantages de la technologie liquide ionique en s'appuyant sur la capacité inhérente de la chloroaluminate (III) des liquides ioniques pour catalyser des réactions de polymérisation cationique, plutôt que de réduire au minimum, ont été brevetés par Ambler et al de BP Chemicals Ltd en 1993 (Ambler, 1993). Ils ont utilisé des acide [EMIM] $[Cl^- AlCl_3]$ ($X(AlCl_3) = 0,67$) pour la polymérisation du butène pour donner des produits qui trouvent application comme lubrifiants. La polymérisation peut effectuer par butène propagation à travers le liquide ionique. Le produit forme une couche séparée qui flotte sur le liquide ionique et a été isolée par un processus simple. Par ailleurs, la polymérisation a été réalisée en injectant le liquide ionique dans un navire chargé de butène. Après une période de repos convenable le poly (butène) a été isolé de la même façon. Les produits de ces réactions doivent être mieux décrits comme oligomères par opposition aux polymères comme le produit est toujours sous forme liquide. Transfert de la chaîne d'impuretés, liquide ionique, monomère et polymère mettra fin à la réaction de propagation résultant des produits de faible masse. [19]

2.8.2 Polymérisation anionique

Des réactions de polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle (MMA) dans les liquides ioniques ont été effectuées en utilisant des initiateurs au lithium alkyl tels que le n-butyl lithium ($n\text{-BuLi}$) et le diphenylhexyl lithium (DPHL⁻). La polymérisation dans des liquides ioniques ayant un anion bis (trifluorométhylsulfonyl) amide ($[\text{NTf}_2]$) n'a pas donné de poly (MMA) (PMMA), en raison de la désactivation de l'initiateur en raison d'une attaque sur le groupe trifluorométhyl. En utilisant le 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$), les réactions de polymérisation se sont poursuivies. Le PMMA préparé dans le $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ donne des rendements faibles (5 – 9%), comparativement à ceux (15 – 62%) obtenus pour PMMA préparé dans le tétrahydrofurane (THF), et le PMMA préparé a de grands indices polydispersité ($\approx 2,0$). Les résultats obtenus peuvent être attribués à la température de réaction élevée (0 ° c), par rapport à la température de polymérisation anionique commune du MMA, -78 ° c, et à la réaction entre l'initiateur et le cation imidazolium. L'initiateur a été considéré comme désactivé parce que l'atome d'hydrogène à la position 2 de l'anneau imidazolium a été retiré par l'initiateur du lithium alkyle. La tactique de la PMMA obtenue, préparée dans $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ en utilisant DPHL⁻, était riche en triades mm, semblable à celle polymérisée dans le toluène[19]

Conclusion

D'autres progrès dans le domaine des liquides ioniques et spécifiquement des mécanismes de polymérisation sont inévitables. En raison des caractéristiques distinctives et des applications «vertes» des liquides ioniques dans l'industrie, les chercheurs ont trouvé ce sujet de recherche intéressant et prometteur. Des applications initiales très intéressantes pour l'incorporation de monomères de liquides ioniques dans des polymères ont été rapportées, mais la gamme de structures liquides ioniques possibles est beaucoup plus grande que ce qui a été exploré jusqu'à présent. Ce qui semble nécessaire et nécessaire est la sélection soigneuse des systèmes étudiés où des avantages synthétiques réels de l'application de liquides ioniques sont offerts ou de nouvelles perspectives dans les mécanismes de polymérisation sont fournis. Ces exigences de recherche s'opposent à la simple mention, bien que de nouveaux exemples de processus qui peuvent être effectués en ce qui concerne les liquides ioniques. De cette façon, des réalisations sur le terrain peuvent être prévues.[19]

La technologie des liquides ioniques a apporté un certain nombre d'avantages à la synthèse de polymère. Les liquides ioniques ont permis la préparation de polymères conducteurs de poids moléculaire élevé tels que le poly (para-phénylène), et ont été utiles pour l'immobilisation des catalyseurs de polymérisation de métaux de transition, offrant ainsi une solution potentielle à un

problème qui empêche la commercialisation de la polymérisation des radicaux vivants médiée par les métaux de transition. [20]

Référence bibliographiques :

- [1] BILAN & DEMANDE DE RENOUVELLEMENT Du Groupement De Recherches # 3585 LIPS – Liquides Ioniques et Polymères <http://www.gdr-lips.fr> 2012-2016 Institut CNRS de rattachement Université de Montréal Application des liquides ioniques polymériques à empreinte moléculaire pour la résonance de plasmons de surface par Thierry Havard -la Faculté des études supérieures et postdoctorales [Novembre 2016] ;
- [2] Yuan, J., & Antonietti, M. (2011). Poly (ionic liquid) s: Polymers expanding classical property profiles. *Polymer*, 52(7), 1469-1482 ;
- [3] Salamone, J. C., Israel, S. C., Taylor, P., & Snider, B. (1973). Synthesis and homopolymerization studies of vinylimidazolium salts. *Polymer*, 14(12), 639-644;
- [4] Shaplov, A. S., Marcilla, R., & Mecerreyes, D. (2015). Recent advances in innovative polymer electrolytes based on poly (ionic liquid) s. *Electrochimica Acta*, 175, 18-34;
- [5] Tang, H., Tang, J., Ding, S., Radosz, M., & Shen, Y. (2005). Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquids. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43(7), 1432-1443 ;
- [6] Vijayakrishna, K., Jewrajka, S. K., Ruiz, A., Marcilla, R., Pomposo, J. A., Mecerreyes, D., Taton, D., & Gnanou, Y. (2008). Synthesis by RAFT and ionic responsiveness of double hydrophilic block copolymers based on ionic liquid monomer units. *Macromolecules*, 41(17), 6299-6308 ;
- [7] Vygodskii, Y. S., Shaplov, A. S., Lozinskaya, E. I., Lyssenko, K. A., Golovanov, D. G., Malyshkina, I. A., ... & Buchmeiser, M. R. (2008). Conductive polymer electrolytes derived from poly (norbornene) s with pendant ionic imidazolium moieties. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209(1), 40-51 ;
- [8] Mecerreyes, D. (2011). Polymeric ionic liquids : Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. *Progress in Polymer Science*, 36(12), 1629-1648 ;
- [9] H. Ohno, *Macromol. Symp.*2007,249-250, 551 ;
- [10] A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, Y. S. Vygodskii, Chapter 9 “Polymer Ionic Liquids: Synthesis, Design and Application in Electrochemistry as Ion Conducting Materials” in *Electrochemical Properties and Applications of Ionic Liquids*. In: A. A. J. Torriero, M. J. A. Shiddiky, editors, New York: Novapublishers, 2010;
- [11] Mona Obadia. Développement de méthodes accélérées pour la synthèse de polymères et réseaux conducteurs ioniques à base 1,2,3-triazolium. *Polymères*. Université de Lyon, 2016. Français. <NNT :2016LYSE1109>. <tel-01401021>p6-10-11-12-13-14-19 ;
- [12] H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, *Electrochim. Acta*2004,50, 255;
- [13] Y. Kohno, H. Ohno, *Aust. J. Chem.*2012,65, 91;

- [14] Y. Kohno, Y. Deguchi, H. Ohno, Chem. Commun.2012,48, 11883;
- [15] Y. Kohno, S. Saita, Y. Men, J. Yuan, H. Ohno, Polym. Chem.2015,6, 2163;
- [16] Y. Men, X. H. Li, M. Antonietti, J. Yuan, Polym. Chem.2012,3, 871;
- [17] J. Juger, F. Meyer, F. Vidal, C. Chevrot, D. Teyssié, Tetrahedron Lett.2009,50, 128 ;
- [18] IONIC LIQUIDS : APPLICATIONS AND PERSPECTIVES- Edited by Alexander Kokorin-First published February, 2011-Printed in India-Published by InTech-Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia ;
- [19] Ionic Liquids in Synthesis . Edited by Peter Wasserscheid, Thomas Welton Copyright © 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA ISBNs: 3-527-30515-7 (Hardback); 3-527-60070-1 (Electronic) ;

Chapitre III :

Technique d'analyse

Introduction

Les techniques de caractérisation appliquées à la caractérisation du produit sont énumérées ci-après: spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), spectroscopie infrarouge (IR), spectroscopie Raman, calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG) [1]

3.1. La spectroscopie Infra Rouge

3.1. 1 Principes physiques

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction, il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. Le concept des niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies optiques est schématisé par le diagramme de Jablonski (Figure 3.1) [2]

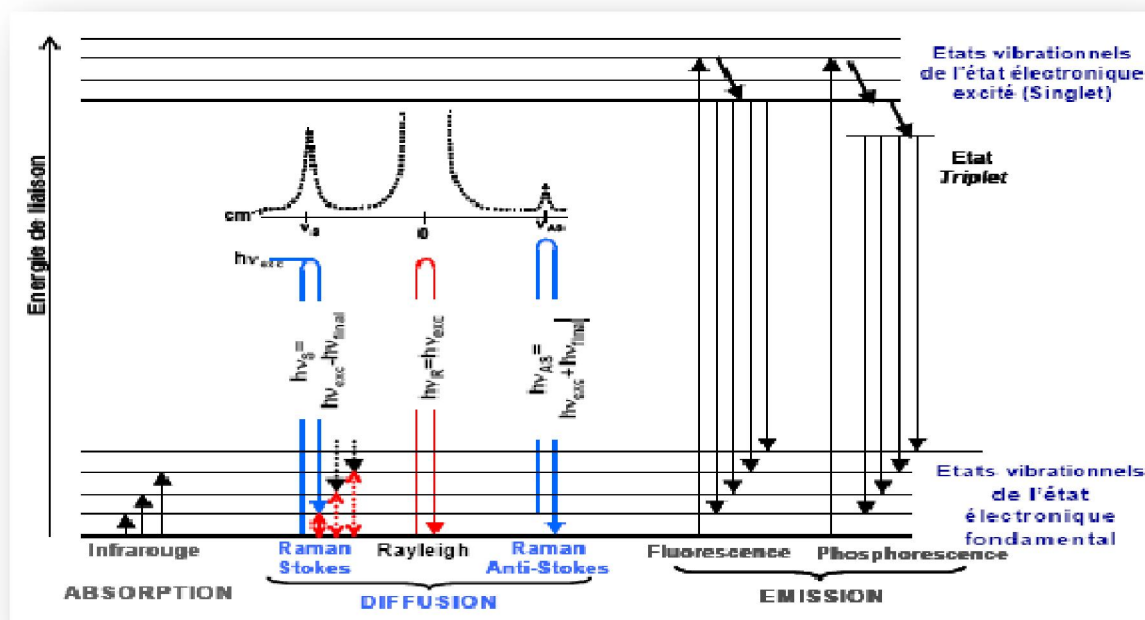


Figure 3.1 : Le diagramme de Jablonski

La spectroscopie infrarouge est basée donc sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. [2]

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le rayonnement infrarouge fournit des quanta d'énergie pouvant provoquer la transition des électrons entre les niveaux de rotation et de vibration des liaisons atomiques ($4 - 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) mais ne peut pas provoquer des transitions entre les niveaux électroniques ($400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). [2]

Généralement le domaine infrarouge (moyen infrarouge) situé entre $2,5 - 25 \mu\text{m}$ (4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}) correspond au domaine d'énergie de vibration de la majorité des molécules organiques et inorganiques. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption. Cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer seulement les modes de vibration actifs en infrarouge.

La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. [2]

Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques (spectre infrarouge) permettant d'identifier et de caractériser le matériau. [2]

3.1.2 Cas de l'ATR FTIR

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre. La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection). Le principe de l'ATR est détaillé sur la figure 3.2. [2]

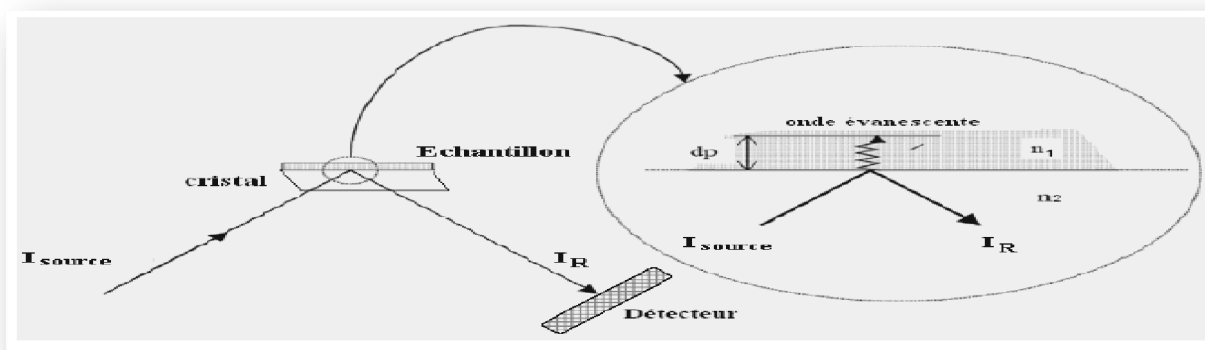


Figure.3.2 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR)

Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (25x10x2 mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n_1). [2]

En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité I (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. [2]

L'intensité de la lumière réfléchiée IR est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle I_0 l'intensité réfléchiée par un matériau non absorbant pris comme référence. La réflectance R est $R=IR/I_0$ (% R : Pourcentage de réflexion). En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption (Figure 3.3.). [2]

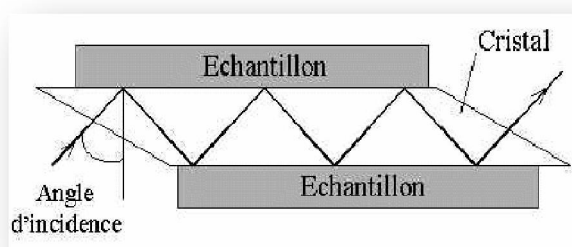


Figure 3.3 : Cristal multi-réflexions

La technique ATR est idéal pour les échantillons épais ou très absorbants (liquides contenant de l'eau par exemple) et pour les films minces pour les études de surface (profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm). Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal. [2]

La FTIR. a donné un renouveau à la spectrométrie infrarouge qui, avec les systèmes dispersifs, était devenue une technique "vieillissante" par rapport à des techniques "plus à la mode" telles la RMN, la RPE, la spectrométrie de masse. Actuellement, la spectrométrie infrarouge FTIR se place parmi les méthodes analytiques les plus performantes. [3]

3.1.2.1 Les solides pouvant être aisément étudiés sont :

- les matières plastiques,
- les peintures,
- les adhésifs,
- les solides pâteux. [4]

3.1.2.2 Les liquides les plus fréquemment étudiés sont :

- les solutions aqueuses,
- les liquides visqueux,
- les liquides très absorbants,
- les solutions biologiques. [4]

3.1.3 Description expérimental

Les spectres de la réflexion totale atténuée à transformée de Fourier dans le moyen infrarouge (ATR / FTIR) ont été acquis sur un spectromètre Vertex70-RAM II Bruker (Bruker analytique, Madison, WI) fonctionnant avec un accessoire Golden Gate TM diamant ATR (Specac Ltd, Slough, Royaume-Uni). Le logiciel OPUS 6.5 pour Windows des instruments Bruker a été utilisé pour la gestion de l'instrument. [4]

3.1.4 Avantages de cette technique

- Préparation de l'échantillon minimale,
- Nettoyage de l'accessoire simple et rapide,
- Possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel (sans préparation préalable),
- Technique très reproductible : analyse quantitative, à condition de ne pas réclamer des sensibilités très importantes,
- Cellules ATR capables de travailler en température ou sur des produits corrosifs (acides, peroxydes...).[4]

3.1.5 Les inconvénients de la FTIR

Ce sont principalement liés à l'acquisition du "blanc" et de l'échantillon en deux temps. En effet, le blanc prend inévitablement en compte l'atmosphère qui règne dans le spectromètre. En conséquence, il peut y avoir une différence due à la non-reproductibilité de cette atmosphère lors de l'acquisition de l'échantillon puisqu'il aura fallu nécessairement le positionner. Cette atmosphère, surtout liée à la présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau peut être *très gênante* lorsque ces bandes se superposent à d'autres bandes intéressantes du matériau (ce qui est le cas pour la matière organique de l'os). Pour travailler dans ces zones, il faudra être vigilant notamment au balayage en air sec de l'appareillage et opérer une purge soignée avant toute acquisition (blanc et échantillon). Mais souvent la bande de dioxyde de carbone vers 2320 cm^{-1} est bien connue et ne gêne pas beaucoup à cet endroit et pour les mesures courantes ce n'est pas un véritable problème [3]

3.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

3.2.1 Définition

C'est une technique qui exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est basée sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN), utilisé également en imagerie médicale sous le nom d'IRM. [4]

Les applications les plus importantes pour la chimie organique sont la RMN du proton et

du carbone 13 effectuée sur des solutions liquides. Mais la RMN est aussi applicable à tout noyau possédant un spin non nul, que ce soit dans les solutions liquides ou dans les solides. Certains gaz comme le xénon peuvent aussi être mesurés lorsqu'ils sont adsorbés dans des matériaux poreux par exemple. [4]

Contrairement à la spectroscopie RMN des solutions qui est utilisée de manière routinière dans les laboratoires académiques ou industriels, la RMN des solides reste légèrement moins abordable sans une connaissance plus approfondie du phénomène RMN. [4]

3.2.2 Principe

- Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, identifiée sous le nom de spin nucléaire (ils sont assimilables à des petits aimants et de ce fait peuvent présenter un moment magnétique nucléaire). [5]

Remarque : Certains noyaux ne sont pas observables en R.M.N. car ils n'ont pas de propriétés magnétiques.

Sous l'action d'un champ magnétique externe uniforme, le noyau atomique (son moment magnétique nucléaire) peut prendre différentes orientations.

A ces différentes orientations, correspondent différents niveaux d'énergie :

- l'un de basse énergie, si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur,

- l'autre d'énergie plus élevée, si le sens est contraire.

La différence d'énergie DE entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur. La transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence n telle que $DE = h n$.

Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau. [5]

3.2.3 Appareillage

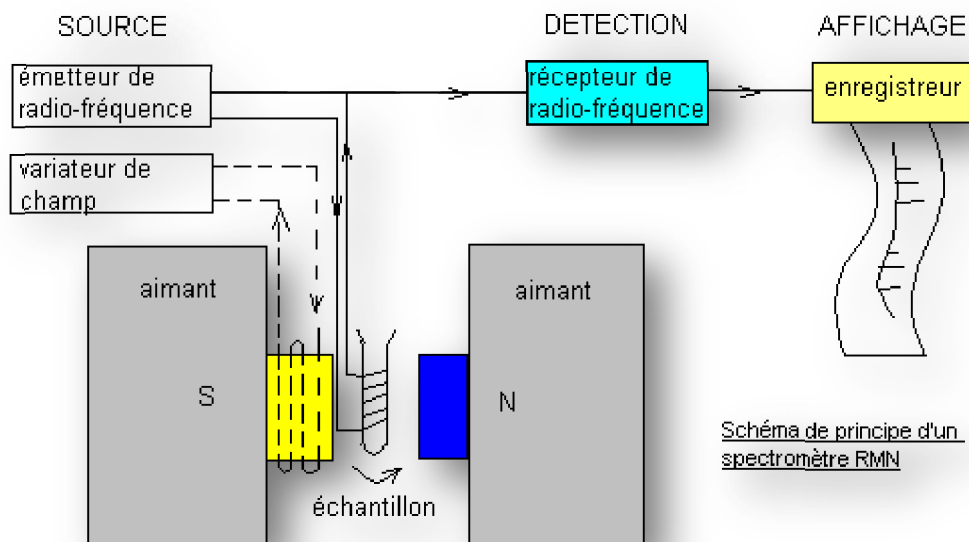


Figure 3.4 : montage d'un appareil RMN

- La surface des pics est proportionnelle au nombre de noyaux qu'ils représentent.
- Les spectromètres sont équipés d'un intégrateur qui traduit cette surface en une courbe, dite courbe d'intégration, dont le tracé correspond aux pics d'absorption. [6]

3.2.4 La méthode

La RMN est une méthode spectroscopique d'analyse de la matière, fondée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. L'échantillon à étudier, placé dans un champ magnétique très intense, acquiert une aimantation nucléaire qui est détectée par sa mise en résonance avec un champ électromagnétique. [7]

La réponse de l'échantillon dépend de l'intensité du champ magnétique appliqué, de l'environnement électronique des noyaux et de la dynamique des mouvements atomiques. Un spectromètre de RMN est caractérisé par la fréquence de résonance du noyau de l'atome d'hydrogène, qui est le noyau le plus abondant, le plus sensible et donc le plus étudié par RMN. [7]

3.2.5 Les applications

Les domaines d'application sont très variés et concernent l'analyse structurale des substances organiques en solution, la caractérisation des matériaux organiques et inorganiques à l'état solide et l'imagerie par résonance magnétique (IRM). [7]

La RMN des liquides est un outil de base pour l'étude des petites molécules organiques en solution, substances naturelles ou synthétiques, et l'étude des macromolécules solubles (protéines, acides nucléiques, polysaccharides, polymères synthétiques). [7]

La RMN des solides permet d'étudier des substances amorphes ou faiblement cristallines telles que les verres et les polymères naturels ou synthétiques insolubles ; c'est une technique très complémentaire de cristallographie par rayons X. Une technique similaire est destinée à l'étude

d'échantillons hétérogènes très variés tels que les supports solides pour la synthèse organiques ou les sols pour une caractérisation environnementale. [7]

L'IRM, telle qu'elle est pratiquée dans le cadre d'un laboratoire de RMN conventionnel, peut être qualifiée de micro-IRM car elle est adaptée à l'étude d'échantillons de la taille du centimètre avec une résolution de quelques dizaines de micromètres. Elle est applicable à l'étude des matériaux et des tissus biologiques, en particulier pour le suivi au niveau tissulaire des stratégies thérapeutiques [7]

3.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman (du nom de Sir C.V. Raman, prix Nobel de physique en 1930) est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations moléculaires et ainsi complémentaire à la spectrophotométrie d'absorption en infrarouge (IR). [8]

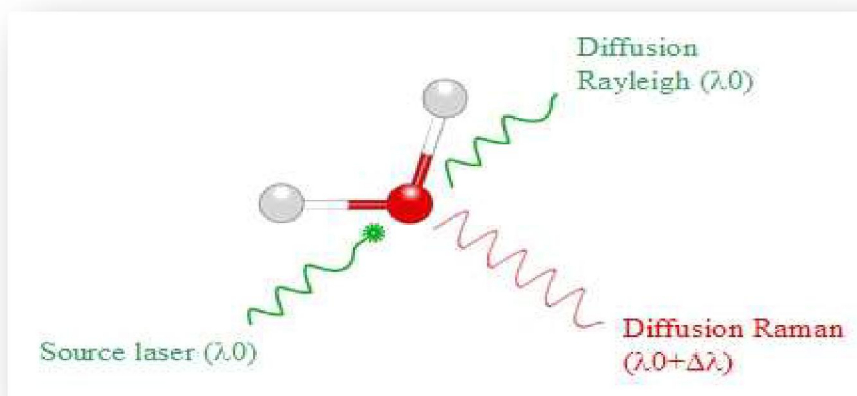
Le Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle mais ne repose pas, contrairement à l'infrarouge moyen et proche, sur l'absorbance d'un échantillon mais sur sa capacité à diffuser de manière inélastique la lumière. Lors de l'excitation par une puissante onde monochromatique (typiquement Laser), le faisceau est dans sa quasi-totalité transmis alors qu'une infime partie de la lumière est diffusée (changement de direction de propagation des photons sans se conformer aux règles classiques de l'optique géométrique). [9]

3.3.1 Principe de l'effet Raman

Quand on soumet un échantillon transparent à une onde électromagnétique monochromatique, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est DIFFUSEE (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique). [10]

L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

- _ Une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, diffusion *ELASTIQUE* ou diffusion RAYLEIGH.
- _ Une composante de longueur d'onde différente du faisceau incident, diffusion *INELASTIQUE* ou diffusion RAMAN. [10]



Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration soumise à une onde électromagnétique de fréquence ν_0 .

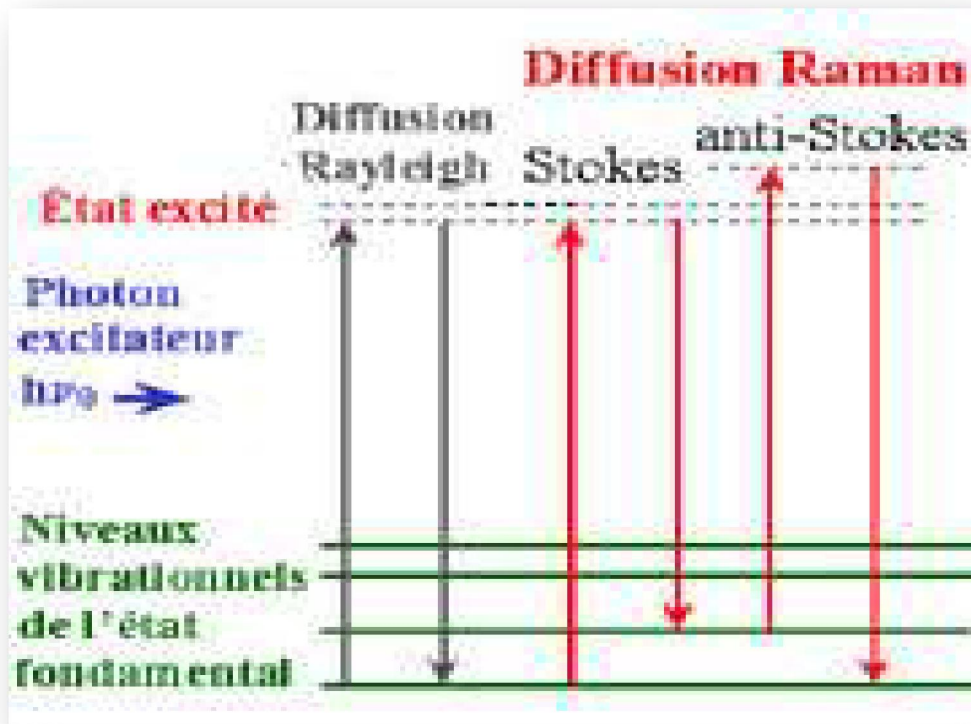
Suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes :

- Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a **ABSORPTION** du photon, principe de la **SPECTROSCOPIE INFRAROUGE**.
- Si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de **DIFFUSION** :

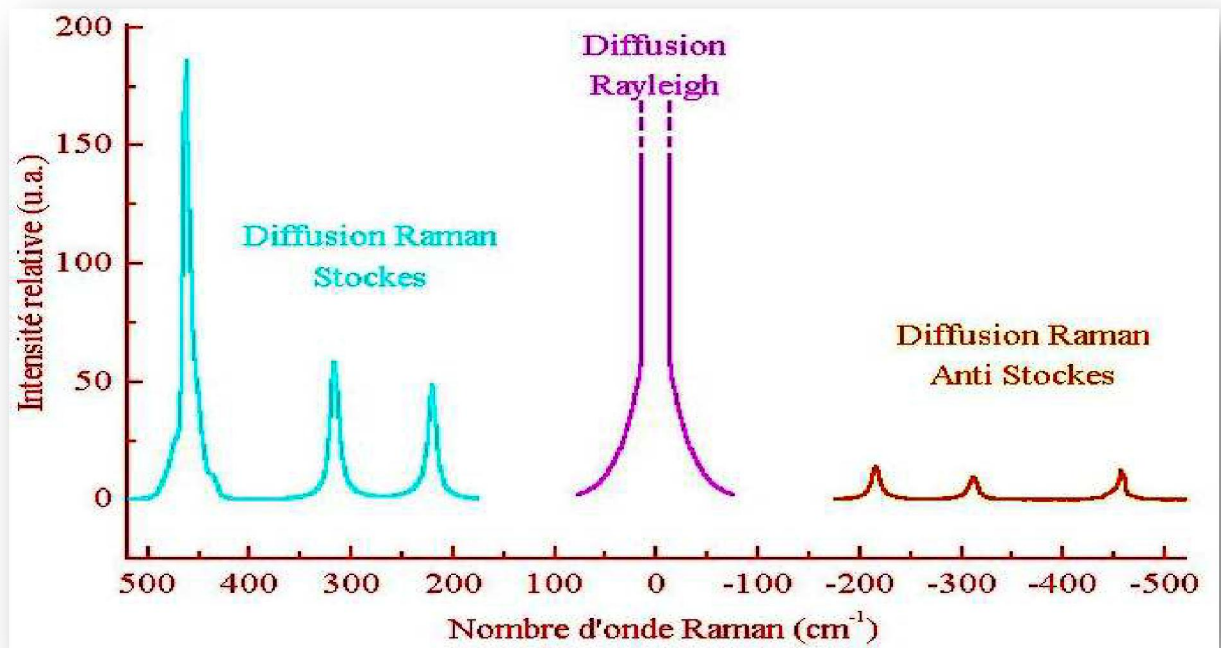
_ **RAYLEIGH** si le photon incident et le photon diffusé ont même énergie.

_ **RAMAN STOCKES** si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 ($\nu=0$) à l'état excité E_1 ($\nu=1$)

_ **RAMAN ANTI-STOCKES** si le photon diffusé est à plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 ($\nu=1$) à l'état fondamental E_0 ($\nu=0$).



Cela se traduit par des raies de diffusion :



Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'onde, sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine. Ces valeurs sont reliées aux énergies de vibration de la molécule. [10]

Il est à noter que l'intensité des raies Stokes est plus importante (~ d'un facteur 1000) que celles des raies anti-Stokes. Les spectres Raman sont donc généralement étudiés dans la région des raies Stokes [10]

3.3.2 Instrumentation

Une installation de spectrométrie Raman comprend :

- 1 - une **source laser** dont le faisceau est focalisé sur l'échantillon à analyser par une optique appropriée ;
- 2 - une platine **porte-échantillon** ;
- 3 - une **optique de collection** de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale (spectromètre) ;
- 4 - un système d'**analyse spectrale** (spectromètre) ;
- 5 - un **détecteur de rayonnement** très sensible ;
- 6 - une **électronique d'acquisition** et de traitement des données spectrales. [11]

Selon que cette installation est prévue pour analyser des échantillons de taille relativement grande ou au contraire une quantité microscopique de matière, on parlera respectivement d'installation conventionnelle de macroanalyse ou d'installation de microanalyse Raman (plus simplement appelée microsonde Raman). Ces deux types d'installations diffèrent principalement au niveau de la platine porte-échantillon qui est soit un dispositif équipé d'optiques généralement de faible ouverture numérique pouvant accueillir des objets relativement volumineux, soit au contraire un véritable microscope optique muni d'objectifs à fort grandissement (jusqu'à $100\times$ dans l'air) et d'ouverture numérique très élevée (jusqu'à 0,95 dans l'air), permettant l'observation et l'analyse d'échantillons microscopiques. Bien évidemment, les optiques de focalisation du faisceau laser et de collection de la lumière diffusée (points 1 et 3 de l'installation) seront différentes d'un type d'installation à l'autre pour s'adapter aux exigences de chacune. [11]

Selon le type d'analyseur spectral, dispositif à réseaux de diffraction ou interféromètre, on distinguera la spectrométrie Raman dispersive et la spectroscopie Raman à transformée de Fourier ... [11]

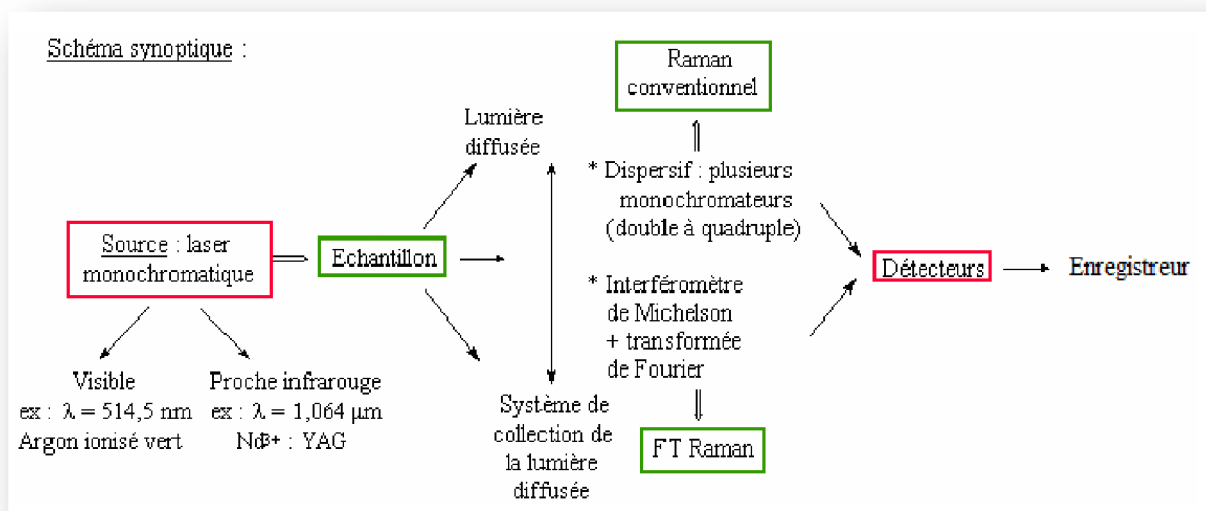


Figure 3.5 : synoptique [10]

3.3.3 Applications

La spectroscopie Raman est utilisable quel que soit l'état physique du matériau : solide amorphe ou cristallisé, liquide ou gazeux. L'étude peut être faite à l'échelle microscopique. L'information obtenue est principalement qualitative.

Les groupements des molécules donnent des vibrations caractéristiques en Raman dans des zones étroites et clairement identifiables. Il existe comme en infrarouge des tables de corrélation rassemblant les groupements fonctionnels et les fréquences caractéristiques correspondantes [10]

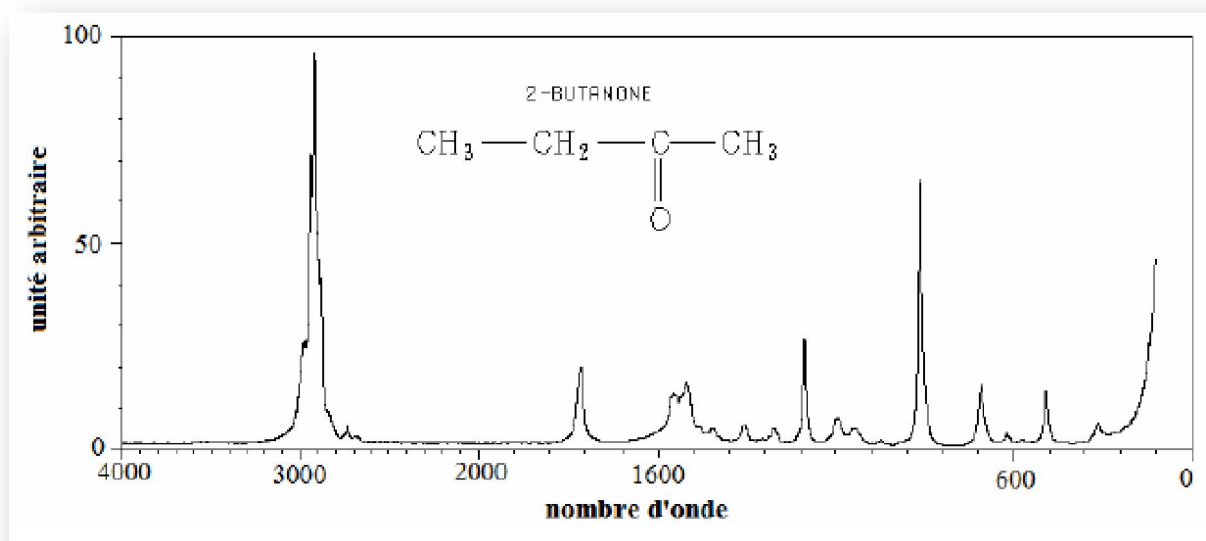


Figure 3.6 : les fréquences caractéristiques correspondantes en Raman

3.3.4 Les avantages de la spectroscopie Raman

- l'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde de la source utilisée ce qui permet de supprimer certains phénomènes indésirables (fluorescence, dégradation des substances) par un choix adéquat de la source d'excitation (laser bleu, vert, rouge ou IR) ;
- aucune polarisation permanente de molécules n'est nécessaire (donc une méthode efficace sur les molécules diatomiques et mononucléaires) ;
- la présence de l'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu la lumière ;
- on utilise de cellules en verre car le verre est transparent dans les domaines spectraux concernés et son spectre Raman est très faible.[12]

Un inconvénient : le phénomène est faible, d'où la nécessité d'irradier de façon très intense et d'opérer dans le noir absolu avec une substance d'une grande pureté.[13]

3.4 L'Analyse différentielle à Balayage (Calorimétrie) DSC

La calorimétrie différentielle à balayage La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. La mesure qu'elle nous donne est le flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée. Des transformations thermodynamiques de 1er ordre comme la fusion vont se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation. Par contre, une transformation de 2ème ordre sera caractérisée par une marche (changement brusque de C_p) comme le montre la Figure 1. Une courbe de DSC typique pour un polymère semi-cristallin est montrée à la Figure 2 où l'on peut voir un premier palier qui correspond à la transition vitreuse, un pic exothermique de cristallisation (transformation de la matière amorphe en matière cristalline) et le pic endothermique de fusion. A des températures suffisamment élevées, le polymère peut se décomposer si la température de stabilité thermique du polymère est dépassée, des réactions de dégradation peuvent avoir lieu. Ces réactions peuvent être exothermiques ou endothermiques, selon la nature chimique du polymère et l'atmosphère environnante (inerte ou oxydative). [14]

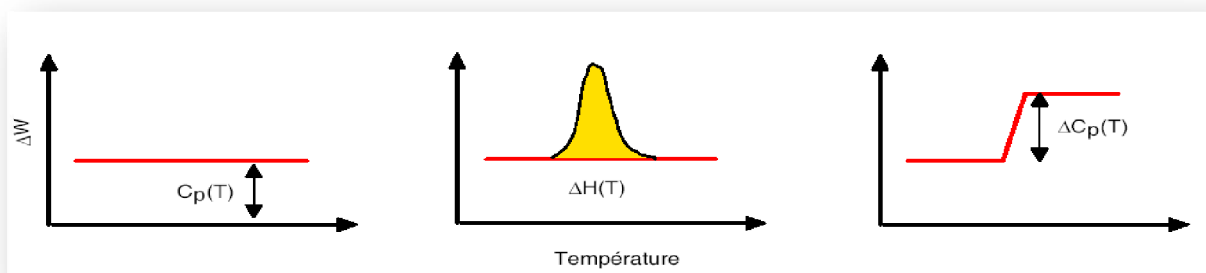


Figure 3.7 : Variation de C_p en fonction de la température pour un échantillon inerte (sans transition), avec transition thermodynamique de 1er ordre (ex. fusion) et 2ème ordre (ex. transition vitreuse).

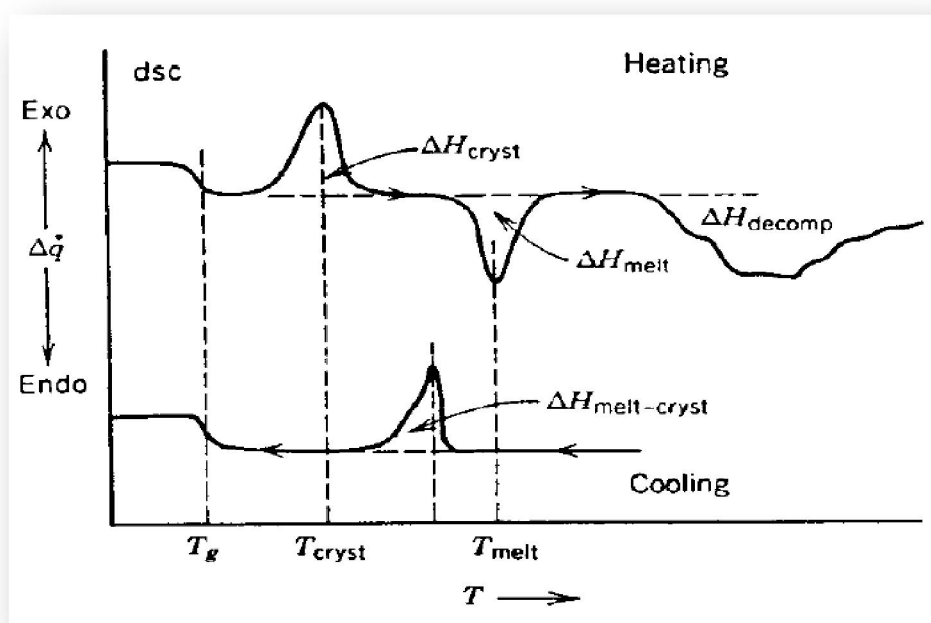


Figure 3.8 : Courbe DSC d'un polymère semi-cristallin. T_g : température de transition vitreuse, T_{cryst} : température de cristallisation, T_{melt} : température de fusion, ΔH_{cryst} : enthalpie de cristallisation, ΔH_{melt} : enthalpie de fusion, ΔH_{decomp} : chaleur de dégradation

L'échantillon est placé dans une capsule en aluminium, puis dans une cellule de mesure en platine, Le chauffage est réalisé par un petit corps de chauffe. La température est contrôlée dans chacune des deux cellules, de manière à ce qu'elle suive une rampe constante. Lors des changements d'état de l'échantillon, le corps de chauffe de la cellule devra délivrer un flux de chaleur différent pour maintenir la température à la valeur de consigne. La différence entre les flux de chaleur dans les deux cellules est, en principe, entièrement liée aux caractéristiques thermiques de l'échantillon. [14]

On distingue deux types de DSC :

- * La DSC à flux de chaleur,
- * La DSC à pouvoir de compensation.

Ces deux types de DSC utilisent une méthode différentielle de mesure qui se distingue par une méthode de mesure comparant le produit à un échantillon dont la masse est du même ordre et dont on connaît les caractéristiques. On mesure la différence de température entre les deux produits. La DSC se distingue également des autres méthodes calorimétriques dites "classiques" par une autre caractéristique : son fonctionnement en mode dynamique. Il peut fonctionner en mode chauffage comme en mode refroidissement. Le mode isotherme est également possible. La méthode DSC est souvent couplée à l'ATD. En effet, ces deux méthodes sont semblables en de nombreux points. On mesure la différence de température entre deux cellules, l'une contenant un échantillon et l'autre une référence. [2]

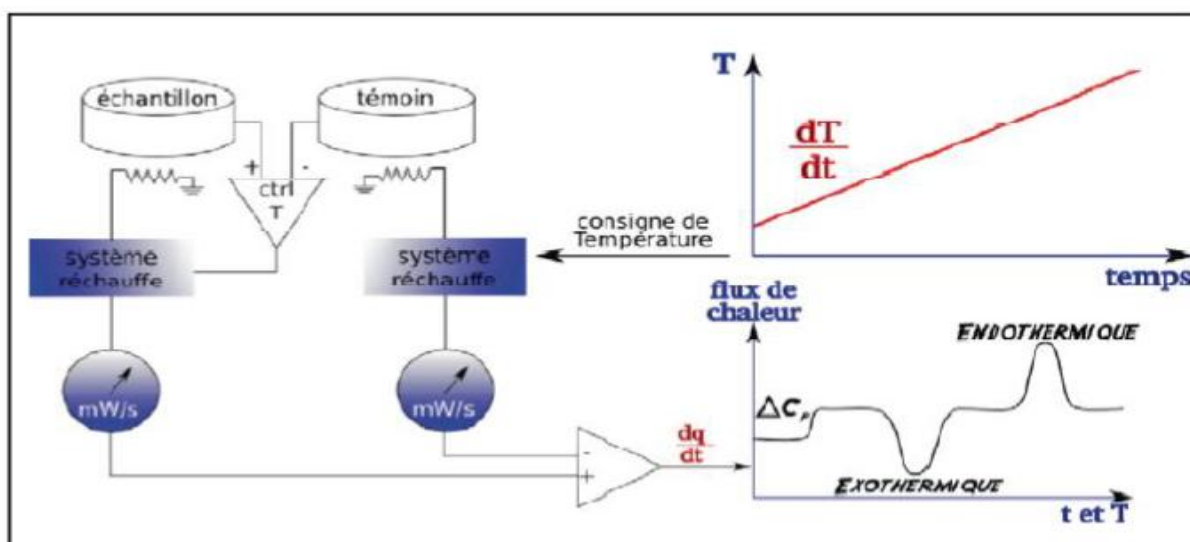


Figure.3.9 : Principe de mesure par Calorimétrie différentielle (DSC). [2]

3.5 Analyse thermique gravimétrique ATG

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée. Le présent article décrit cette technique et fait le point sur l'évolution des technologies avant de s'intéresser à la mesure elle-même et aux paramètres associés. Les aspects métrologiques de la mesure thermogravimétrique, en particulier l'étalonnage en masse et en température, sont clairement décrits, ainsi que différentes expérimentations types qui couvrent plusieurs domaines d'applications. Les problèmes de compatibilité entre matériaux et atmosphères sont abordés. Enfin, sont traités les couplages de la thermogravimétrie avec d'autres techniques (ATD, DSC, analyse de gaz). [15]

3.5.1 Principe d'analyse thermique gravimétrique ATG

L'ATG est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz) [16]

La courbe de la perte de poids mesuré donne des informations sur :

- * Changements dans la composition de l'échantillon ;
- * La stabilité thermique ;
- * Paramètres cinétiques des réactions chimiques dans l'échantillon [2]

Une courbe dérivée de perte de poids peut être utilisée pour indiquer le moment où la perte de poids est la plus apparente [2]

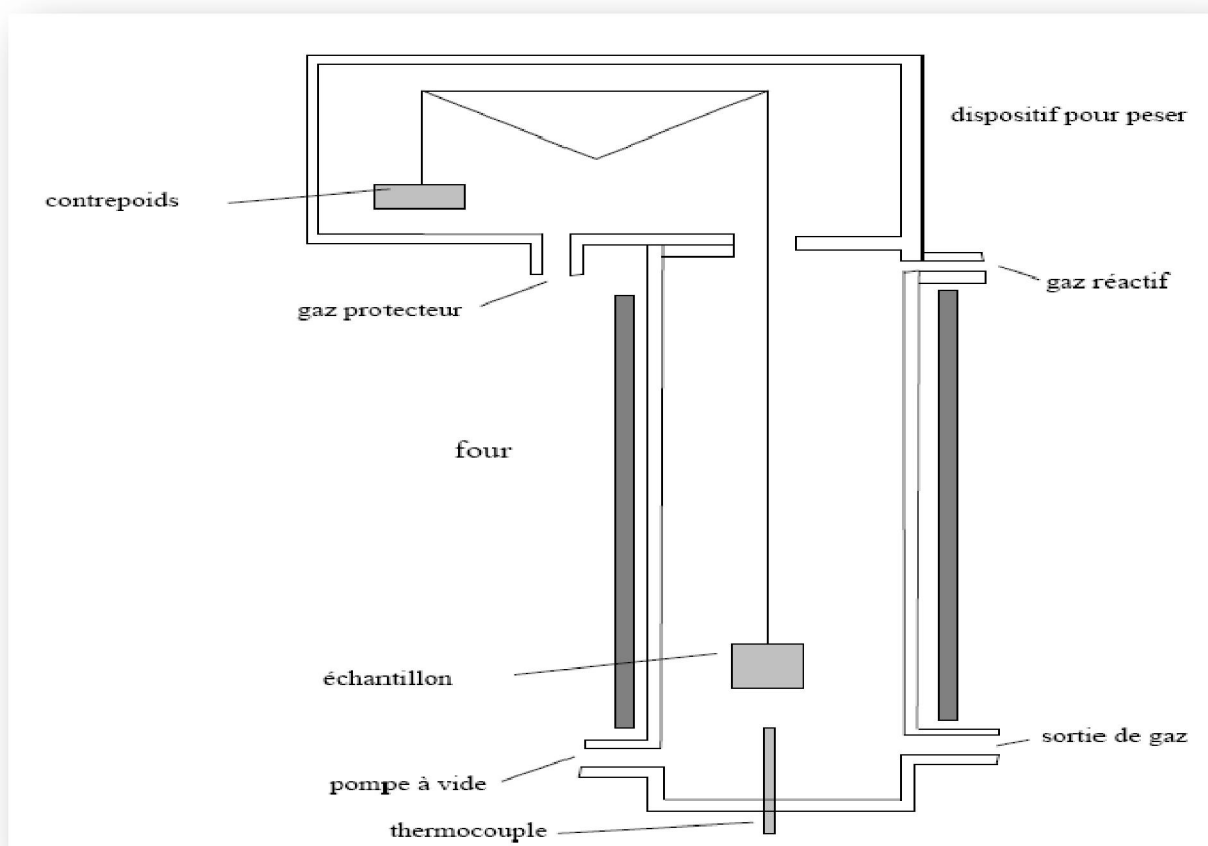


Figure 3.10 : Principe du dispositif expérimental ATG

3.5.2 Les applications de l'ATG

* Caractérisation de :

- Stabilité thermique ;
- La pureté des matériaux ;
- Détermination de l'humidité. [2]

* l'examen de :

- les études de corrosion (par exemple l'oxydation ou les réactions avec des gaz réactifs) ;
- Processus de gazéification ;
- Processus cinétiques. [2]

Conclusion

Les méthodes classiques de caractérisation (chimique, physique, mécanique) ne sont plus suffisantes pour analyser et interpréter correctement le comportement de ces matériaux. Une approche multidisciplinaire, grâce à une panoplie d'essais spécifiques et indispensable. Ces techniques destructives sont regroupées au sein de la physico-chimie. En général, elles permettent l'identification des composés, La détermination de la composition et de la structure des polymères et des adjuvants et Elles permettent de suivre l'évolution de tous les paramètres au cours d'un vieillissement ou d'une utilisation en service

References bibliographique

- [1] Titre : New catalytic systems based on carbon nanotubes supported ionic liquid phase
Présentée et soutenue par Laura RODRIGUEZ PEREZ Le 14 décembre 2009 ;
- [2] Étude et Caractérisation d'Électrolytes à Base de Liquides Ioniques Dicationiques
juin 2014- Mr. Taqiyeddine MOUMENE-Université Ibn Khaldoune –Tiaret ;
- [3] Raymonde Gibert-Jouve. Caractérisation du tissu osseux par spectrométrie d'absorption infrarouge. Génie civil. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1995. Français.
<tel-00843500> ;
- [4] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_RMN ;
- [5] <http://sciences-physiques.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/RMN.htm> ;
- [6] <http://sciences-physiques.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/RMN.htm> ;
- [7] <http://www.univ-reims.fr/icmr/les-services-de-l-icmr/service-commun-d-analyse/resonance-magnetique-nucleaire-rmn,9944,17768.html> ;
- [8] Article rédigé par :Igor chourpa professeur de Chimie Analytique Université François Rabelais, Tours.) (<http://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/raman.pdf> ;
- [9] Mathieu Jourdain Spectroscopy Product Manager Metrohm France Complémentarités de la spectroscopie Infrarouge et Raman – Page | 1-2-3 ;
- [10] P :24 Um5a-FSR / Licence Sciences de la Matière Chimie / Parcours «Sciences Analytiques, Qualité & Environnement » & Parcours « Sciences des Matériaux et des Minéraux » / Cours de Spectroscopie / S. ZAYDOUN ;
- [11] Spectrométrie RamanAuteur(s) : Jacques BARBILLAT, Daniel BOUGEARD, Guy BUNTINX, Michel DELHAYE, Paul DHAMELINCOURT, François FILLAUX-Date de publication : 10 sept. 1999 ;
- [12] NOTICE: Travaux pratiques avancés Raman Spectroscopy Section de physique – SB- R. Sanjinés Date: 10.05.2014 ;
- [13] <http://sciences-physiques.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/RAMAN.htm> ;
- [14] http://sti.epfl.ch/webdav/site/sti/shared/smx/2007/TPII_DSC_LP.pdf ;
- [15] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-thermiques-d-analyse-42384210/thermogravimetrie-p1260>;
- [16] <http://www.cnrsrnrt.tn/upload/files/ATD.pdf> ;

Chapitre IV :

Partie expérimentale

Introduction

1^{ère} Partie: Synthèse de deux nouveaux poly (liquides ioniques): le chlorure de 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium-CO-Styrène

4.1 Synthèses des liquides ioniques, dérivés d'imidazolium (1-vinylimidazolium) CO-polystyrène

D'une façon générale, la première étape réactionnelle fait intervenir une réaction de quaternarisation par addition d'un halogénure d'alkyle sur un dérivé vinylimidazole, aboutissant au sel d'halogénure. Ce dernier donne ensuite le sel ionique via une réaction de métathèse par un échange mutuel d'anion, selon le schéma réactionnel suivant :

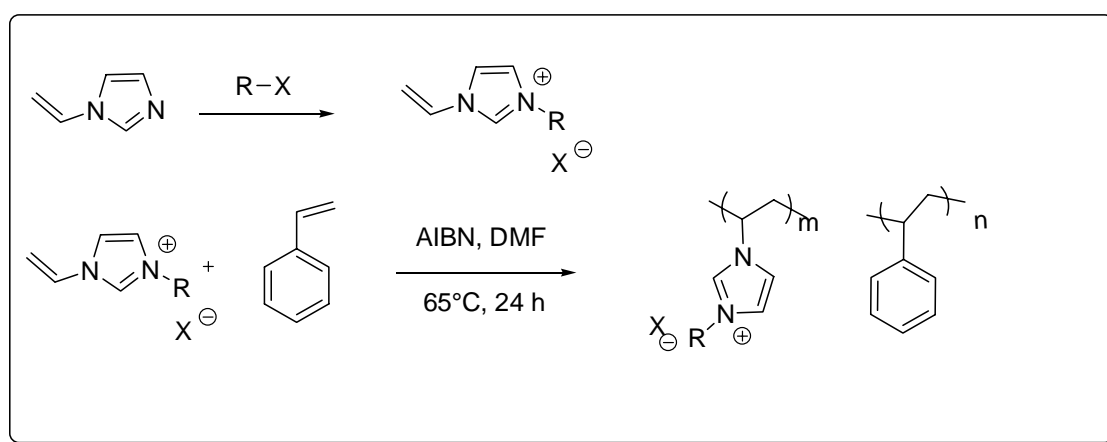


Fig. 4.1 Schéma général de synthèse des poly(liquides ioniques) dérivés d'imidazolium

4.1.1 Réactifs et matériaux

Les réactifs utilisés dans cette étude sont 1-vinylimidazole 99% le 2-chloroethanol 99%, Styréne , AIBN, l'acétonitrile, l'éther diéthylique (99%), dichlorométhane, acide sulfurique est utilisé sans aucune autre purification.

4.1.2 Synthèse de chlorure 1-(hydroxyéthyl) Vinylimidazolium [EtOHVIM⁺][Cl⁻]. [1]

La synthèse du liquide ionique a été réalisée en respectant le protocole suivant : dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un agitateur magnétique, on introduit un mélange équimolaire de 2-chloroéthanol (10mmol, 0,67ml) et de 1-Vinylimidazole (10mmol, 0.97ml). (**Fig4.1**),[2-3].Le mélange est porté à 75°C pendant 24 h sous vive agitation magnétique.

4.1.2.1 Purification

Le produit obtenu liquide à température ambiante, le liquide est lavé plusieurs fois avec 100 ml d'éther. Une fois le solvant évaporé, le sel est séché également à 60°C sous vide.

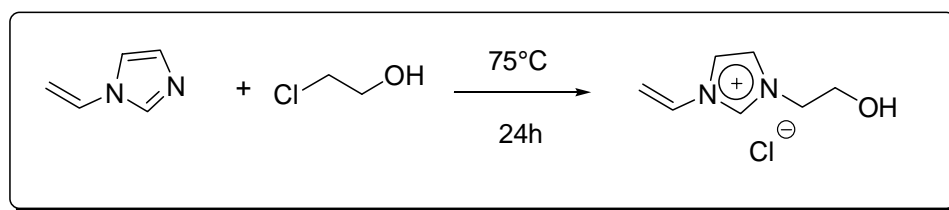


Fig. 4.2 réaction de quaternisation .[1]

Rendement (%): 98

Un test de solubilité du liquide ionique synthétisé dans différents solvant a été effectué. Les résultats de ce test sont consignés dans le (tableau.4. 1) ci-dessous.

Tableau.4.1. Test de solubilité de [EtOHVIM⁺][Cl⁻]

Solvant	Solubilité
Acétonétrile	Soluble
Dichlorométhane (DCM)	Insoluble
Ethanol	Soluble
Dioxane	Insoluble
Tétrahydrofurane (THF)	Insoluble
Chloroforme	Insoluble
Diméthylformamide (DMF)	Soluble

4.1.3 Synthèse de poly (chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3 Vinylimidazolium)

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et un agitateur magnétique, on introduit (10mmol, 0,94g) de chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium et 0,05g d'AIBN, dans 10ml de DMF. Le mélange est porté à 65°C sous atmosphère inerte (N₂) (**Fig. 4.3**). [1]

4.1.3.1 Purification

Après 6h d'agitation, le brut de réaction est refroidi à température ambiante puis dissous dans 20 ml d'éthanol, Le polymère précipite et il est récupéré par filtration sous la forme d'une poudre jaune [1-4-5].

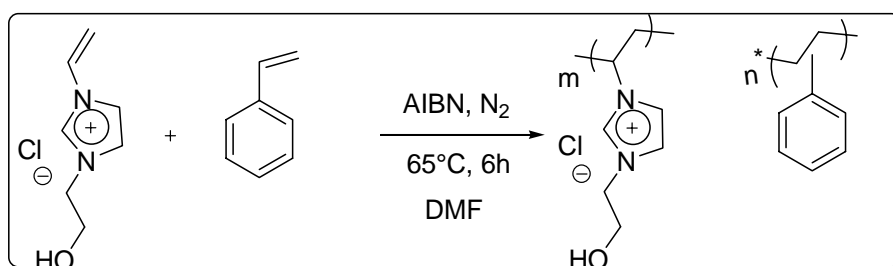


Fig. 4.3 Polymérisation de ([EtOHVIM⁺][Cl⁻])-co-Styrène

Rendement(%) : 30

Aspect :Solide jaune

4.1.4 Les résultats de RMN

Les détails de spectres sont donnés ci-dessous

RMN ^1H (400 MHz, D_2O): $\delta = 9.12$ (s, 1H, H-2); 7.85 (s, 1H, H-4 ou H-5); 7.67 (s, 1H, H-4 ou H-5); 7.22 (t, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.88 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.49 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.41 (t, 2H, NCH_2); 4.01 (q, 2H, CH_2OH) (**Fig.4.4**).

RMN ^{13}C (400 MHz, D_2O) : $\delta = 134.9$ (C-2); 128.2 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 123.1 (C-4); 119.5 (C-5); 109.9 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 59.6 (NCH_2); 51.9 (CH_2O) (**Fig.4.5**).

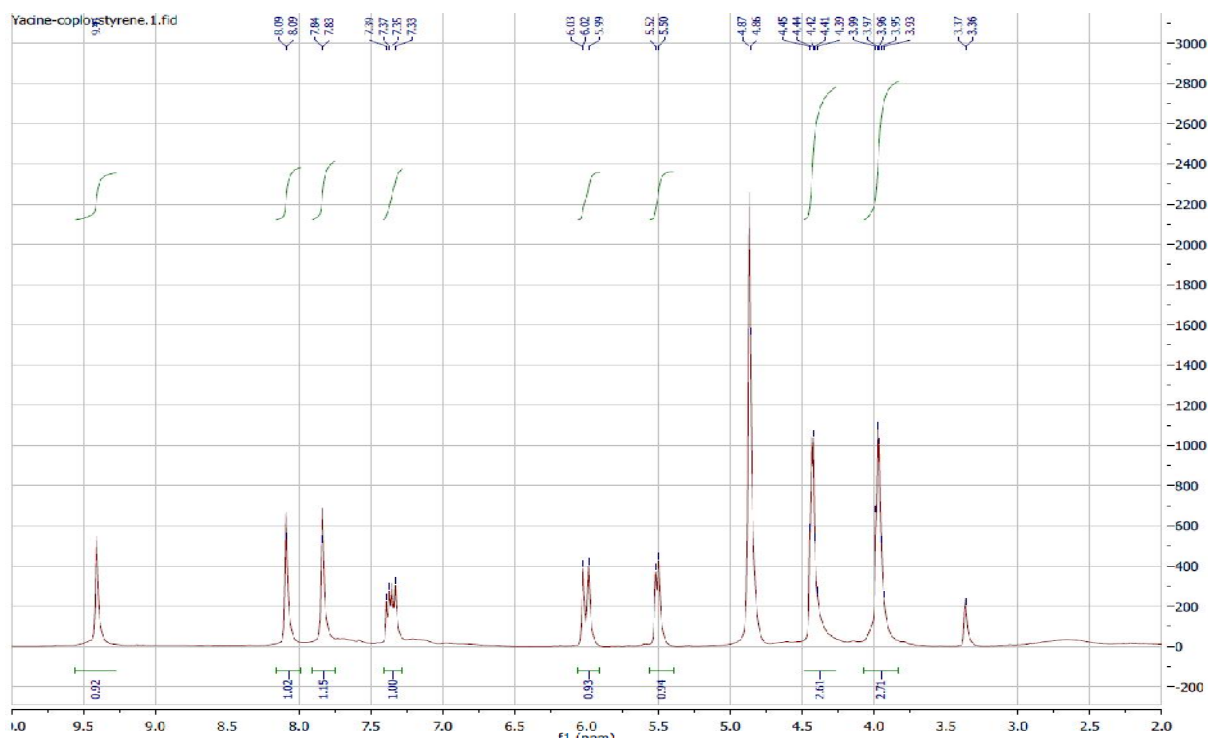


Fig.4.4. Spectre RMN ^1H du poly([EtOHVIM $^+$][Cl $^-$])-co-Styrène dans D_2O

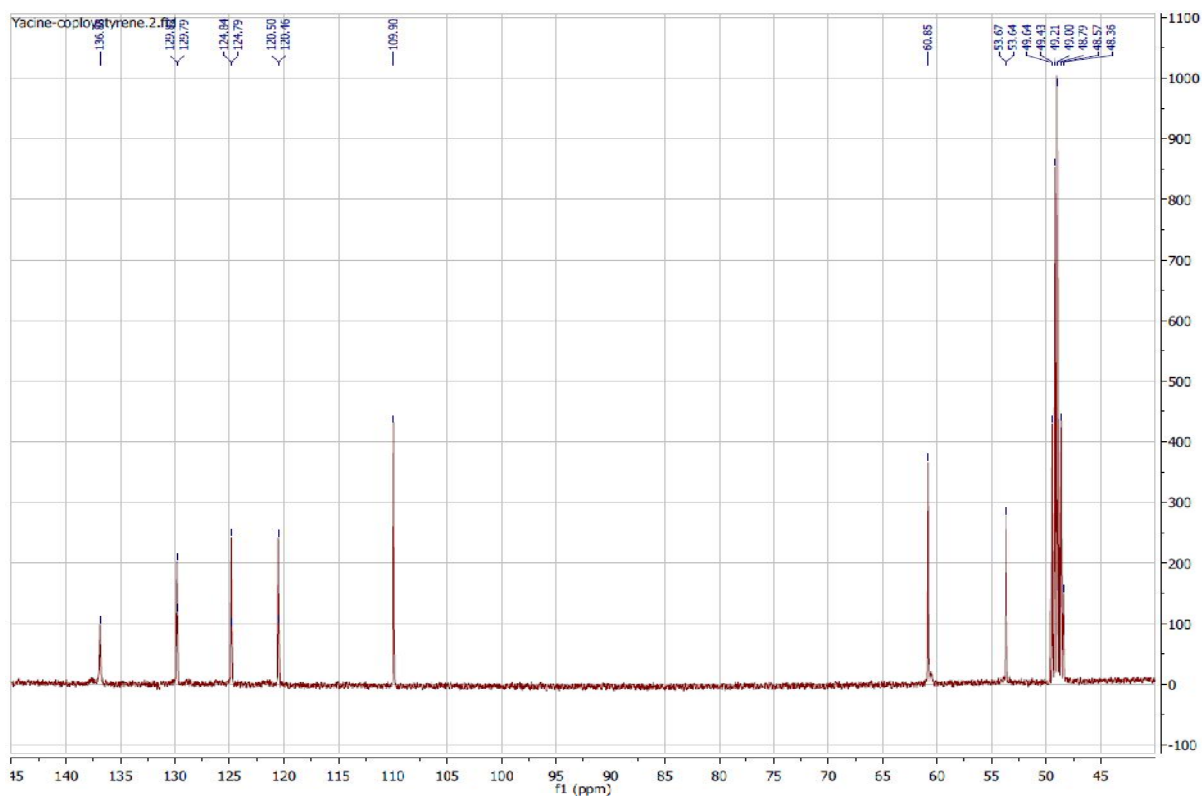


Fig.4.5. Spectre RMN ^{13}C du poly($[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$)-co-Styrène dans D_2O

Un test de solubilité du poly (liquide ionique) synthétisé dans différents solvant a été effectué. Les résultats de ce test sont consignés dans le (tableau 4.2) ci-dessous

Tableau.4.2. Test de solubilité du poly ($[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$)-co-styrène

Solvant	Solubilité
H_2O	Soluble
Dichlorométhane (DCM)	Insoluble
Méthanol (MeOH)	Soluble
Dioxane	Insoluble
Tétrahydrofurane (THF)	Insoluble
Toluène	Insoluble
Diméthylformamide (DMF)	Insoluble

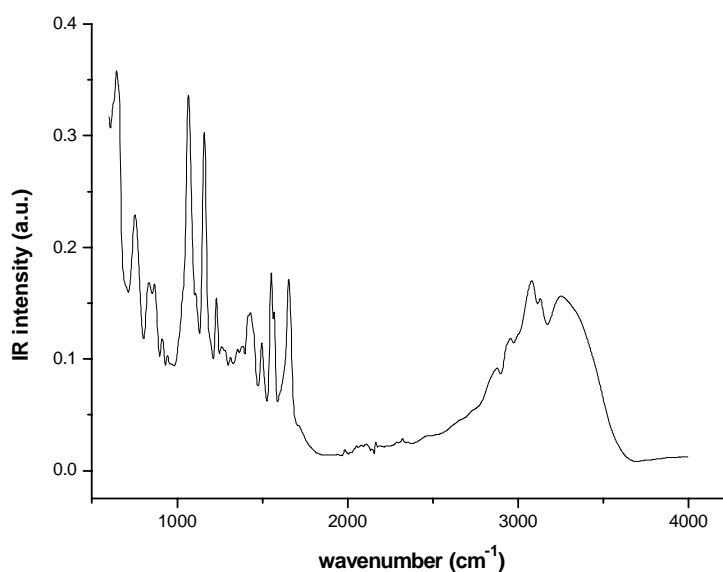


Fig.4.6. Les spectres FTIR/ATR de poly chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium-co-styrène dans le domaine spectral 3500–600 cm^{-1}

Tableau. 4.3 : Les bandes d'absorption IR

[EtOHMIM ⁺][H ₂ PO ₄]	Liaison	Nombre d'onde
1348	liaison O-H alcool primaire	entre 1260 et 1350 cm^{-1}
3200	liaison O-H liée (liaison hydrogène)	Entre 3100 et 3500 cm^{-1}
1162	liaison C-N	entre 1020 et 1220 cm^{-1}
738	liaison C-H aromatique trisubstitué symétrique	1ère bande entre 670 et 730 cm^{-1}
823	liaison C-H aromatique trisubstitué asymétrique	1ère bande entre 800 et 860 cm^{-1}

4.2 Thermogramme de poly ([EtOHVIM⁺] [Cl⁻]).

4.2.1 Conditions expérimentales

La caractérisation par DSC a été effectuée avec un système de calorimétrie différentielle (NETZSCH DSC 204 F1) avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 5°C/min, en effectuant deux cycles de chauffe et de refroidissement pour éliminer les traces d'eau et de solvant dans une plage de température de (-100 jusqu'à 200°C) sous Argon. La procédure expérimentale est la suivante

4.2.2. Thermogramme en DSC

On observe sur le thermogramme du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium, deux pics : un pic endothermique. On note également un changement de la ligne de base avant le pic de fusion, traduisant une transition vitreuse pour notre échantillon (**Fig4.7**)[6-7]. On mesure sur le thermogramme les valeurs suivantes pour :

- La température de la transition vitreuse : $T_g = -66^\circ\text{C}$
- La température de fusion : $T_F = 146^\circ\text{C}$ (voir Tableau IV.2)

Tableau4.4. Les propriétés thermiques de poly ([EtOHVIM⁺][Cl⁻])-co-styrène. T_g = température de transition vitreuse, T_C =température de cristallisation, T_F = température de fusion

Liquide ionique	T start (°C)	T offset (°C)	T _g (°C)	T _f (°C)
poly([EtOHVIM ⁺][Cl ⁻])-co-styrène	-100	200	-66	146

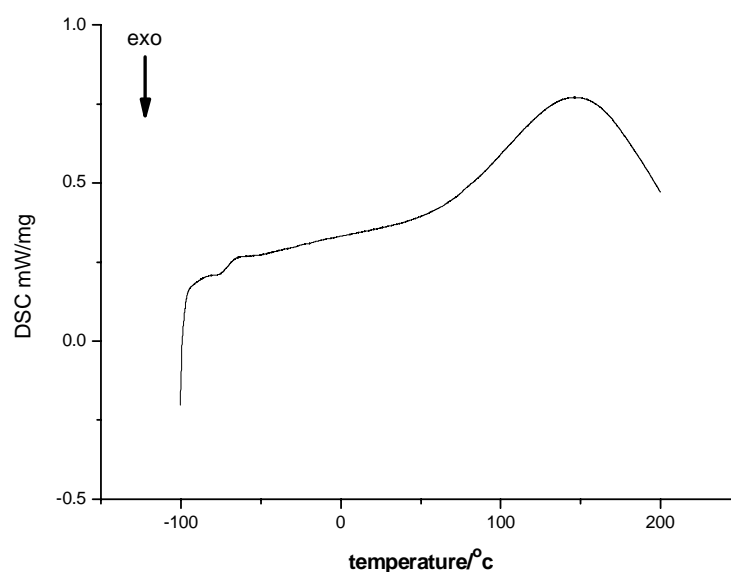


Fig4.7 Le spectre DSC de poly chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium-co-styrène

4.3 Etude des propriétés diélectriques

4.3.1 Dispositif expérimental

Les mesures diélectriques ont été réalisées dans une large gamme de fréquences (12 Hz à 200 KHz) et permettent de suivre la variation de la polarisation en fonction de la fréquence du champ électrique ainsi qu'en fonction de la température. On peut atteindre par ces mesures, la valeur de ϵ_1 (permittivité relative réelle), de ϵ_2 (permittivité relative imaginaire) qui représentent la permittivité complexe ϵ^* . A partir de ces mesures, plusieurs modèles vont pouvoir être utilisés pour remonter aux caractéristiques diélectriques du matériau étudié.

4.3.2 Etude du poly([EtOHVIM⁺][Cl⁻])-co-styrène

Les (Figs.4.8, 4.9 et 4.10) représentent respectivement les variations de la permittivité relative réelle, (ϵ_1), imaginaire (ϵ_2) et la variation du logarithme de la conductivité $\log(\sigma(\Omega^{-1}\text{m}^{-1}))$ en fonction de la température pour une série de cinq fréquences : 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz.

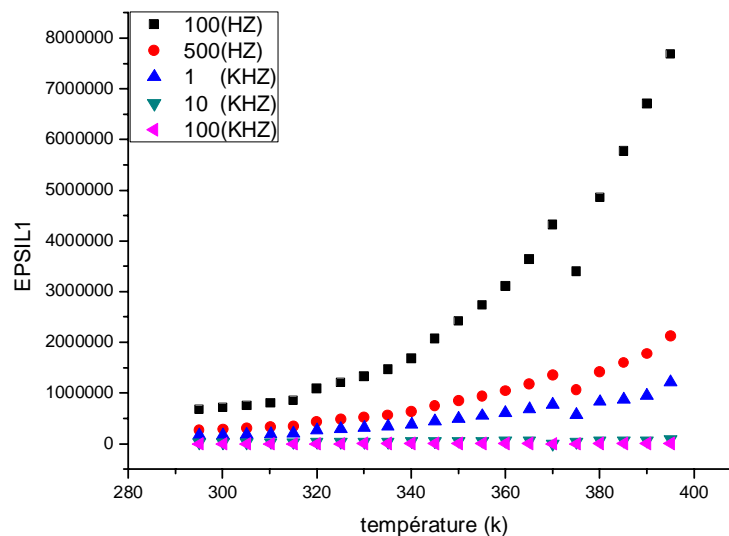


Fig.4.8.Variation de la permittivité (EPSIL1) en fonction de la température pour différentes fréquences.
poly([EtOHVIM⁺][Cl⁻])-co-styrène

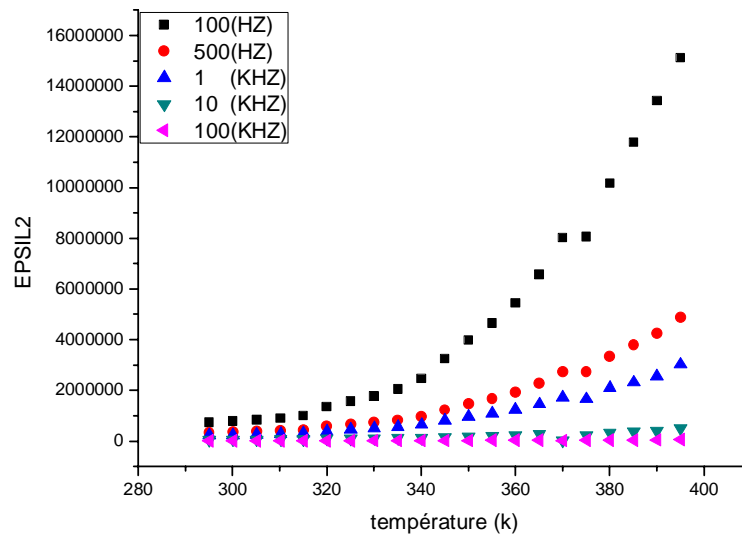


Fig. 4.9. Variation de la permittivité (EPSIL2) en fonction de la température pour différentes fréquences poly([EtOHVIM⁺][Cl⁻])-co-styrène

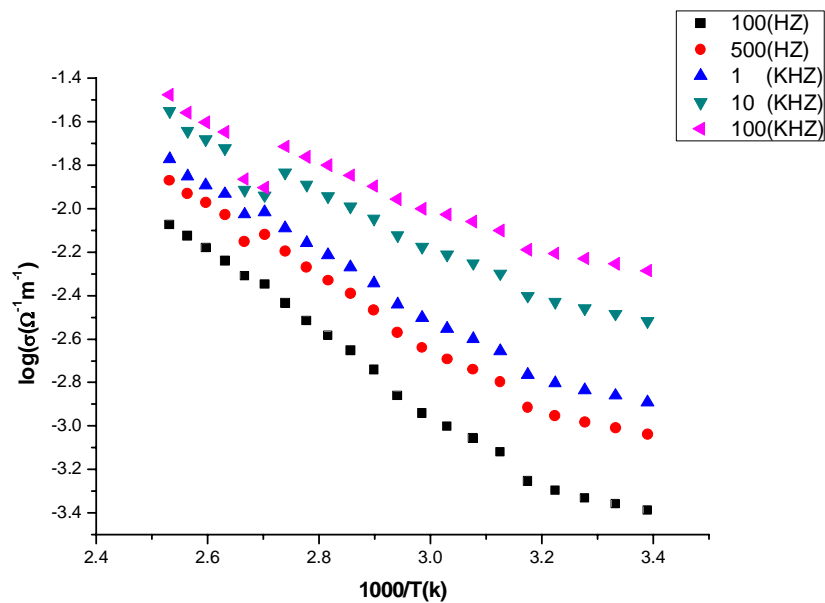


Fig. 4.10. Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquence. poly([EtOHVIM⁺][Cl⁻])-co-styrène

A partir des deux figures (**Fig. 4.8**) (**Fig. 4.9**), nous remarquons une augmentation importante de la permittivités relatives réelle, (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) pour les fréquences 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz après la température du début de fusion T_f . Cette augmentation est associée à l'apparition du phénomène de polarisation des électrodes.

Nous remarquons aussi que la conductivité de poly([EtOHVIM⁺][Cl⁻])-co-styréne pour les 5 fréquences, (**Fig. 4.10**), a été jugée très élevée entre la température ambiante et 400 K. L'énergie d'activation mesurée à partir de la conductivité est de 0,12 eV de 340K à 400K et $E_a=0.076$ eV de 300 à 340K. Pour Les cinq fréquences Déterminé par l'équation d'Arrhenius, cette énergie est associée à la mobilité des ions.

Conclusion

Dans cette partie expérimentale, nous avons préparé nouveau poly(liquides ioniques) tels que le poly chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium-co-styréne.

En premier, le composé a été caractérisés par des mesures spectroscopiques de RMN¹H et ¹³C pour confirmer leurs structures chimiques.

En second, nous avons étudié les comportements thermiques de cette poly (liquide ionique) à base d'imidazolium en fonction d'anions utilisés Cl⁻ par des mesures de Thermogramme en DSC

Et enfin, nous avons étudié la polarisation des électrodes et l'énergie d'activation par spectroscopie diélectrique.

Références bibliographiques

- [1] M. Debdab, F. Mongin, et J. P. Bazureau, « Ionic-liquid-supported synthesis of amines and derivatives », *Synthesis*, vol. 2006, n° 23, p. 4046–4052, 2006.
- [2] W.-L. Dai, B. Jin, S.-L.Luo, S.-F.Yin, X.-B.Luo, et C.-T. Au, « Cross-linked polymer grafted with functionalized ionic liquid as reusable and efficient catalyst for the cycloaddition of carbon dioxide to epoxides », *Journal of CO2 Utilization*, vol. 3, p. 7–13, 2013.
- [3] J. M. Obliosca, S. D. Arco, et M. H. Huang, « Synthesis and optical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium lauryl sulfate ionic liquids », *Journal of fluorescence*, vol. 17, n° 6, p. 613–618, 2007.
- [4] D. Kuzmiczet *al.*, « Functional mesoporous poly (ionic liquid)-based copolymer monoliths: From synthesis to catalysis and microporous carbon production », *Polymer*, vol. 55, n° 16, p. 3423–3430, 2014.
- [5] M. D. Green *et al.*, « Tailoring macromolecular architecture with imidazole functionality: A perspective for controlled polymerization processes », *European Polymer Journal*, vol. 47, n° 4, p. 486–496, 2011.
- [6] S. Wellens, R. Goovaerts, C. Möller, J. Luyten, B. Thijs, et K. Binnemans, « A continuous ionic liquid extraction process for the separation of cobalt from nickel », *Green Chemistry*, vol. 15, n° 11, p. 3160–3164, 2013.
- [7] J. Yuan et M. Antonietti, « Poly (ionic liquid) s: Polymers expanding classical property profiles », *Polymer*, vol. 52, n° 7, p. 1469–1482, 2011.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Nous rappelons que l'objectif de ce travail est la synthèse d'un nouveau poly(liquide ionique) correspondant à base d'imidazolium .

Ces composés ont été caractérisés par des mesures thermiques telles que DSC, ATG, par des analyses spectroscopiques telles que RMN, FTIR/ATR et par des mesures diélectriques.

Chacune d'entre elles, nous a donné une information très importante sur les structures chimiques ,les comportements thermiques, la polarisation des électrodes et l'énergie d'activation de poly(liquides ioniques)s tels que le poly chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium-co-styréne.

Résumé

Résumé:

Dans cette présente thèse, nous avons étudié par polymérisation, l'influence des liquides ioniques sur la polymérisation de costyrène, et les différents transits ou changement de phases qu'on peut obtenir. L'ajout de liquide ionique à la réaction de polymérisation de costyrène en tant qu'équivalent synthétique s'est révélé une méthode judicieuse, afin de changer les propriétés de copolystyrène

La caractérisation de la structure de copolystyrène a été réalisée par Spectroscopie IR, RMN et les mesures de la conductivité diélectrique ont été obtenues par la méthode des quatre pointes. Chacune d'entre elles, nous a donné une information très importante. La combinaison de ces informations, nous a aidés d'affirmer que le liquide ionique améliore les propriétés de copolystyrène en particulier la conductivité qui est parmi les propriétés les plus importantes de ce type de polymère.

Mot clés : Polymère, Liquide ionique, copolystyrène

Abstract:

In this thesis, we have studied by polymerization, the influence of ionic liquids on the polymerization of Costyrene, and the different transits or changes of phases that can be obtained. The addition of ionic liquid to the costyrene polymerization reaction as a synthetic equivalent has proven to be a judicious method, with the effect of changing the properties of Copolystyrene

The characterization of the Copolystyrene structure was performed by IR spectroscopy, NMR, and the measurements of the dielectric conductivity were obtained by the four-spike method. Each of them gave us very important information. The combination of this information has helped us to assert that the ionic liquid improves the properties of copolystyrene especially the conductivity which is among the most important properties of this type of polymer.

Key words: Polymer, ionic liquid, Copolystyrene

ملخص :

في هذه الأطروحة، درسنا بواسطة البلمرة. تأثير السوائل الأيونية على بلمرة الكوسترين، والعبور أو تغيير المراحل المختلفة التي يمكن الحصول عليها. إضافة السائل الأيوني إلى تفاعل البلمرة من الكوسترين كمكافئ الاصطناعية يكشف عن طريقة معقولة والتي لها تأثير على تغيير خصائص الكوبوليسترين

وقد تم توصيف بنية الكوبوليسترين بواسطة الأشعة تحت الحمراء الرنين المغناطيسي النووي وقياسات التوصيل الكهربائي تم الحصول عليها بواسطة طريقة أربع نقاط. كل واحد منهم أعطانا معلومات هامة جدا. وقد ساعدنا الجمع بين هذي المعلومات لتأكيد أن السائل الأيوني يحسن خصائص الكوبوليسترين، وخاصة الموصلية التي هي من بين أهم خصائص هذا النوع من البوليمر

الكلمات المفتاحية : بوليمر، السائل الأيوني، الكوبوليسترين