

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de chimie

Mémoire

Présenté par :

Mr HARRIR Yassine
Mr FEGHOULE Djamel eddine

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie
Spécialité: Chimie des Polymères

Sujet :

Synthèse et caractérisation des copolymères (vinyle imidazolium-co-vinyle pyridine et vinyle imidazolium-co-méthacrylate de méthyle) et liquide ionique.

Soutenu le : 30 Mai 2016

Devant le jury:

• Mr : BELARBI El-habib	Pr	Président
• Mr : BENHEBAL Elhadj	MCA	Examineur
• Mme : ABDELMALEK Ilham	MAA	Examinatrice
• Mr : DEBDAB Mansour	MCA	Encadreur

Remerciements

*Nos remerciements vont en premier lieu à **ALLAH** le tout puissant qui nous a donné le courage, la force et la santé pour réaliser ce travail.*

Nous remercions ainsi les personnes qui contribuent à son succès, grâce à leur soutien, leur conseil ou tout simplement leur bonne humeur.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de synthèse et catalyse (LSCT) à l'Université "Ibn Khaldoun", - Tiaret.

*Nos remerciements vont à notre encadreur Monsieur **DEBDAB MANSOUR**, Maître de conférences classe "A" et Monsieur **CHAKER YASSINE** doctorant et membre dans le laboratoire de synthèse et catalyse (LSCT) à l'Université "Ibn Khaldoun", - Tiaret. Qui nous a confié ce sujet, pour ses conseils, ses encouragements, ses patientes et ses soutiens et l'aide précieuse qu'il nous a apporté lors de la réalisation de ce mémoire.*

Nous remercions très vivement les membres de jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail :

*Nos sincères remerciements vont à Monsieur **Mr.H.BELARBI**, "Professeur" à la faculté des sciences de la Matière de l'Université "Ibn Khaldoun", de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Nous adressons nos respectueux remerciements au **Mme I.ABDELMALEK**, Maître-assistant Classe "A" à l'Université "Ibn Khaldoun", Qui a bien voulu accepter que cette soutenance se fasse devant elle, ce qui nous honore et nous comble.*

*Nos remerciements iront également au **Mr. H.BENHEBAL**, Maître de conférences classe "A" à l'Université "Ibn Khaldoun", pour sa présence.*

*Nous adressons nos respectueux remerciements à la responsable de spécialité **Melle L.BENNABI**, Maître-assistant Classe "A" à l'Université "Ibn Khaldoun", et **Mme H.MABRAK**, Maître-assistant Classe "A" à l'Université "Ibn Khaldoun", pour leurs contributions de près ou de loin aux accomplissements de ce travail.*

En fin nous remercions les enseignants et toutes personnes Qu'ils nous soutenu dans les moments les plus difficiles.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail qui vient couronner de longues années de labeur à :

Ma chère maman pour l'affection qu'elle m'a toujours portée et le réconfort moral que j'ai toujours trouvé auprès d'elle.

Mon père qui m'a toujours encouragée à poursuivre mes études et m'a souhaitée le succès.

Mes beaux-frères Abdessamedet Abdelghanipour leur tendresse, leur complicité et leur présence.

Ma chère amie Loubna pour son soutien, son encouragement et son affection.

Mes amies.

Harrir Yassine.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail qui vient couronner de longues années de labeur à :

Ma chère maman pour l'affection qu'elle m'a toujours portée et le réconfort moral que j'ai toujours trouvé auprès d'elle.

*Mon frère **Mohamed** et ma petite sœur **Lamispour** leur tendre affection et soutien qu'il me porte depuis toujours, ainsi que tout les membres de ma famille.*

Ainsi que mes amis pour m'avoir aidé et encouragé dans mon travail.

Feghoul Djamel eddine.

Sommaire

Liste des Tableaux.....	I
Liste des Figures.....	II
Liste des Symboles et des Abréviations	III
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Les polymères

I.1. Introduction.....	4
I.2. Historique.....	4
I.3. Les polymère.....	5
I.4. Les monomères.....	5
I.5. Propriétés des polymères.....	5
I.6. Propriétés physiques des polymères.....	5
I.6.1. La masse volumique.....	6
I.6.2. La température.....	6
I.6.3. Solubilité.....	6
I.6.4. Morphologie.....	7
I.7. Applications des polymères.....	7
I.8. Réactions de polymérisation.....	8
I.8.1. Réaction de polycondensation.....	8
I.8.2. La polymérisation en chaîne.....	9
I.9. Polymérisation radicalaire.....	9
I.10. La polymérisation ionique.....	12
I.11. Polymérisation par transfert de groupe.....	12

Sommaire

I.12. Différentes classes des polymères.....	12
I.13. Les copolymère.....	16
I.14. Classification des copolymères.....	16
I.14.1. Copolymères à structure homogène.....	16
I.14.2. Copolymères à structure hétérogène.....	17
I.15. Architecture des copolymères.....	18
I.16. Equation de copolymérisation.....	18
I.17. Domaine d'application de l'équation de copolymérisation.....	21
I.18. Influence de rapport de réactivité sur types de copolymérisations.....	23
I.19. Conclusion.....	24
Références bibliographiques.....	25

Chapitre II: Les liquides ioniques

II.1. Introduction.....	28
II.2. Historique.....	28
II.3. Définition.....	29
II.4. Structure des liquides ioniques.....	29
II.4.1. Cations.....	29
II.4.2. Anions.....	31
II.5. Synthèse des liquides ioniques.....	33
II.6. Propriétés générales des liquides ioniques.....	34
II.6.1. Propriétés physicochimiques.....	35
II.6.2. Viscosité, Densité et Température de fusion.....	35
II.6.3. Polarité.....	37

Sommaire

II.6.4. Solubilité.....	37
II.6.5. Conductivité.....	38
II.6.6. Toxicité des liquides ioniques.....	38
II.7. Applications en synthèse organique.....	39
II.8. Les diverses applications des liquides ioniques.....	40
II.9. Polymérisation des liquides ioniques.....	41
II.10. Conclusion.....	45
Références bibliographiques.....	46

Chapitre III: Partie expérimentale

III.I. Appareillage.....	51
III.1.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	51
III.1.1.1. Principe et méthodes.....	51
III.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	52
III.2.1. Principe de l'appareil.....	52
III.2.2. La transition vitreuse.....	53
III.2.2.2. La température de la transition vitreuse (Tg).....	53
III.2.3. La spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier (FTRI).....	54
III.2.3.1. Principes de la spectroscopie infra- rouge.....	55
III.3.3. Spectromètre de masse.....	55
III.3.3.1. Principe et appareillage.....	55
III.3.4.Synthèse de la phase liquide ionique.....	56
III.3.4.1.Synthèse de chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.....	56

Sommaire

III.3.4.2. Test de solubilité.....	56
III.3.4.3. Caractérisation par RMN.....	57
III.3.4.3. Caractérisation par infrarouge.....	58
III.3.4.4. Caractérisation par DSC.....	59
III.3.5. Synthèse de poly-chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.....	60
III.3.5.1. Test de solubilité.....	61
III.3.5.2. Caractérisation par infrarouge.....	64
III.3.5.3. Caractérisation par DSC.....	65
III.3.6. Synthèse de poly-4-vinylpyridine.....	66
III.3.6.1. Test de solubilité.....	67
III.3.7. Tentative de synthèse de poly-1-vinylimidazole.....	67
III.3.8. Tentative de Synthèse de co-polymère(MMA - 1-vinylimidazole).....	68
III.3.9. Tentative de synthèse de co-polymère (4-vinylpyridine – liquide ionique).....	68
III.3.10. Synthèse de co-polymère (méthacrylate de méthyle – liquide ionique).....	69
III.3.10.1. Test de solubilité du co-polymère(méthacrylate de méthyle – chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium).....	71
Conclusion générale.....	72

Liste des Tableaux

Tableau.I.1.	Les domaines d'application des polymères.....	7
Tableau.I.2.	Influence du mode d'amorçage sur la valeur de r_1 et r_2	22
Tableau.II.1.	Les points de fusion de différents liquides ioniques [Rmim] [X].....	37
Tableau.II.2.	Densité et viscosité de [bmim] ⁺	37
Tableau.III.1.	Test de solubilité du 1-vinylimidazol-3-ium.....	56
Tableau.III.2.	Attribution des différentes bandes de vibration de chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.....	58
Tableau.III.3.	Test de solubilité du polychlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.....	61
Tableau.III.4.	Attribution des différentes bandes de vibration de poly-chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.....	64
Tableau.III.5.	Test de solubilité du P4-vp.....	67
Tableau.III.6.	Test de solubilité du co-polymère(méthacrylate de méthyle – chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium).....	71

Liste des Figures

Figure.I.1.	Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia.....	14
Figure.I.2.	Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.....	15
Figure.I.3.	Représentation schématique des différentes compositions moléculaires et architectures des copolymères.....	18
Figure.I.4.	Copolymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle.....	23
Figure.II.1.	Structure des cations les plus utilisés.....	31
Figure.II.2.	Structure des anions les plus utilisés.....	33
Figure.II.3.	Synthèse des liquides ioniques.....	34
Figure.II.4.	Hydrophobicité des cations et des anions.....	39
Figure.II.6.	Cycloaddition de CO ₂ en époxydes	41
Figure.II.7.	Diverses applications des liquides ioniques	42
Figure.III.1.	Exemples de valeurs des vibrations de valence (C=O ou C-O) de carbonyles, carboxyles et dérivés divers.....	55
Figure.III.2.	Représentation de l'aspect physique de poly-chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.....	61
Figure.III.3.	Représentation de l'aspect physique de P4-vp.....	66
Figure.III.4.	Montage de la polymérisation.....	70
Figure.III.5.	Représentation de l'aspect physique de co-polymère(MMA –liquide ionique).....	70

List des Symboles et des Abréviations

4-VP	: 4-vinylpyridine.
MMA	: Méthacrylate de méthyle.
AIBN	: Azobisisobutyronitrile.
LIs	: Liquides ioniques.
P4-VP	: Poly (4-vinylpyridine).
PMMA	: Poly (Méthacrylate de méthyle).
DCM	:Dichlorométhane.
DMF	: N, N-iméthylformamide.
THF	:Tétrahydrofurane.
EtOH	: Ethanol.
MeOH	: Méthanol.
[bmim]⁺	: Butylméthylimidazolium.
Rdt	:Rendement.
CP	:Copolymère.
r₁	: Réactivité de monomère M ₁ .
r₂	: Réactivité de monomère M ₂ .
M₁	: Monomères 1.
M₂	:Monomères 2.

K	: Constante de la vitesse disparition de monomère.
AML	: Équation d'Alfrey Mayo et Lewis.
T_g	:Température de transition vitreuse.
T_f	: Température de fusion.
DSC	: Calorimétrie différentielle à balayage.
RMN ¹H	: Résonance magnétique nucléaire du proton.
RMN ¹³C	:Résonance magnétique nucléaire du carbone.
FTRI	: La spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier.
A	:Absorbance.
T	:Transmittance.
λ	:Langueur d'onde.
ε	: Coefficient d'extinction molaire.
δ	:Déplacement chimique.
ν	: Vibration d'élongation.
β	: Vibration hors plan.
γ	: Vibration dans le plan.

Introduction générale

Introduction générale

Le mot « polymère » vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités. En effet, le concept de macromolécules a été établi par H. Staudinger (prix Nobel de Chimie 1953) dans les années 1920 [1].

Un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué de longues chaînes où les unités de répétition sont toutes les mêmes (homopolymère) ou de nature différente (copolymère).

Un copolymère est un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomère chimiquement différents, appelés co-monomères. Il est donc formé d'au moins deux motifs de répétition[2].

Ces matériaux possèdent des propriétés physico-chimiques et mécaniques intermédiaires avec celles obtenues sur les homopolymères correspondants.

On distingue habituellement deux types principaux de copolymères suivant la manière dont les motifs de répétition sont répartis dans les chaînes macromoléculaires, qui sont les copolymères à une structure chimique homogène et les copolymères à une structure chimique hétérogène[3].

Par définition, les liquides ioniques sont des sels organiques possédant des points de fusion inférieurs à 100°C voire même, pour bon nombre d'entre eux, inférieurs ou proches de la température ambiante.

Le nombre élevé de combinaisons possibles anions-cations, permettant d'accéder à des sels ayant une telle propriété, a conduit le professeur Kenneth R. Seddon (Université de Belfast) à estimer, en 1999[4], que le nombre des liquides ioniques pouvant être potentiellement synthétisés devait être de l'ordre du trillion. Les liquides ioniques ou les sels fondus sont connus depuis fort longtemps, bien que la date de la découverte, ainsi que l'identité du découvreur du « premier » liquide ionique soient contestées. Ainsi, il semble que le nitrate d'éthylammonium ($C_2H_5NH_3NO_3$), qui présente un point de fusion de 12°C, est, si ce n'est le premier, tout au moins l'un des premiers liquides ioniques rapportés dans la littérature, sa synthèse ayant été décrite dès 1914 par P. Walden [5].

Introduction générale

L'une des utilisations la plus récente des liquides ioniques est celle d'électrolyte dans des batteries de nouvelle génération. Les liquides ioniques sont introduits comme dopant dans une matrice polymérique et permettent ainsi d'améliorer les performances et la fiabilité du système. Leurs principaux avantages résident en une grande stabilité chimique et thermique, un domaine de potentiel large où l'électrolyte ne montre pas de réactions électrochimiques susceptibles d'entraîner sa dégradation (fenêtre électrochimique), une faible pression de vapeur, et une conductivité ionique élevée même à température ambiante.

Afin d'améliorer la préparation de ces batteries de nouvelle génération, un groupe de chercheurs japonais mené par H. Ohno[6], a imaginé la synthèse de polymères ioniques c'est-à-dire la polymérisation des liquides ioniques possédant une fonction polymérisable. Cette méthode permet d'obtenir directement un polymère conducteur possédant les propriétés intéressantes du liquide ionique de départ. Cependant, plusieurs essais ont montré que la polymérisation entraînait une chute considérable de la conductivité.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres principaux qui sont:

- Le premier chapitre comporte deux parties, le premier détaille une synthèse bibliographique sur les polymères consacré à leur définition, leur historique, leur importante propriété physico-chimique et leurs applications. La deuxième partie sera sur une analyse bibliographique sur les copolymères.
- Nous réservons le deuxième chapitre à la présentation de quelques généralités sur liquides ioniques.
- Enfin le troisième chapitre est dédié à la synthèse et la caractérisation des polymères et copolymères et liquide ionique. Consacrée aux détails expérimentaux et précise tous les modes opératoires employés.

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

Références bibliographiques

- [1]: H. Staudinger, "Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen", (1932), Verlag, Julius Springer, Berlin.
- [2]: R. Maurice, "Traité des nouvelles technologies, série matériaux, les plastiques", (1990), académie des sciences/Paris, Hermès, 21.
- [3]: A. F. Hamielec, J. F. Macgregor, A. Penlidis, "copolymerization", (1985), 17.
- [4]: Kenneth R. Seddon, Belfast. Acta, (1999), 1430.
- [5]: P. Walden, Bull. Acad. Imper. Sci. (St Petersburg), (1914), 1800.
- [6]: M. Yoshizawa, H. Ohno, Electrochim. Acta, (2001), 46, 1723.

Chapitre I

Les polymères

I.1. Introduction

Depuis dizaines d'années, les polymères sont devenus des matériaux utilisés couramment dans l'industrie moderne. Ce secteur des matériaux à base de polymères connaît durant ces dernières décennies un développement intensif. La littérature sur ce sujet est immense et très riche[1]. Les peintures ou les matériaux plastiques sont des polymères ayant des propriétés certes très différentes, mais qui sont toutes dues aux rhéologies des chaînes macromoléculaires très variées.

La chimie des polymères consiste à l'étude des propriétés à l'échelle moléculaire qui dépendent fortement de leur nature chimique. Tandis que la physique des polymères suppose décrire ces propriétés par un nombre restreint de paramètres à partir desquels elle s'efforce d'obtenir des résultats plus généraux: solubilité, configuration, élasticité, viscosité, etc.[2].

Les macromolécules sont le centre de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres. Elles présentent une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques,...

La macromolécule la plus simple est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. Dans les chaînes macromoléculaires où tous les monomères sont identiques, la macromolécule est appelée homopolymère. Les chaînes composées de monomères différents sont appelées copolymères.

Ce chapitre a pour objet de présenter des généralités sur les polymères.

I.2. Historique

Bien que l'homme ait depuis longtemps utilisé des polymères naturels, comme les fibres textiles par exemple, il faut attendre 1830 pour que la science s'y intéresse. Au départ, on a transformé chimiquement des polymères naturels pour générer des polymères artificiels[3]. La vulcanisation du caoutchouc en 1844 par l'américain Charles Goodyear [4] et la production de nitrocellulose pour remplacer la soie en sont les deux grands exemples.

Le terme polymère est pour la première fois utilisé en 1866 par Berthelot [5] lors d'une de ses observations, il désigne ainsi probablement le premier polymère synthétique reconnu, le polystyrène.

Une étape importante est franchie avec la production industrielle de polymères synthétiques, comme la bakélite en 1910 [6].

Hermann Staudinger [7]. Ce dernier est le premier à proposer la notion de polymère comme connue aujourd'hui, il a ainsi ouvert la voie à la science et à la technologie des polymères. Il a obtenu le prix Nobel en 1953 pour ses travaux [7,8].

I.3. Les polymère

Définition : Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérive d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparé à partir de molécules appelées monomères.

I.4. Les monomères

Les monomères sont généralement des entités chimiques de faibles masses molaires ou de masses molaires peu élevées. En outre, les monomères possèdent une ou plusieurs fonctions chimiques potentiellement réactives.

I.5. Propriétés des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux, et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température,...) [9].

I.6. Propriétés physiques des polymères

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières polymériques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, les caractéristiques physiques générales des polymères sont :

I.6.1. La masse volumique : La masse volumique des matières polymériques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des polymères est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [9].

I.6.2. La température : La température de transition vitreuse " T_g " et la température de fusion " T_f " sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude d' matériaux polymérique.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement [10].

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

$$T_g < T_c < T_f < T_{\Delta T} \text{ [7].}$$

T_g : Température de transition vitreuse.

T_c : Température de cristallisation.

T_f : Température de fusion.

$T_{\Delta T}$: Température de décomposition thermique.

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [10].

I.6.3. Solubilité : La coexistence du soluté et du solvant à l'échelle moléculaire.

I.6.4.Morphologie : La morphologie d'un polymère, c'est-à-dire d'une part, la manière dont sont réparties, aux différentes échelles d'observation, les phases qui le composent et d'autre part, la régularité de cette répartition.

La morphologie d'un polymère c'est l'état supérieur d'organisation de la matière.

I.7. Applications des polymères

Les polymères constituent une des principales révolutions technique depuis longtemps. Ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie. (Voir Tableau.I.1).

Domaines	Exemples
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boites aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie.
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériel électrique et électronique et les communications	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.
Industrie au Tommobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, skaï, similicuir, non tissés.
Dans le domaine agricole	Colles, vernis, mousses.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.

Tableau.I.1. Les domaines d'application des polymères.

I.8. Les différentes méthodes de synthèse des polymères

Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser les polymères:

I.8. Réactions de polymérisation

La synthèse chimique est un procédé fondamental permettant de préparer et / ou de fabriquer une entité chimique à partir d'autres unités chimiques plus petites et structurellement différentes. La synthèse de molécules plus complexes fait généralement intervenir plusieurs étapes réactionnelles. C'est le contraire de l'analyse qui cherche à isoler des substances pour voir ensuite de quoi elles sont faites [11].

La synthèse macromoléculaire conduit à l'élaboration de polymère dans les masses moléculaires, leur distribution, la nature des extrémités de chaînes, la composition et la structure sont bien définies, constituent l'étape de base pour élaborer des édifices supramoléculaire dont l'architecture est contrôlée. Elles possèdent des applications et des propriétés spécifiques [12].

On distingue habituellement deux types principaux de polymérisation: les polymérisations en chaîne (polyaddition) et les polymérisations par étapes (polycondensation) [13].

I.8.1. Réaction de polycondensation

La polycondensation est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents (A, B), cette réaction mène à l'élaboration des macromolécules nommés polycondensats [14].

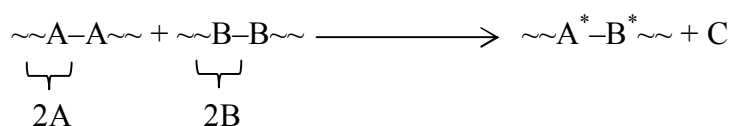


Schéma général de la polycondensation.

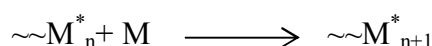
Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation.

Dans ce cas les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiation, sont de type ionique. Par un choix judicieux du groupement ionique initiateur, on peut dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique, c'est-à-dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orientée.

I.8.2. La polymérisation en chaîne [15]

Une réaction en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule de monomère M est additionnée à un centre actif porté par la chaîne en cours de croissance.

Si on appelle M_n^* une chaîne comportant, n unités constitutives et munie d'un centre actif, la polymérisation peut être schématisée par :



C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie: le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (Téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne.

Les réactions en chaîne se font en 3 étapes :

- L'initiation (ou amorçage).
- La propagation (ou croissance).
- La terminaison.

La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active ou la polymérisation par transfert de groupe.

I.9. Polymérisation radicalaire

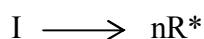
La Polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne et fait intervenir comme espèce active des radicaux ; elle se déroule en trois étapes: amorçage, propagation et terminaison. Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des

molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit atactique: il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe.

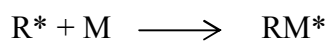
- **La première phase est la phase d'Amorçage**

Cette étape désigne la formation d'un centre actif sur une molécule de monomère M. Elle se produit en deux temps :

1. Formation d'un radical libre R* partir d'une molécule d'initiateur I.

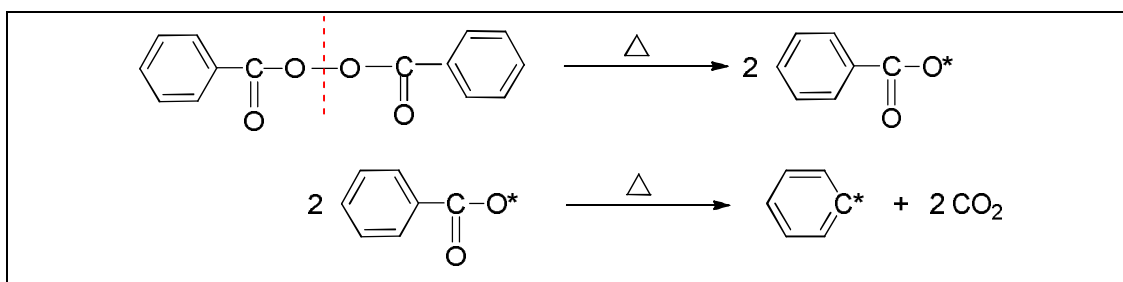


2. Addition du radical libre sur une mole de monomère M ; elle porte alors un centre actif.

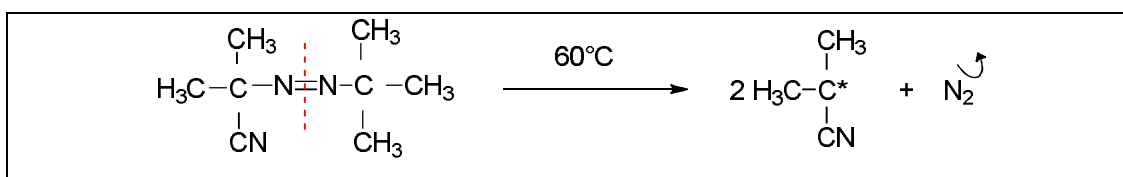


Amorceur (= initiateurs) les plus courants :

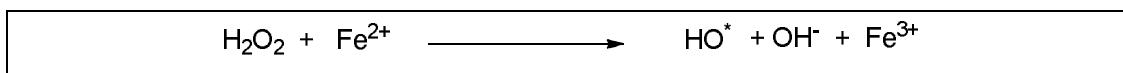
Peroxyde de benzoyle :



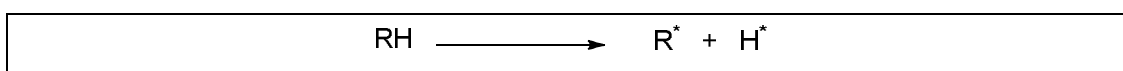
AIBN :



Redox :

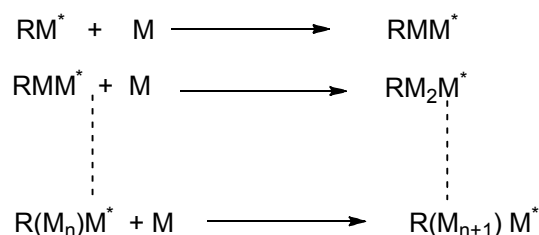


Rayonnement α, β, hv :



- **La deuxième phase est la phase de propagation**

Il s'agit de l'étape où se répète un grand nombre d'additions successives de molécules monomères M , sur le centre actif formé. Le temps nécessaire pour ajouter un monomère est très bref : il est de l'ordre de la milliseconde. Par suite plusieurs milliers d'additions peuvent s'effectuer en quelques secondes.

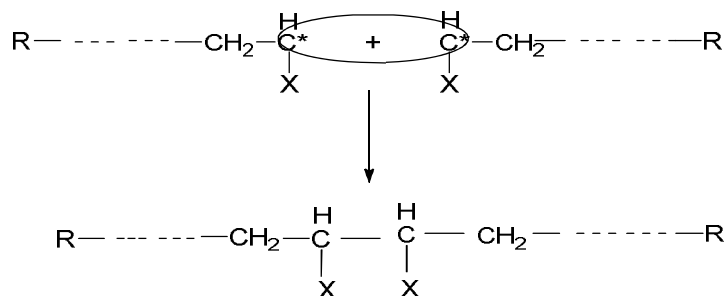


- **La troisième phase est la phase de terminaison**

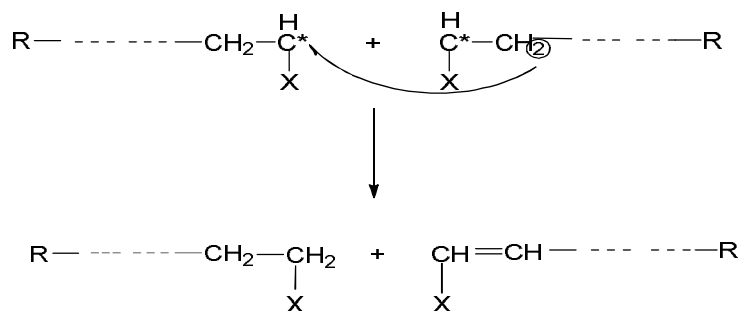
A ce stade la croissance de la chaîne de polymère s'arrête. Il y a disparition du centre actif. Les réactions de terminaison sont bimoléculaires sur 2 molécules en croissance.

Le mécanisme est :

Soit une **combinaison** :



Soit une **dismutation** : transfert d'un atome H :



I.10. La polymérisation ionique

Le centre actif est constitué par un ion et non plus un radical libre. Il existe deux types de réactions de polymérisation ionique :

I.10.1. Polymérisation anionique : Le centre actif est un carbanion, le groupement R à tendance à être accepteur d'électron, exemple : CN, COOR,...

I.10.2. Polymérisation cationique : Dans ce type de polymérisation, le centre actif est un carbocation, le groupement R à tendance à être donneur d'électron, exemple: CH₂-CH₂-O....

I.11. Polymérisation par transfert de groupe

Introduite en 1983 par Dupont [16], cette méthode permet d'obtenir des polymères acryliques [poly (méthacrylate de méthyle) en particulier] isomoléculaires et de masses molaires prédéterminées.

Un groupe activant dans la molécule initiant le procédé établit une réaction de transfert aux extrémités des chaînes en croissance, et limite ainsi la longueur des chaînes. La télomérisation est par exemple utilisée pour synthétiser les polymères acryliques [17].

I.12. Différentes classes des polymères

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation, comme base de la classification.

I.12.1. Classification Selon leur nature chimique : On distingue :

➤ **Polymères minéraux**

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre... ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile) [18].

➤ **Polymères organiques**

C'est la classe la plus riche comme : les polydiène, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyles [18].

➤ **Polymères mixtes**

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (300°C ~350°C) comme les silicones[18].

I.12.2. Classification selon l'origine

Les polymères classés selon l'origine peuvent être :

- Des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...
- Des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulose.
- Des polymères synthétiques: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs [19].

I.12.3. Classification selon l'architecture [20]

Selon Tomalia[21], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

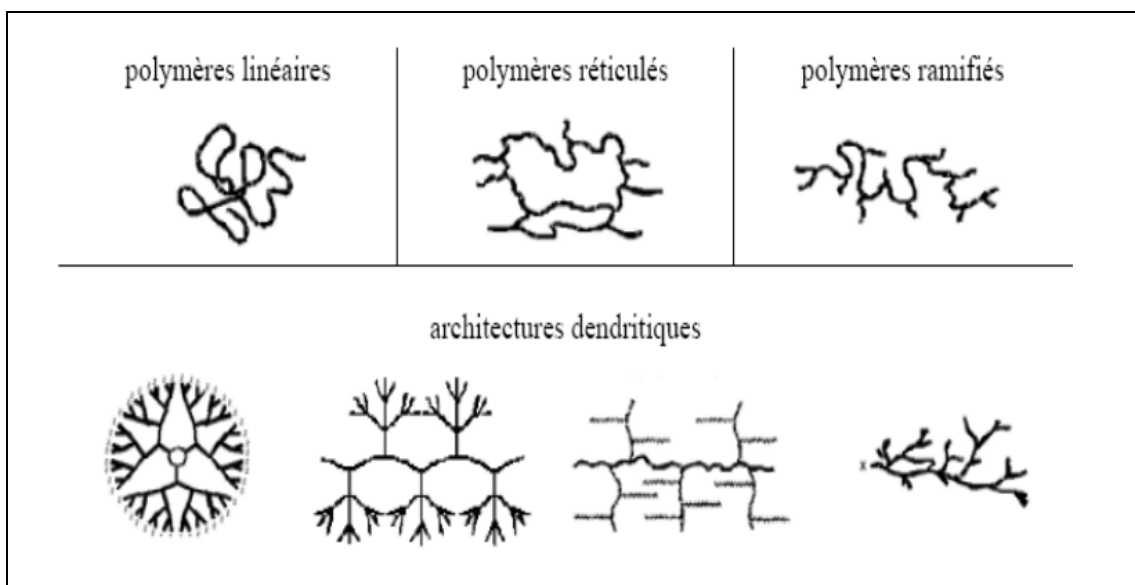


Figure.I.1. Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia.

- **Les polymères d'architecture linéaire** sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne, depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation.
- **Les architectures ramifiées** découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques.
- **Les polymères réticulés** sont des polymères produites par introduction de liaison covalente entre les chaînes polymériques linéaires ou ramifiées. Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940[22]. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.
- **Les systèmes dendritiques** constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire. C'est Paul Flory en 1953 qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des **dendrimères** à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre "Principles of Polymer Chemistry" [23]. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle[24] a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé « arborols »), suivi par Tomalia[25] et Newkome[26].

I.12.4. Classification selon le comportement thermique

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types:

- **Les thermoplastiques:** Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent être amorphes ou semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le poly(chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS).

Ils sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage, l'extrusion ou le rotomoulage. Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée amorphe ou cristallin après refroidissement [27].

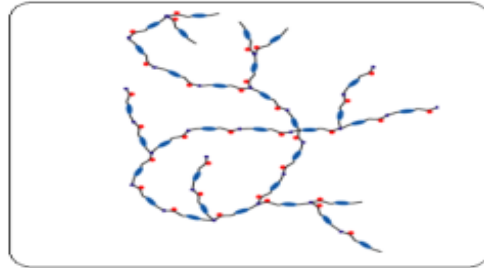


Figure.I.2. Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.

- **Les thermodurcissables:** Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermodurci.

Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final et infusible [28].

- **Les élastomères:** Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [29].

I.12.5. Classification selon la structure chimique

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

- **Les homopolymères:** sont des polymères préparés à partir d'un seul motif monomère [30].

Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

- **Les copolymères:** sont des polymères obtenus à partir de deux monomères.

I.13. Les copolymère

Définition : Un copolymère est un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomère chimiquement différents, appelés co-monomères. Il est donc formé d'au moins deux motifs de répétition.

I.14. Classification des copolymères

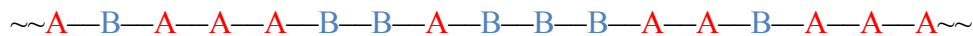
Suivant la manière dont les motifs de répétition sont répartis dans les chaînes macromoléculaires, les copolymères peuvent être classés en deux familles :

I.14.1. Copolymères à structure homogène

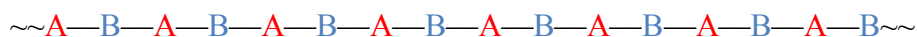
Ces copolymères comportent une seule phase amorphe et ne forment donc pas de microstructures. Ils présentent une seule "T_g", qui est intermédiaire à celle relevée avec chacun des homopolymères correspondants. Ce type des copolymères a été principalement obtenu par voie radicalaire.

Ce type de copolymère peut être :

- **Aléatoire/Statistique:** disposition au hasard, pour lesquels, on obtient une répartition aléatoire des motifs A et B le long de la chaîne. La structure de ces copolymères est déterminée par la composition initiale du mélange de monomères et par les valeurs de réactivité du couple de monomère considéré



- **Alterné :** alternance entre séquences A et B, équivaut à un enchaînement homopolymère $-(AB)_n-$.



I.14.2. Copolymères à structure hétérogène

Ces copolymères sont issus du greffage sur un homopolymère ou du rayonnement d'un homopolymère, de chaînes d'au moins un autre homopolymère [31].

Ces copolymères comportent au moins deux phases amorphes ou cristallines et forment donc des microstructures [32]. Il est possible d'observer au moins deux points de transitions vitreuses "T_g", identiques à celles mesurées sur les homopolymères correspondants. On distingue les copolymères :

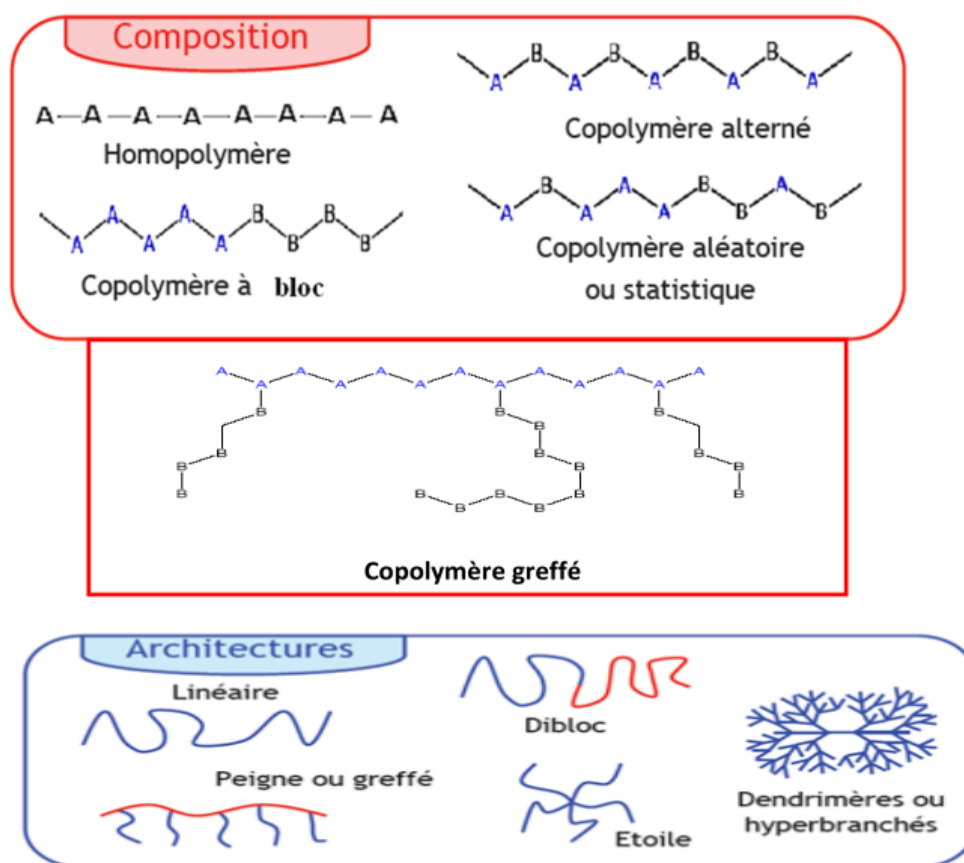


Figure.I.3. Représentation schématique des différentes compositions moléculaires et architectures des copolymères.

Les compositions les plus simples de type homopolymère, statistique et alternée avec une architecture linéaire peuvent être obtenues facilement par des méthodes de polymérisation non contrôlée : par exemple la polycondensation (alternée) ou la polymérisation radicalaire en chaîne (statistique). Par contre, les architectures plus complexes nécessitent des méthodes de polymérisations dites « vivantes » ou contrôlées.

Pour la synthèse de nos copolymères nous avons choisi la polymérisation radicalaire non contrôlée pour faire des copolymères statistiques.

I.16. Equation de copolymérisation(Rapport de réactivité des monomères)

La composition d'un copolymère est en général différente de celle du mélange de monomères. Tous les monomères ne possèdent pas la même réactivité en copolymérisation. Il faut remarquer très tôt que la tendance d'un monomère à se copolymériser pouvait n'avoir qu'une ressemblance lointaine avec sa facilité à s'homopolymériser [Staudinger et Schneiders 1939] [34] : certains monomères sont

plus réactifs en copolymérisation qu'en homopolymérisation. Tandis que pour d'autres c'est l'inverse. Par ailleurs ; et de manière beaucoup plus spectaculaire, certains monomères tels que l'anhydride maléique[35]. Le stilbène et les esters fumariques co-polymérisent facilement par voie radicalaire alors qu'ils ne s'homopolymérisent que très mal ou pas du tout[36].

La composition d'un copolymère ne peut donc pas être déterminée à partir des vitesses d'homopolymérisation des deux monomères et la réactivité chimique d'une chaîne en croissance (de type radicalaire, carboanionique ou carbocationique) ne dépend que de la nature du site actif [Alfrey et Goldfinger, 1944 ; Mayo et Lewis, 1944 ; Wall, 1944 ; Walling, 1957] [37]. Prenons l'exemple de la copolymérisation de deux monomères M_1 et M_2 , bien que la copolymérisation radicalaire a été beaucoup plus étudiée et soit plus importante que la copolymérisation de type ionique, nous allons considérer le cas général. Sans préciser si l'amorçage est effectué par des espèces radicalaires. Anioniques ou cationique, La copolymérisation de ces deux monomères implique l'existence de deux types de sites actifs, l'un formé par M_1 et l'autre par M_2 . Qu'on peut représenter M_1^* et M_2^* (l'étoile représentant un radical, un anion ou un cation, selon l'amorceur employé). Si l'on suppose que la réactivité du site actif ne dépend que de l'unité monomère en bout de chaîne (appelée unité terminale). Quatre réactions de propagation sont possibles. Les monomères M_1 et M_2 peuvent tous les deux s'ajouter sur un site actif terminal de type M_1 ou M_2 :



Où k_{11} représente la constante de vitesse d'addition du monomère M_1 sur M_1^* , k_{12} d'un monomère M_2 sur M_1^* , etc. Lorsqu'un centre actif additionne un monomère du même type (réaction (1-1) et 1-4), la réaction est qualifiée d'homopropagation ; lorsqu'un centre actif additionne l'autre monomère (réaction 1-2 et 1-3), on parle de propagation croisée. Toutes les réactions de propagation sont supposées irréversibles.

Le monomère M_1 est consommé dans les réactions 1-1 et 1-3, tandis que le monomère M_2 est consommé dans les réactions 1-2 et 1-4.

La vitesse de consommation de chacun des deux monomères (qui est égale à leur vitesse d'incorporation dans le copolymère) est donnée par :

$$-d [M_1]/dt = K_{11} [M_1^*][M_1] + K_{21} [M_2^*][M_1] \quad (\text{équation 1-5})$$

$$-d [M_2]/dt = K_{12} [M_1^*][M_2] + K_{22} [M_2^*][M_2] \quad (\text{équation 1-6})$$

En divisant l'équation 1-5 par l'équation 1-6, on obtient la vitesse d'incorporation des deux monomères dans le copolymère, c'est-à-dire la composition instantanée du copolymère :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (\text{équation 1-7})$$

Afin de pouvoir éliminer les termes de concentration en M_1^* et M_2^* de l'équation 1-7 on suppose qu'un état stationnaire s'établit séparément pour chacune des espèces M_1^* et M_2^* . Si les concentrations en M_1^* et M_2^* restent, il faut que leurs vitesses d'interconversion soient égales, c'est-à-dire que les vitesses des réactions 1-2 et 1-3 soient les mêmes.

$$k_{21} [M_2^*] [M_1] = k_{12} [M_1^*] [M_2] \quad (\text{équation 1-8})$$

L'équation 1-8 peut être réarrangée et combinée à l'équation 1-7

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \left(\frac{K_{11}}{K_{12}} \right) (M_1) + (M_2)}{[M_2] \left(\frac{K_{22}}{K_{21}} \right) (M_2) + (M_1)} \quad (\text{équation 1-9})$$

En divisant le numérateur et le dénominateur du membre de droite de l'équation 1-9 par $k_{21} [M_2^*] [M_1]$ et en exprimant le résultat en fonction des paramètres r_1 et r_2 définis par :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ et } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (\text{équation 1-10})$$

On obtient finalement :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (\text{équation 1-11})$$

Cette équation, connue sous le nom équation d'Alfrey Mayo et Lewis (équation d'AML) [38,40], donne la composition instantanée du copolymère formé, en fonction de la composition instantanée du mélange de monomères et des rapports de réactivité r_1 et r_2 . Dans un processus de copolymérisation « en continu », elle permet donc de prévoir la composition du mélange réactionnel conduisant à une composition donnée et constante du copolymère.

Les coefficients r_1 et r_2 sont appelés rapports de réactivité. Chacun d'eux exprime la réactivité relative des monomères M_1 et M_2 vis-à-vis d'un des deux centres actifs. Au lieu d'être exprimée en termes de concentration, l'équation de copolymérisation peut être exprimée en termes de fraction molaires. Si f_1 et f_2 sont les fractions molaires des monomères M_1 et M_2 présents dans le milieu réactionnel à un moment donné, et F_1 et F_2 les fractions molaires de M_1 et M_2 dans le copolymère formé, on a :

$$f_1 = 1 - f_2 = (M_1) / [M_1 + (M_2)] \quad (\text{équation 1-12})$$

$$F_1 = 1 - F_2 = d(M_1) / [d(M_1) + d(M_2)] \quad (\text{équation 1-13})$$

La combinaison 1-12 et 1-13 avec l'équation 1-11 donne :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (\text{équation 1-14})$$

L'équation permet de déterminer la composition instantanée du copolymère sous forme de fraction molaire du monomère M_1 présent dans le copolymère et constitue souvent un moyen de calcul plus commode que l'équation de copolymérisation (équation 1-11).

I.17. Domaine d'application de l'équation de copolymérisation

La validité de l'équation de copolymérisation a été vérifiée expérimentalement dans de nombreux cas. Cette équation s'applique aussi aux copolymérisations en chaîne de type radicalaire, cationique ou anionique, bien que les valeurs de r_1 et r_2 d'un couple de co-monomères puissent varier considérablement selon le mode d'amorçage. Par exemple, lorsque le styrène (M_1) et le méthacrylate de méthyle (M_2) constituent les co-monomères, les valeurs de r_1 et de r_2 sont égales à 0,52 et 0,46 en copolymérisation radicalaire. 10 et 0,1 en polymérisation cationique et 0,1 et 6 en anionique (voir tableau).

Monomères		Valeurs de r					
		radicalaire		Cationique		anionique	
1	2	r ₁	r ₂	r ₁	r ₂	r ₁	r ₂
styrène	acétate de vinyle	55	0,01	8,25	0,015	0,01	0,1
styrène	méthacrylate de méthyle	0,52	0,46	10,5	0,1	0,12	6,4
méthacrylate de méthyle	méthacrylonitrile	0,67	0,65	-	-	0,67	5,2

Tableau.I.2. Influence du mode d'amorçage sur la valeur de r₁ et r₂[41].

Comme on peut le voir à la figure, les rapports de réactivité varient considérablement avec le mode d'amorçage. Les amorceurs anionique incorporent, préférentiellement les monomères dont la double liaison est pauvre en électrons, comme le méthacrylate deméthyle. En copolymérisation cationique, ce sont les monomères dont la double liaison est riche en électrons, par exemple le styrène, que s'ajoutent de préférence.

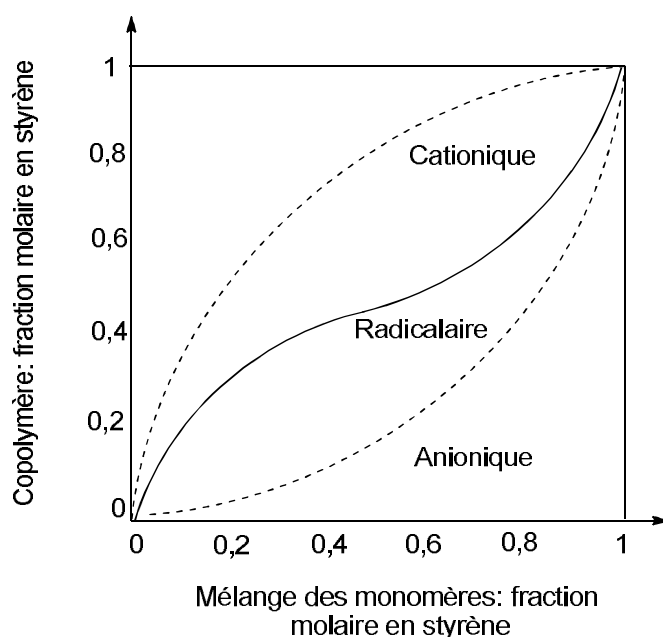


Figure.I.4. Copolymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle : (a) polymérisation cationique ; (b) polymérisation radicalaire ; (c) polymérisation anionique [42].

Notons également que les valeurs de r₁ et r₂ varient de manière très significative en fonction du système d'amorçage et du milieu, aussi bien en

copolymérisation anionique que cationique. Par contre, en copolymérisation radicalaire, la composition du copolymère n'est pratiquement pas influencée par ces facteurs.

I.18. Influence de rapport de réactivité sur types de copolymérisations

Il existe plusieurs types de copolymérisations suivant les valeurs de r_1 et r_2 :

- **Si $r_1 \cdot r_2 = 1$:** la copolymérisation est idéale
Les deux types de sites actifs (M_1^* et M_2^*) ont la même affinité pour un des deux monomères, de plus :
 - **Si $r_1 = r_2 = 1$:** les deux types de sites actifs possèdent la même réactivité vis à vis des deux monomères, par conséquent la composition du copolymère est égale à la composition du mélange réactionnel de départ.
 - **Si $r_1 \neq r_2$:** un des deux monomères est plus réactif vis à vis de M_1^* et M_2^* , et donc le copolymère contient une proportion plus grande du monomère le plus réactif.

- **Si $r_1 \cdot r_2 = 0$:** la copolymérisation est alternée.
 - **Si $r_1 = r_2 = 0$:** les deux monomères sont incorporés en même quantités et forment un arrangement non aléatoire, c'est à dire que M_2 ne s'additionne que sur M_1^* et M_1 ne s'additionne que sur M_2^*
 - **Si $r_1 \gg 0$ et $r_2 = 0$:** les deux types de centres actifs réagissent de préférence avec M_1 , en conséquence, il y a une tendance à l'homopolymérisation consécutive des deux monomères (d'abord M_1 tend à s'homopolymériser jusqu'à sa conversion complète puis M_2 s'homopolymérise à son tour.)

- **Si $r_1 > 1$ et $r_2 > 1$:** copolymérisation à blocs.
Le copolymère possède des blocs d'homopolymères dans sa chaîne, mais ces copolymères sont très rares et ont été uniquement observés lors de copolymérisations amorcées par des catalyseurs de coordination.

- **Si $r_1 \cdot r_2 < 1$:** copolymérisation aléatoire.

La plupart des mélanges ont un comportement intermédiaire par rapport à ceux des extrêmes: lorsque $r_1 \cdot r_2$ diminue, l'alternance dans le copolymère augmente.

I.19. Conclusion

Nous avons développé dans ce chapitre une synthèse bibliographique des polymères avec leurs types, leurs classification, leurs domaines d'application dans notre vie quotidienne.

Parmi les classifications des polymères on a attribué une deuxième partie sur les copolymères avec une présentation des différents types des copolymères, différents architectures...etc.

Références bibliographiques

- [1]: P.A. Miran; F.A. Bovey; L.W. Jelinsky; Encyclopedia of physical science and technology, Third Ed. Polymers; 857-901 (1999).
- [2]: P.G. De Gennes; Scaling Concept in Polymer Physics; Cornell University Press; Ithaca London (1979).
- [3]: Coppens Thomas, de Decker Jonathan, Debruycker Vincent, Guissart Céline, Service de Sciences des Polymères, (2010).
- [4]: Coppens Thomas, de Decker Jonathan, Debruycker Vincent, Guissart Céline, Lavendomme Roy, Ozkan Alp, Van Overmeir Laureline, Verhaegen François Service de Sciences des Polymères« Printemps des Sciences (2010) -Bruxelles».
- [5]: «Marcellin Berthelot», sur Société chimique de France (consulté le 23 octobre (2014)).
- [6]: «Leo Hendrik Baekeland ET LA BAKELITE », Collection "les grandes dates de la science", éditeur vidéo INTER/AKTION GmbH, (2006) (WDR-SWR-SF & ARTE), rediffusé sur ARTE le 20/02/2015.
- [7]: «for his discoveries in the field of macromolecular chemistry » in Personnel de rédaction, «The Nobel Prize in Chemistry (1953) ».
- [8]: «The Nobel Prize in Chemistry (1953) ».
- [9]: Traité des matériaux, vol. 1, 3e éd., Introduction à la science des matériaux, PPUR (1999) (ISBN 978-2-88074-402-1) p. 1, 344, 345.
- [10]: James E. Mark, Physical properties of polymers handbook, (ISBN 0-387-31235-8 et 978-0-387-31235-4).
- [11]: E.Koller, «Synthèse», Dictionnaire Encyclopédique des sciences des matériaux, Ed Dunod Paris, (2008), pp 480,559.
- [12]: E. Marechal, «Synthèse des polymères», Techniques de l'ingénieur, Paris, (1988), vol J5830, 16.

- [13]: Gottfried, W. Ehrenstein, F. Montagne, «Matériaux polymères : Structure, propriétés et application», Ed Hermes Science, (2000), pp 59-63.
- [14]: C. Decker, Progr. Polym.Sci., 21, 593, (1996).
- [15]: M. Medkour, Polymères: synthèse macromoléculaire; offices des publications universitaires (1997).
- [16]: O.W. Webster, D.Y. Sogah, Comprehensive polymer science, vol 4, chapitre 10, p. 163-169, G. ALLEN. Editor, Pergamon Press (1989).
- [17]: "Polymère" Microsoft® Encarta® (2007). [CD]. Microsoft Corporation.
- [18]: I. Teraoka, Polymer Solutions, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [19]: "Polymère" Microsoft® Encarta® (2007). [CD]. Microsoft Corporation.
- [20]: F. Moingeon ; Thèse de Doctorat ; option chimie; Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).
- [21]: D.A. Tomalia, J. M. J. Fréchet. Dendrimers and other Dendritic Polymers; Wiley, New York, (2001).
- [22]: Flory, P. J. Polymer Chemistry; Cornell University Press, (1953).
- [23]: P.J. Flory. Principles of Polymer Chemistry; Ithaca, NY: Cornell University Press, Ithaca, (1953).
- [24]: Buhleier, E., Wehner, W., Vögtle, F., Synthesis (1978), 155.
- [25]: Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P., Polym. J. (1985), 17, 117.
- [26]: G.R. Newkome, Z.Q. Yao, Baker, V.K.G. Gupta. J. Org. Chem. (1985), 50, (2003).
- [27]: P. Combette, I. Ernoult, « physique des polymères structure, fabrication, emploi » CNRS Edition, (2001).
- [28]: http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymères.pp6.

- [29]: M. Fontanille, P. Vairon ; Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040).
- [30]: S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [31]: R. Maurice, "Traité des nouvelles technologies, série matériaux, les plastiques", (1990), académie des science/Paris, Hermes, 21.
- [32]: A. F.Hamelec, J.F. Macgregor, A. Penlidis, "copolymerization », (1985), 17.
- [33]: I.Teraoka; Polymer Solutions: An introduction to physical properties; Wiley Interscience; 1-10 (2002).
- [34]: H.Staudinger and J. Schneiders, Ann, Chim. (Paris), 541, 151 (1939).
- [35]: Steinberg, M., R. Johnson, W. Cordel, and D. Goodman, Radiat. Phys, Chim., 14, 613 (1979).
- [36]: Stockmayer W.H., J. Chem. Phys., 13, 199 (1945).
- [37]: Suggate, J. R., Makromol. Chem., 179, 1219 (1978); 180, 679 (1979).
- [38]: T. Alfrey, G. Goldfinger, J Chem Phys, (1944), 12, 205.
- [39]: F. R. Mayo, F. M Lewis, J Am ChemSoc, (1944), 66, 1594.
- [40]: F. T. Wall, J Am ChemSoc, (1944), 66, 2050.
- [41]: H.G ELIAS, Macromolecules, 2^d ed. Plenum Press, New York, (1981), vol. 2, p.793.
- [42]: (a) Y.LANDLER, Compt,Rend. 230, 539, (1950);
(b) D.C. PEPPER, Quart. Rev. (London) 8, 88, (1954).

Chapitre II

Les liquides ioniques

II.1. Introduction

Au début des années quatre-vingt-dix, pour la grande majorité des chimistes, le terme liquide ionique était obscur et peu connu. Depuis 2000, le nombre de publications et de brevets traitant dans ce domaine de recherche a augmenté de manière exponentielle.

Cependant, on peut se demander pourquoi les liquides ioniques suscitent un tel engouement au sein de la communauté scientifique. La réponse se trouve dans la structure même de ces sels organiques. En effet, leurs propriétés physico-chimiques sont très intéressantes et variées, et les multiples applications possibles dans la chimie organique font de ces entités des composés de choix comme solvants de substitution pour la catalyse et la synthèse supportée.

Les solvants usuels de la chimie organique sont parfois toxiques et peu compatibles avec l'environnement. En raison de leur faible tension de vapeur, les liquides ioniques se révèlent être une nouvelle alternative à leur utilisation. Les nouvelles normes en matière de protection de l'environnement incitent les industries chimiques et pharmaceutiques à mettre en œuvre des procédés permettant la minimisation ou l'élimination de tout rejet toxique. En conséquence les liquides ioniques commencent à intéresser activement ces industries [1]. La société Solvant Innovation [2], créée par le chercheur académique Peter Wasserscheid, la compagnie Merck[3] et le groupe BASF [4] commercialisent depuis peu une grande variété de liquide ionique.

Nous étudierons dans ce chapitre l'histoire des liquides ioniques, leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications dans la chimie organique et la synthèse sur support.

II.2. Historique

Historiquement, le premier liquide ionique a été découvert en 1914 par Walden [5] : c'était le nitrate d'ammonium d'éthyle $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ et ce sel liquide à 12°C n'avait pas attiré l'attention des chimistes du début du siècle. Ce n'est qu'après la Deuxième Guerre mondiale qu'une application de ces sels a été rapportée. Hurley a ainsi décrit l'utilisation de chloroaluminates de pyridinium comme électrolytes dans

l'électrodéposition de l'aluminium. Ces travaux ont ensuite été repris durant les années quatre-vingt par Hussey[6] et Osteryoug[7].

Les liquides ioniques se sont progressivement immiscés dans la chimie organique «classique» notamment grâce aux sels de dialkylimidazolium associés à leurs anions chloroaluminates qui sont utilisés comme catalyseurs dans les réactions de Friedel-Crafts[8].

Néanmoins ces sels ont un inconvénient majeur : ils sont peu stables à l'air ambiant, très hygroscopiques et ce qui limite leurs applications industrielles, en particulier pour les réactions de substitution électrophile aromatique.

Le premier liquide ionique stable à l'air et à l'eau, le tétrafluoroborate d'éthyle et de méthyle imidazolium, a été décrit par Wilkes en 1992 [9]. Il a été utilisé avec succès en catalyse homogène. Cette découverte peut être considérée comme le point de départ le plus significatif de l'utilisation des liquides ioniques en chimie organique.

II.3. 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) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante. Les LIs sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses ($>10^6$) et en constante évolution

La première génération Ils basée sur des chlorures a fait ne pas exécuter en raison bon de leur sensibilité d'humidité et d'oxygène [10].

II.4. Structure des liquides ioniques

II.4.1. Cations

Les cations sont en général volumineux et ont une faible symétrie. Les plus utilisés ont une structure de type : ammonium [11], sulfonium [12], phosphonium[13],

pyridinium[14], imidazolium[15], pyrrolidinium[16], thiazolium[17], triazolium[18], oxazolium[19], pyrazolium[20], le 2,3-triméthylenimidazolium[21], etc... (Figure.II.1).

L'imidazolium est le cation le plus fréquemment représenté dans les publications.

Les cations N, N' dialkylimidazolium, de par leur asymétrie, possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes, notamment un faible point de fusion. Il est à noter que les hexafluorophosphates d'imidazolium substitués par des groupements alkyles de manière symétrique restent liquides à température ambiante [22].

De nombreux liquides ioniques comportant un cation imidazolium ont été modifiés pour des applications en tant que solvant de réaction ou pour des tâches spécifiques. Ainsi, certains de ces cations ont été fonctionnalisés par des fonctions éther [23], amine [24], urée [25], ou par des chaînes perforées [26].

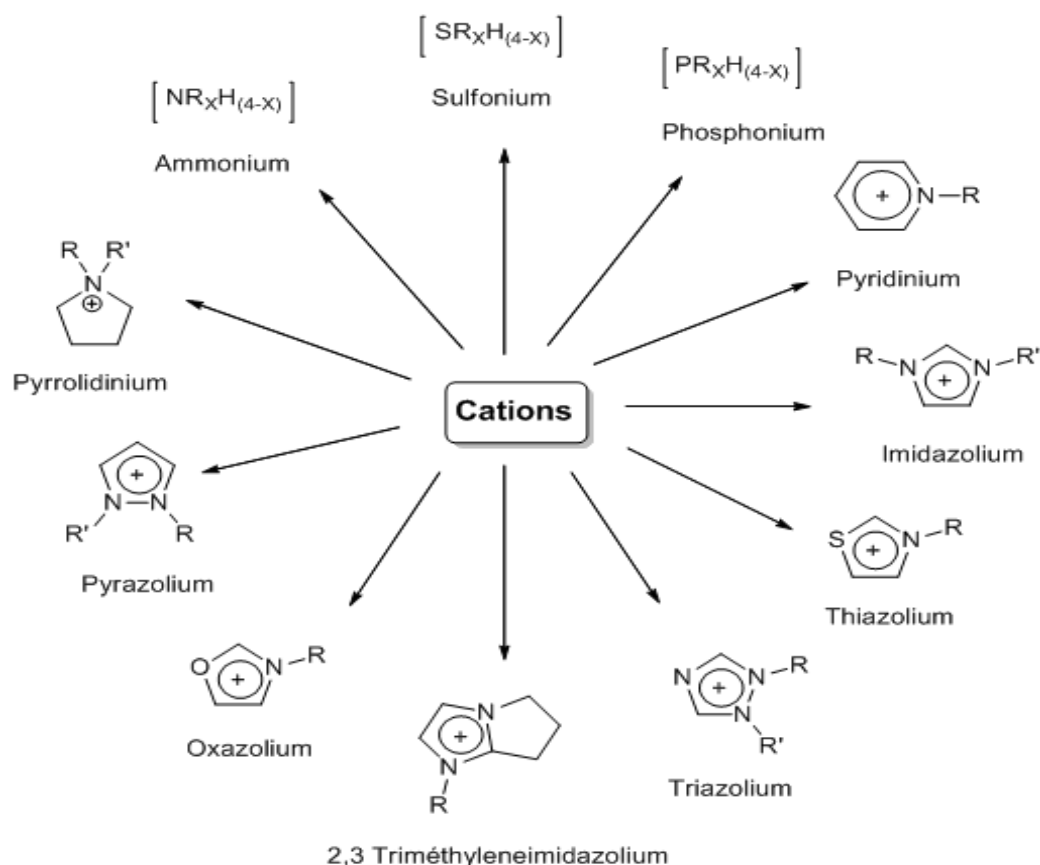


Figure.II.1. Structures des cations les plus utilisés.

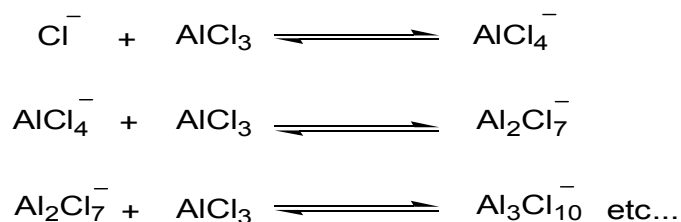
Des polycations de type d'imidazolium, diammonium et N-alkylisoquinolinium ont été décrits. Le choix du cation est important. Il peut dans certains cas orienter une sélectivité et influencer le rendement de la réaction [27].

II.4.2. Anions

Les anions sont communément classés en deux catégories :

Les anions polynucléaires à caractère « acide de Lewis » : Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, Au_2Cl_7^- , Fe_2Cl_7^- .

Ces anions sont formés par réaction de l'acide de Lewis et de l'ion Cl^- . Ainsi selon l'équation 1, l'acide de Lewis AlCl_3 réagit avec l'ion chlorure pour former un mélange d'anions suivant un équilibre acido-basique classique. Ces anions ont surtout été utilisés dans des réactions d'alkylation [28], d'acylation [29] et de sulfonation [30] de systèmes aromatiques.



Équation 1

L'autre catégorie concerne les anions inertes. Les plus représentatifs sont décrits dans la figure.II.2.

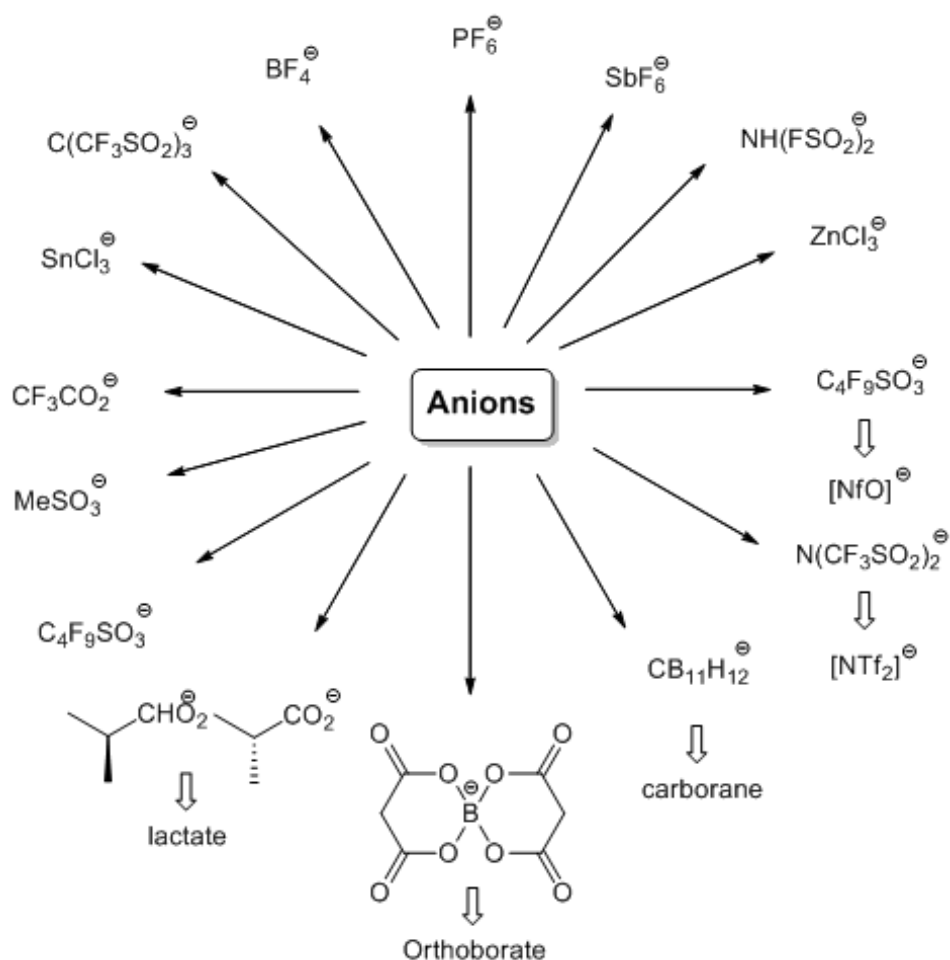


Figure.II.2. Structures des anions les plus utilisés.

Il existe de grandes différences de stabilité et de propriétés physicochimiques entre tous ces anions. Les anions qui conduisent aux plus faibles viscosités et aux points de fusion les plus bas sont les anions fluorés bis(trifluorométhyl)sulfonylimide $[\text{NTf}_2]$, bis(méthylsulfonyl)imide $[\text{Ms}_2\text{N}]$ et le dicyanamide $[\text{N}(\text{CN})_2]$ [31].

Ces caractéristiques peuvent s'expliquer par la délocalisation de la charge négative qui minimise l'interaction cation-anion. Notons que l'anion $[\text{NTf}_2]$ est stable à très haute température ($>400^\circ\text{C}$) [32]. Les carboranes[33] et les orthoborates[34] sont considérés comme étant les anions les plus stables thermiquement et chimiquement les plus inertes.

II.5. Synthèse des liquides ioniques

Les LIs possèdent des propriétés inhabituelles et leur synthèse se révèle être très simple. La synthèse de ces sels est généralement effectuée en deux étapes (figure.II.3).

L'étape initiale est une réaction de quaternisation de l'atome d'azote (de phosphore ou de soufre) par un halogénure d'alkyle. Typiquement cette réaction s'effectue au reflux de l'agent alkylant pendant plusieurs heures ou plusieurs jours [35]. L'utilisation des micro-ondes permet de réduire considérablement ce temps de réaction [36]. Cette quaternisation peut aussi s'effectuer grâce aux ultrasons sans solvant [37].

Les halogénures d'imidazolium sont peu utilisés en tant que tel en chimie organique car ils sont très hygroscopiques. L'halogène ayant un caractère très coordinat, il peut induire des réactions parasites. Ces sels sont ensuite modifiés lors de la deuxième étape par la métathèse anionique.

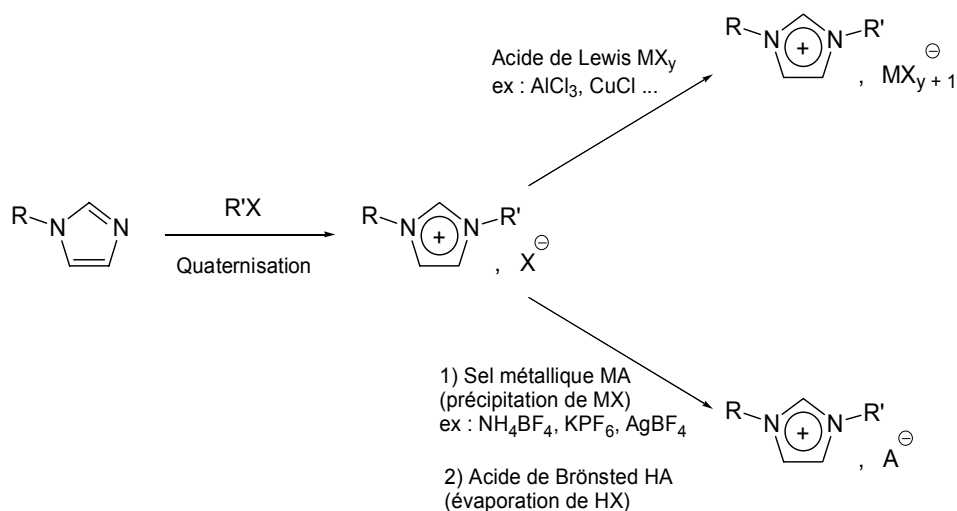


Figure.II.3. Synthèse des liquides ioniques.

Il existe deux méthodes différentes pour cette deuxième étape :

La première méthode est la métathèse anionique : c'est l'échange d'anion d'un halogénure avec soit un sel d'argent, soit un sel d'un métal du groupe I : Li, Na, K, soit un sel d'ammonium de l'anion choisi (ex : NH_4BF_4).

La métathèse est une réaction simple à mettre en œuvre. Sa force motrice réside dans la précipitation des sels MX généralement insolubles dans le solvant de réaction. Cette réaction s'effectue principalement dans les solvants classiques (acétonitrile, acétone) ou dans l'eau (ex : pour LiNTf_2 [38]). Cette réaction a aussi été décrite sous irradiation micro-onde [39].

La deuxième méthode est la neutralisation acide :

La métathèse par voie acido-basique consiste en un échange d'anion du sel de départ avec un acide fort tel que l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou l'acide hexafluorophosphorique[40]. Les LIs obtenus sont lavés plusieurs fois à l'eau afin d'éliminer toute trace d'acide. Il convient de souligner que l'amélioration de la qualité du liquide ionique par des lavages successifs à l'eau entraîne parfois une chute notable du rendement.

Les sels d'halogénoaluminates [41], et chlorocuprates[42] sont préparés à partir de l'halogénométal correspondant. Ces LIs sont connus pour leur très grande sensibilité à l'eau, à l'air et à la lumière. Ces réactions de métathèse doivent par conséquent être effectuées sous atmosphère inerte.

II.6. Propriétés générales des liquides ioniques

Le nombre croissant de publications sur les liquides ioniques montre l'intérêt des chimistes vis-à-vis de ces composés en raison de leurs propriétés peu communes. Les principaux avantages de ces sels organiques sont les suivants :

- Ce sont des sels organiques liquides à température ambiante ou ayant une température de fusion inférieure à 100°C .
- Leur tension de vapeur est négligeable, ce qui est un avantage pour éliminer les composés volatils présents dans des liquides ioniques.
- Ce sont de bons solvants vis-à-vis d'un grand nombre de composés organiques et inorganiques, permettant d'effectuer des réactions catalytiques en milieu homogène.
- Ils ne sont pas solubles dans la plupart des solvants organiques usuels, d'où la possibilité de réaliser des réactions catalytiques en milieu biphasique.

- Ils peuvent être utilisés comme solvant et catalyseur.
- Ils sont généralement composés de cations et d'anions peu coordinats, ce qui est un avantage important pour les industries qui utilisent des catalyseurs dérivés de métaux de transition.
- Leur synthèse est généralement peu coûteuse et facile à mettre en œuvre.
- Il est possible de les recycler en utilisant un solvant adéquat.
- Un simple changement de leur structure, de l'association anion-cation permet de moduler toutes ces propriétés.

II.6.1. Propriétés physicochimiques

Précédemment, nous avons montré que la structure des LIs, l'interaction cations-anions, induisent des variations de propriétés physicochimiques. La viscosité, le point de fusion, la coordination, la conductivité ou la solubilité sont également des facteurs essentiels à prendre en considération pour la mise au point d'une réaction. Même si l'empirisme reste le seul moyen de choisir au mieux le liquide ionique adéquat, de nombreuses études ont été réalisées afin de rationaliser les propriétés générales des liquides ioniques en fonction de la combinaison des cations et des anions mis en jeu.

II.6.2. Viscosité, Densité et Température de fusion

Les LIs sont des composés très intéressants en raison de leur grande stabilité thermique. Comme les liquides ioniques n'ont pas de tension de vapeur, il en résulte que l'élévation de température entraîne leur dégradation. Généralement elle se produit à des températures égales ou supérieures à 400°C [43].

La température de fusion des LIs est directement liée à l'interaction du cation et de l'anion. Ces sels sont très peu coordonnants, ceci explique leur faible point de fusion. Le cation organique étant volumineux, sa charge n'est pas localisée ce qui minimise les possibles interactions électroniques. Les points de fusion de différents liquides ioniques [Rmim][X] sont représentés dans le tableau.II.1 ci-dessous [44].

R	X	Point de fusion/°C
Me	Cl	125
Et	Cl	87
n-Bu	Cl	65
Et	NO ₃	38
Et	CF ₃ SO ₃	-9
Et	(CF ₃ SO ₃) ₂ N	-3
Et	CF ₃ CO ₂	-14
n-Bu	CF ₃ SO ₃	16

Tableau.II.1. Les points de fusion de différents liquides ioniques [Rmim] [X].

La viscosité des LIs provient de leur tendance à former des liaisons hydrogènes et des interactions de Van der Waals[45] Ainsi, les chloroaluminates d'imidazolium possèdent des viscosités importantes dues aux liaisons hydrogènes formées entre les atomes d'hydrogène du cation imidazolium avec l'ion chlorure.

La viscosité des LIs semble être également reliée au choix de l'anion [46].

Ainsi pour un même cation la viscosité diminue selon l'ordre décroissant suivant : $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NTf}_2^-$, le cation correspondant est le butylméthylimidazolium [bmim]⁺ (Tableau.II.2).

La densité des LIs est aussi fonction de la nature de l'anion. Elle est aussi une fonction décroissante de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation, comme par exemple pour l'imidazole. La densité des LIs est aussi une fonction décroissante de la température.

Anions	Densité (g.cm ³)	Viscosité à 20°C (cp)
PF ₆ ⁻	1,37 (30°C)	330
BF ₄ ⁻	1,24 (30°C)	330
TfO ⁻	1,29 (20°C)	90
NTf ₂ ⁻	1,43 (20°C)	52
Eau	0,99 (20°C)	1

Tableau.II.2. Densité et viscosité de [bmim]⁺.

II.6.3. Polarité

Les LIs sont des sels organiques à caractère très polaire. De nombreuses études sur la polarité des liquides ioniques ont été effectuées [47]. A titre d'exemple, le [bmim][PF₆] possède une polarité voisine du 1-butanol [48], et celle du [bmim][BF₄] est proche du méthanol [49].

Leurs propriétés de solvatations sont à relier à la propension qu'ont ces sels à agir en tant que donneur et accepteur de liaison hydrogène [50]. En faisant varier la longueur des chaînes des groupements alkyles, on peut augmenter la lipophilie de ces liquides ioniques [51].

Et ainsi moduler les propriétés de ces composés.

II.6.4. Solubilité

La variation de la solubilité des LIs vis-à-vis des solvants est un facteur très important en synthèse monophasique ou biphasique. Dans un système catalytique multiphasique, la maîtrise de ce paramètre se révèle primordiale pour l'application des LIs en tant qu'équivalent synthétique de la chimie combinatoire.

Olivier-Bourbigou et coll [52], ont étudié l'influence de la longueur de chaîne du cation et de la nature de l'anion pour la solubilité de l'hexène dans divers LIs.

Il apparaît alors que pour un même anion, l'allongement de la chaîne alkyle de l'imidazolium augmente la solubilité dans l'hexène. Pour un même cation, la solubilité dans l'hexène augmente selon l'ordre suivant : NTf₂⁻ > CF₃CO₂⁻ > TfO⁻ > PF₆⁻ > BF₄⁻.

De nombreuses études ont été réalisées sur l'hydrophobicité et l'hydrophilie des liquides ioniques [53]. Les anions qui présentent la plus grande hydrophobicité [54].

Sont les anions PF₆ et NTf₂. La figure II.4 résume les propriétés hydrophobes et hydrophiles des anions et cations les plus utilisés [55].

Il y a en revanche peu d'études faites sur l'hydrophobicité des cations. Selon un brevet de Vestergaard et coll [56], les cations aromatiques de types imidazolium et pyridinium se sont révélés être des composés de choix en tant qu'électrolytes

hydrophobes non aqueux. Très récemment, la société Merck[57], a commencé à commercialiser des LIs hydrophobes. Ces sels sont composés de cations soit d'imidazolium soit de pyrrolidinium avec comme contre anion $[\text{PF}_6^-]$, $[\text{NTf}_2^-]$ ou $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3^-]$. Sanjay et coll [58], ont synthétisés un nouveau liquide ionique qui a fourni une solubilité et une sélectivité élevées dans la benzylation des nucléosides.

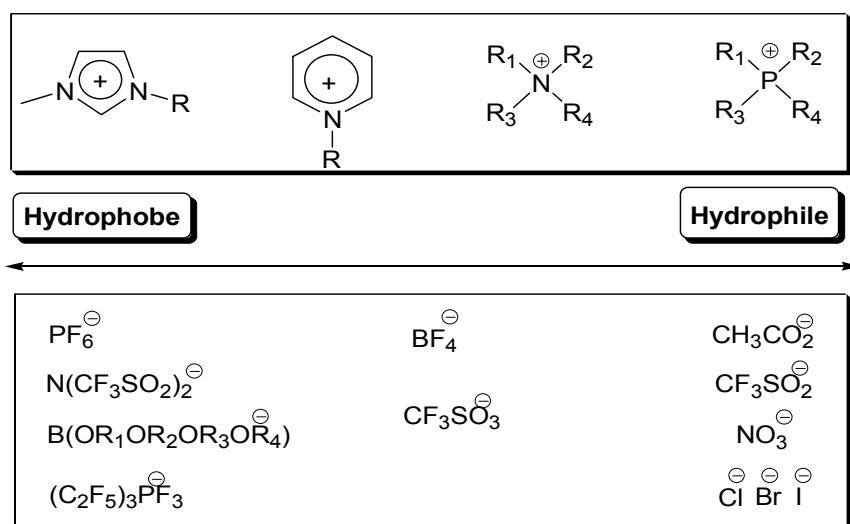
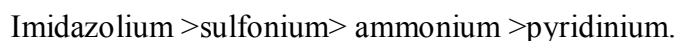


Figure.II.4. Hydrophobicité des cations et des anions.

II.6.5. Conductivité

La conductivité d'un solvant est un critère fondamental pour les applications électrochimiques. Dans le cas des LIs, elle est fortement modifiée en présence d'impuretés ou d'eau, ce qui explique que des valeurs différentes soient publiées dans la littérature pour un même liquide ionique. D'une façon générale, une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros :



II.6.6. Toxicité des liquides ioniques

Long temps les LIs ont été décrits comme solvants alternatifs respectueux de l'environnement par rapport aux solvants classiques. Un grand nombre de chimistes les classaient même dans la catégorie des solvants de la « chimie verte ». Certes, ces composés possèdent des tensions de vapeur négligeables, ils ne s'évaporent donc pas

dans l'atmosphère, mais certains de ces sels sont solubles dans l'eau. Or d'après le concept de la « chimie verte » aucune substance toxique ne doit subsister dans l'environnement. Le terme de « solvant vert » est donc à proscrire.

En 2001, Pernak et coll[59]. Ont publié une étude toxicologique de divers sels de pyridinium ayant une forte activité anti microbactérienne. Les auteurs ont montré que le changement d'anion a une réelle incidence sur la toxicité. Ces liquides ioniques possèdent en revanche une très faible toxicité vis-à-vis de l'homme et des mammifères.

Maginn et coll[60], ont décrit un modèle de relation-structure-propriété (QSPR = Quantitative Structure Property Relationship) permettant d'évaluer la toxicité de divers LIs vis-à-vis de la bactérie *Vibrio fischeri* et de la *Daphnia magna*.

Dans cette étude, il a été montré que l'anion a peu d'incidence sur la toxicité. En revanche cette dernière semble être dictée par le choix du cation et de la longueur des chaînes. Ainsi la toxicité des cations augmente dans l'ordre suivant pour une chaîne analogue : Imidazolium > Pyridinium > Ammonium. Ces LIs ont une toxicité supérieure au méthanol et à l'acétonitrile. D'autres études du modèle (QSPR) d'un nouveau cation guanidinium ont été faites [61].

Même si ces études peuvent paraître alarmistes, il faut néanmoins rester critique face à ces résultats. En effet contrairement aux solvants classiques, les LIs ont une faible tension de vapeur et ne peuvent s'évaporer. Avec de simples précautions, tel que le port de gants, le risque d'intoxication reste donc faible.

De plus, le nombre de données concernant la toxicologie des LIs et les études (QSPR) ne cessent d'augmenter. Il reste de nombreuses études à effectuer sur la transformation et la métabolisation de ces sels organiques, ceci afin d'obtenir dans un avenir proche un liquide ionique respectant les principes de la « chimie verte ».

II.7. Applications en synthèse organique

Depuis quelques années, les LIs ont beaucoup été utilisés dans la chimie organique dite classique (réaction nucléophile, électrophile...) et la chimie catalysée par les métaux de transition. Les LIs possèdent, comme nous l'avons vu

précédemment, d'intéressantes propriétés qui peuvent être un réel avantage dans le domaine de la catalyse.

En effet, ces sels peuvent dissoudre aisément les réactifs et les catalyseurs, permettant ainsi d'effectuer les réactions en milieu homogène. Les propriétés des LIs permettent dans certains cas de séparer aisément par décantation les produits de la réaction et le catalyseur soluble dans ces sels organiques. Cela permet de recycler le catalyseur et d'éviter toute purification fastidieuse.

Si les produits sont miscibles avec le milieu ionique, alors il est possible, soit de faire une distillation de ces produits, soit de faire une extraction avec un solvant non miscible avec le liquide ionique.

II.8. Les diverses applications des liquides ioniques

Les LIs sont devenus largement utilisés dans des domaines allant de l'industrie chimique à l'alimentaire. Citons leurs rôles comme solvants dans des catalyses variées [62], dans le domaine d'électrochimie comme un électrolyte dans les batteries, comme solvant dans les procédés de polymérisation, et comme matériaux pour dissoudre les pulpes de banane gelées aussi dans la technologie des bioénergies et les biocatalyses [63]. Ils sont aussi attractifs pour des processus gazeux (capture de gaz CO_2) et plus récemment la cycloaddition de CO_2 en époxydes (Figure.II.6) [64].

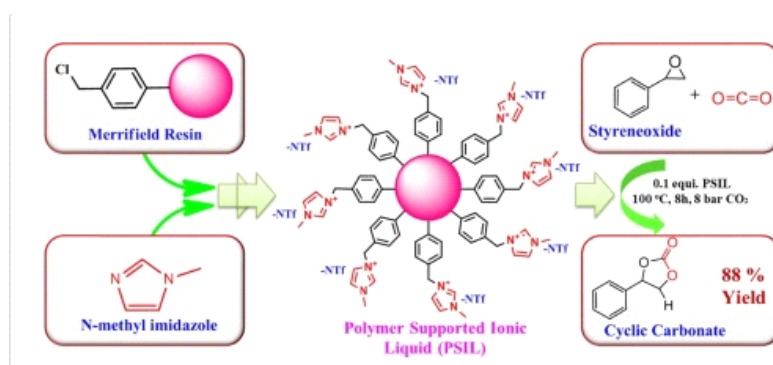


Figure.II.6. Cycloaddition de CO_2 en époxydes.

Les liquides ioniques jouent un rôle de plus en plus important dans la science de séparation comme des solvants alternatifs. Dans ce compte, l'application de LIs dans tous les domaines de séparation comprenant l'extraction liquide-liquide, la distillation extractive, etc. (Figure.II.7).



Figure.II.7. Diverses applications des liquides ioniques.

II.9. Polymérisation des liquides ioniques

Lorsque nous avons envisagé la synthèse de monomères liquides ioniques, un de nos objectifs était de les co-polymériser pour tenter de préparer des co-polymères ioniques. Les polymères ioniques sont connus depuis plus d'une dizaine d'années et sont notamment utilisés pour stocker de l'énergie [65].

Ils sont composés d'une matrice polymérique (poly méthacrylate, polyéthéroxyde, polyéthylène glycol...) dopée avec un composé ionique. À l'origine ce sont des sels inorganiques, comme des sels de lithium, qui sont piégés entre les chaînes de polymères. Les composés ainsi obtenus sont utilisés en tant que batteries (batteries au lithium).

La synthèse des LIs est bien établie et nombreux sont les articles qui discutent de la fabrication et purification de ces matériaux. Comme dans ce mémoire nous nous intéressons exclusivement à la famille d'imidazolium des LIs, nous allons donc nous restreindre à la description des méthodes propres à leur synthèse. La synthèse des LIs à base de cations d'imidazolium s'effectue en deux étapes : la protonation en milieu acide et la quaternisation du noyau imidazole, suivie par un échange d'anion. La purification des LIs 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 LIs[66].

Dans une partie précédente, nous avons évoqué la multitude de cations et des anions utilisables pour réaliser des LIs. Cependant dans la suite de cette partie nous ferons uniquement quelques expériences sur la polymérisation des liquides ioniques.

Une équipe de chercheurs japonais dirigée par H.Ohno[67]. S'est intéressée à la préparation de films polymères ioniques conducteurs ; leurs travaux décrivent la synthèse de liquides ioniques comportant une fonction polymérisable (notamment une fonction acrylique (Schéma.II.1) ou vinylique) [68].

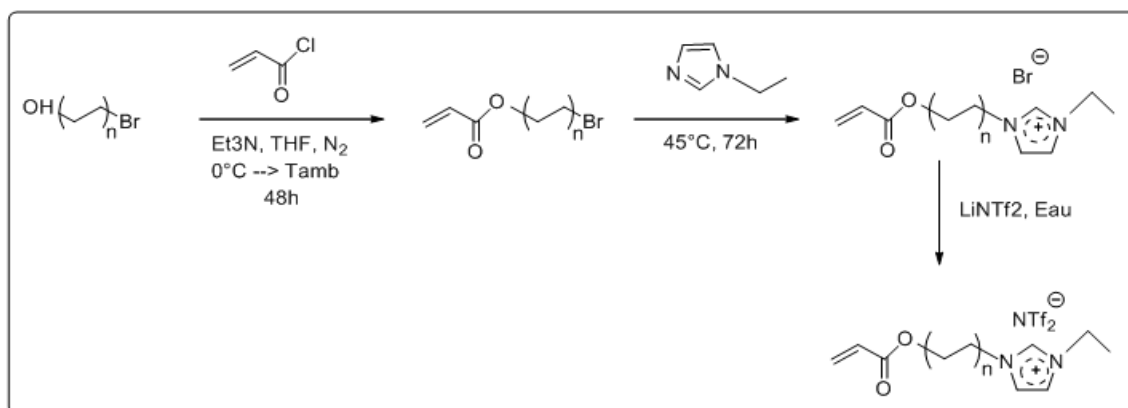


Schéma.II.1. Synthèse de monomères liquides ioniques possédant une fonction acrylique.

K.T. PrabhuCharan et all [69], ont réalisé la synthèse des polyliquides ioniques comme stabilisateur des nanoparticules. Ces LIs de type poly(1-vinyl-3-alkylimidazolium) X ont été obtenu selon le (schéma.II.2).

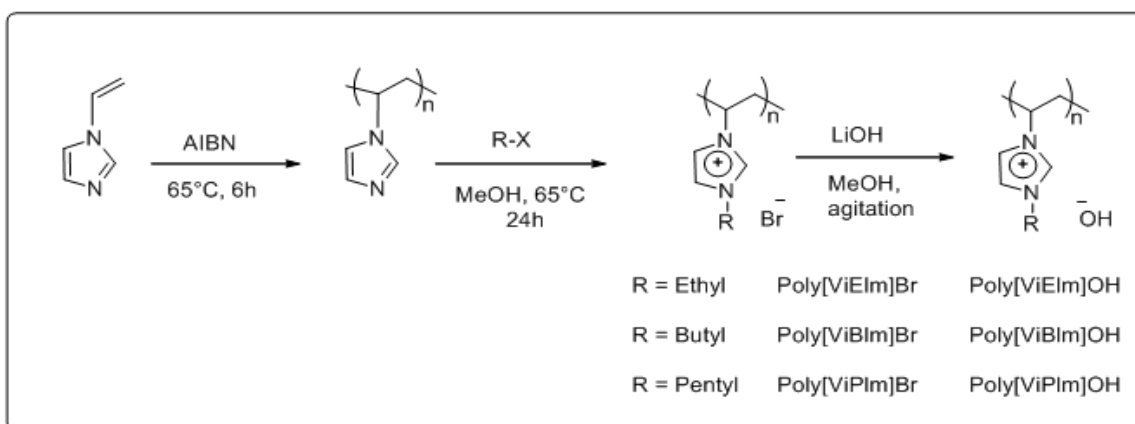


Schéma.II.2. Synthèse de PIL-Br et PIL-OH.

Fife, et al [70], ont réalisé la polymérisation des 1-ethyl-3-methyl-4-vinylimidazolium trifluoromethanesulfonate (triflate). Ce liquide ionique de type poly(1-ethyl-3-methyl-4-vinylimidazolium triflate) ont été obtenu selon le (schéma.II.3).

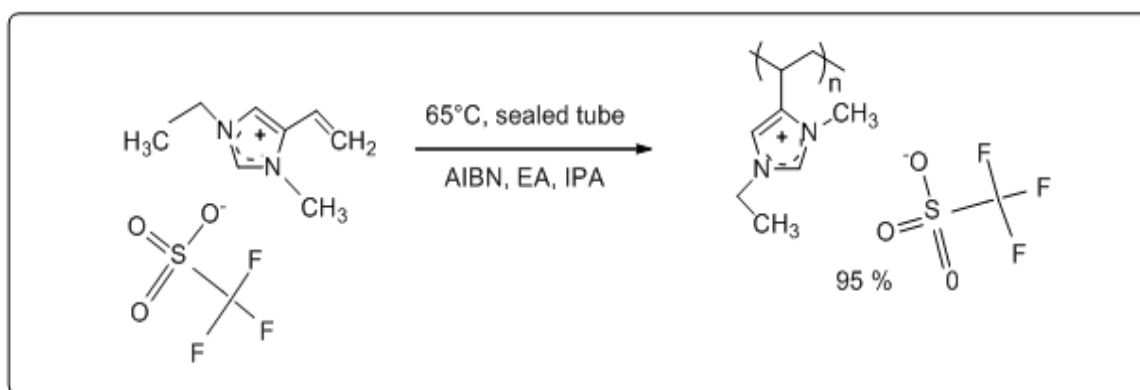


Schéma.II.3. Polymérisation de (1-ethyl-3-methyl-4-vinylimidazolium triflate).

En 2007, Jun Wang et al [71], synthétisé une série de poly (1-butyl-3-méthyl-4- vinylimidazolium). Cependant, l'utilisation de n-butylique produit une huile visqueuse que spontanément polymérisée. (Schéma.II.4).

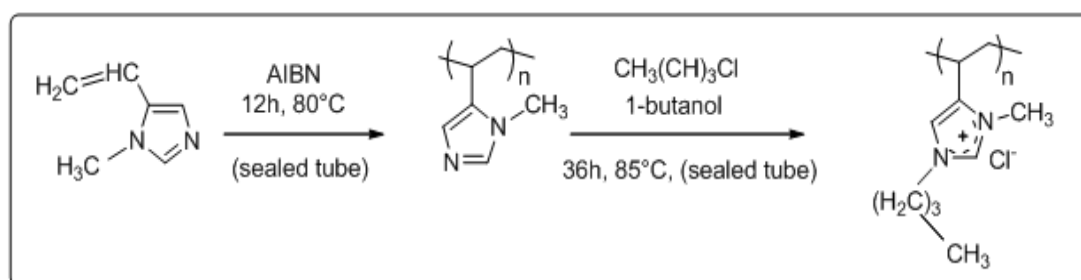
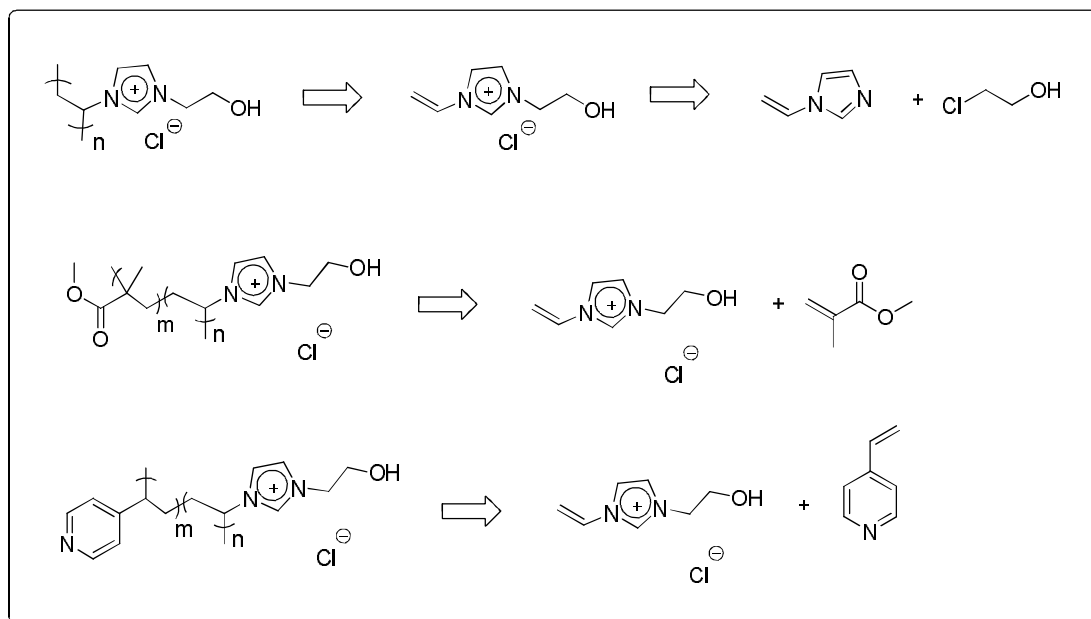


Schéma.II.4. synthèse de poly(1-butyl-3-methyl-4-vinylimidazolium).

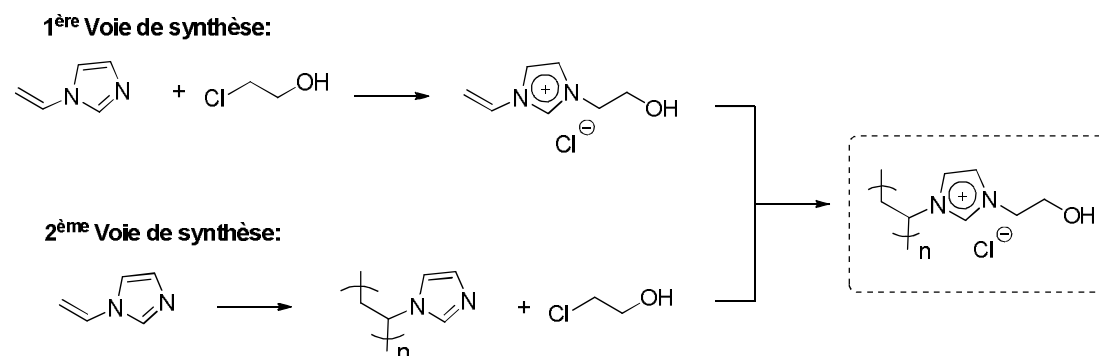
Notre objectif est de synthétiser un nouveau polymère et copolymères en utilisant un liquide ionique de type vinylimidazolium.



Deux voies de synthèse sont envisageables pour la synthèse du polyliquide ionique :

1^{ère} voie : Synthèse du liquide ionique puis la polymérisation.

2^{ème} voie : Polymérisation du 1-vinylimidazol puis la synthèse du liquide ionique.



II.10. Conclusion

Dans ce chapitre on a essayé de réaliser une étude bibliographique sur les liquides ioniques par la projection de la lumière sur leur définition, leur historique et certaines propriétés physico-chimiques de ces sels organiques.

Ce chapitre montre que les LIs possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes. En particulier, leurs utilisations pour les procédés de séparation, la polymérisation...etc. Par un choix judicieux de la structure du cation et de l'anion qui les composent.

Références bibliographiques

- [1]: OLIVIER-Bourbigou, H.; Magna, L. *J. Mol. Cat. A : Chemical* (2002), 182, 419-137. Seddon, K.R. *J. Chem. Biotechnol.* (1997), 68, 351.
- [2]: <http://www.solvent-innovation.com>.
- [3]: http://www.come2merck.com/servlet/PB/show/142150/ILBrosch%FCre_Merck_08.2005pdf.
- [4]: http://www2.basf.de/en/intermed/nbd/products/ionic_liquids.
- [5]: WALDEN, P. *Bull. Acad. Imper. Sci.* (1914), 1800; cité dans S. Sugden, S.; Wilkins, H. *J. Chem. Soc.* (1929), 1291.
- [6]: HURLEY, F.H.; US2446331, (1948).
- [7]: HUSSEY, C.L. *Adv. Molten Salt Chem.*(1983), 5, 185. b) Wilkes, J.S.; Levinsky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L. *Inorg. Chem.* (1982), 21, 1263.
- [8]: CHUM, H.L.; Kock, V.R.; Miller, L.L.; Osteryoung, R.A. *J. Am. Chem. Soc.*(1975), 97, 3264. b) Robinson, J.; Osteryoung, R.A. *J. Am. Chem. Soc.*(1979), 101, 323.
- [9]: BOON, J.A.; Levinsky, J.A.; Pflug, J.L.; Wilkes, J.S. *J. Org. Chem.*(1986), 88, 2614.
- [10]: KALAIIVANISUBRAMANIAM a, AmitDas a,†, DagmarSteinhauser b, Manfred Klüppel b, GertHeinrich ,*European Polymer Journal* 47 (2011) 2234–2243.
- [11]: BOND, D.R. ; Jackson, G.E.; Joao, H.C.; Hofmeyr, M.N.; Modro, T.A.; Nassimbeni, L.R. *Chem. Commun.* (1989), (1910). b) Hill, M.G.; Lamanna, W.M.; Mann, K.R. *Inorg. Chem.* (1991), 30, 4690. c) Sun, J.; Forsyth, M.; Mac Farlane, D.R. *J. Phys. Chem. B* (1998), 102, 8858.
- [12]: MIYATAKE, K.; Yamamoto, K.; Endo, K.; Tsuchida, E. *J. Org. Chem.* (1998), 63, 7522.
- [13]: King, J.A. General Electric Company, US Patent 5705696, (1998).
- [14]: Hurley, F.H.; Weir, T.P. *J. Electrochem. Soc.* (1951), 98, 203. b) Gale, R.J.; Osteryoung, R.A. *Inorg. Chem.*(1980), 19, 2240. c) Tait, S.; Osteryoung, R.A. *Inorg. Chem.* (1984), 23, 4352.

- [15]: WILKES, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L. *Inorg. Chem.* (1982), 21, 1263. b) Fannin Jr, A.A.; King, L.A.; Levisky, J.A.; Wilkes, J.S. *J. Phys. Chem.* (1984), 88, 2609. c) Fannin Jr, A.A.; Floreani, D.A.; King, L.A.; Landers, J.S.; Piersma, B.J.; Stech, D.J.; Vaughn, R.L.; Wilkes, J.S.; John, L.W. *J. Phys. Chem.* (1984), 88, 2614. d) Bonhôte, P.; Dias, A.P.; Papageorgiou, K.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. *Inorg. Chem.* (1996), 103, 4164.
- [16]: MACFarlane, D.R.; Meakin, P.; Amini, N.; Forsyth, M. *J. Phys. Chem. B* (1999), 103, 4164.
- [17]: Davis Jr, J.H.; Forrester, K.J. *Tetrahedron Lett.* (1999), 40, 1621.
- [18]: Vestergaard, B.B.; Petrushina, N.J.I.; Hjuler, H.A.; Berg, R.W.; Begtrup, M. *J. Electrochem. Soc.* (1993), 140, 3108.
- [19]: Koch, V.; Nanjundiah, C. Covalent Associates Inc. US9611097.
- [20]: Mamantov, G.J.C.; Dunstan, T.D.J. Electrochemical Systems, Inc. US5552241, (1996).
- [21]: Chen, Y.; Chu, Y.H. *Tetrahedron Lett.* (2006), 47, 1575.
- [22]: Dzyuba, S.G.; Bartsch, R.A. *Chem. Commun.* (2001), 1466.
- [23]: Kimizuka, N.; Nakashima, T.; Langmuir (2001), 17, 6759. b) Davis Jr, J.H.; Forrester, K.J.; Merrigan, T. *Tetrahedron Lett.* (1998), 39, 8955.
- [24]: Bates, E. D.; Mayton, R.D.; Ntai, I.; Davis Jr, J.H. *J. Am. Chem. Soc.* (2002), 124, 926.
- [25]: Visser, A.E.; Swatloski, R.P.; Reichert, W.M.; Davis Jr., J.H.; Rogers, R.D.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A. *Chem. Commun.* (2001), 135.
- [26]: Merrigan, T.L.; Bates, E.D.; Dorman, S.C.; Davis Jr., J.H. *Chem. Commun.* (2000), 2051.
- [27]: Varma, R.S.; Namboodiri, V.V. *Chem. Commun.* 2001, 643. b) Lall, S.I.; Mancheno, D.; Castro, S.; Behaj, V.; Cohen, J.I.; Engel, R. *Chem. Commun.* (2000), 2413. c) Visser, A.E.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D.; *Chem. Commun.* (2001), 2484.
- [28]: Koch, V.R.; Miller, L.L.; Osteryoung, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* (1976), 98, 5277.

- [29]: Valkenberg, M.H.; Castro, C.; Hölderich, W.F. *Applied Catal. A : General* (2001), 215, 185.
- [30]: Nara, S.J.; Harjani, J.R.; Salunkhe, M.M. *J. Org. Chem.* (2001), 66, 8616.
- [31]: Mac Farlane, D.R.; Golding, J.; Forsyth, S.; Forsyth, M.; Deacon, G.B. *Chem. Commun.* (2001), 1430.
- [32]: Matsumoto, H.; Kageyama, H.; Miyazaki, Y.; *Chem. Lett.* (2001), 182.
- [33]: Larsen, A.S.; Holbrey, J.D.; Tham, F.S.; Reed, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* (2000), 122, 7264.
- [34]: Xu, W.; Wang, L.M.; Nieman, R.A.; Angell, A. *J. Phys. Chem. B* (2003), 107, 11749.
- [35]: Wei, G.T.; Yang, Z.; Chen, C.J. *Anal Chim. Acta.* (2003), 488, 183.
- [36]: Fraga-Dubreuil, J.; Famelart, M.H.; Bazureau, J.P. *Org. Process. Res. Dev.* (2002), 6, 374.
- [37]: Namboodiri, V.V.; Varma, R.J. *Org. Lett.* (2002), 4, 3161.
- [38]: GAO, Y.; Shreeve, M. *Synthesis* (2004), 7, 1072.
- [39]: Namboodiri, V.V.; Varma, R.S. *Tetrahedron. Lett.* (2002), 43, 5381.
- [40]: Huddleston, J.G.; Willaueur, H.D.; Swatloski, R.P.; Visser, A.E.; Rogers, R. *Chem. Commun.* (1998), 1765.
- [41]: Kemperman, G.J.; Roeters, T.A.; Hilberink, P.W. *Eur. J. Org. Chem.* (2003), 1681. b) Crofts, D.; Dyson, P.J.; Sanderson, K.M.; Srinivasan, N.; Welton, T. *J. Organomet. Chem.* (1999), 573, 292.
- [42]: Bolkan, S.; Yoke, J.T. *J. Chem. Eng. Data.* (1988), 31, 194.
- [43]: Chiappe, C.; Pieraccini, D. *J. Phys. Org. Chem.* (2005), 18, 275.
- [44]: Sheldon, R. *Chem. Commun.* (2001), 2399.
- [45]: Bonhôte, P.; Dias, A.P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. *Inorg. Chem.* (1996), 35, 1168.
- [46]: Gordon, C.M. *Applied Catalysis A: General* (2001), 222, 101.
- [47]: Aki, S.N.V.K.; Brennecke, J.F.; Samanta, A. *Chem. Commun.* (2001), 413.
- [48]: Carmichael, A.J.; Seddon, K.R. *J. Phys. Org. Chem.* (2000), 13, 591.
- [49]: Van den Broeke, J.; Stam, M.; Lutz, M.; Kooijman, H.; Spek, A.L.; Deelman, B.J.; Van Koten, G.V. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003), 2798.

- [50]: Crowhurst, L.; Mawdsley, P.R.; Perez-Arlandis, J.M.; Salter, P.A.; Welton, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2003), 5, 2790.
- [51]: Hagiwara, R.; Ito, Y. *J. Fluorine Chem.* (2000), 105, 221.
- [52]: Favre, F.; Olivier-Bourbigou, H.; Commereuc, D.; Saussisse, L. *Chem. Commun.* (2001), 1360.
- [53]: Huddleston, J.G.; Visser, A.E.; Reichert, W.M.; Willauer, H.D.; Broker, G.A.; Rogers, R.D. *Green Chem.* 2001, 3, 156. b) Branco, L.C.; Rosa, J.N.; Ramos, J.J.M.; Afonso, C.A.M. *Chem. Eur. J.* (2002), 8, 3671. c) Swatloski, R.P.; Visser, A.E.; Reichert, W.M.; Broker, G.A.; Farina, L.M.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D. *Chem. Commun.* 2001, 2070.
- [54]: Rivera-Rubero, S.; Baldelli, S. *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126, 11788. b) Chaumont, A.; Schurhammer, R.; Wipff, G. *J. Phys. Chem. B.* (2005), 109, 18964.
- [55]: Seddon, R.; Stark, A.; Torres, M.J. *Pure Appl. Chem.* (2000), 72, 2275.
- [56]: Erbdinger, M.; Mesiano, A.J.; Russel, A.J. *Biotechnol. Prog.* (2000), 16, 1129.
- [57]: <http://www.merck.de/servlet/PB/menu/1302610/index.html>.
- [58]: Vineet Kumar; Virinder, S.; Parmar; Sanjay, V. Malhotra. *Tetrahedron Lett.* (2007), 5, 809.
- [59]: Pernak, J.; Kalewska, J.; Ksycińska, H.; Cybulski, J. *Eur. J. Med. Chem.* (2001), 36, 899.
- [60]: Couling, D.J.; Bernot, R.J.; Docherty, K.M.; Dixon, J.K.; Maginn, E.J. *Green Chem.* (2006), 8, 82.
- [61]: Gonçalo, V.S.M.; Carrera; Luis, C.; Branco; Joao Aires-de-Sousa; Carlos, A.M. Alfonso. *Tetrahedron.* (2008), 64, 2216.
- [62]: Paul J. Dyson and Tilman J. Gelbdach, *App of IIs in synthesis and catalysis, the electrochemical society*, (2007).
- [63]: Guillermo Quijano, Annabel Couvert, Abdelatif Amrane, *IIs: application and future trends in bioreactor technologies, Bioresource Technologie*, (2010), p. 8923-8930.

- [64]: Arvind H. Jadhav, Gaurav M. Thorat, Kyuyoung Lee, Alan Christian Lim, Hyo Kang, Jeong Gil Seo. Effect of anion type of imidazolium based polymer supported ionic liquids on the solvent free synthesis of cycloaddition of CO₂ into epoxide. *Catalysis Today*, Volume 265, 1 May (2016), Pages 56-67.
- [65]: A.C. Cole, J.L. Jensen, I.Ntai, K.L.T. Tran, K.J. Weaver, D.C. Forbes, J.H. Davis, Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, (2002), 124, 5962.
- [66]: J.H. Davis Jr ; C.M. Gordon ; C. Hilger ; P. Wasserscheid, *Ionic Liquids in Synthesis*, (2003), Wiley-VCH, 7-21.
- [67]: H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, *Electrochim. Acta*, (2004), 50, 255.
- [68]: S. Anjaiah, S. Chandrasekhar, R. Grée, *Tet. Lett.*, (2004), 45, 569.
- [69]: K.T. Prabhu Charan et al. / *Journal européen du polymère* 60 (2014) 114-122.
- [70]: Fife, W. K.; Ranganathan, P.; Zeldin, M.; *Journal of Organic Chemistry*, (1990), 55, 5610-5613.
- [71]: Wang, J.; Smith, T. W.; *Polymer Preprints*, (2004), 45(2), 290-291.

Chapitre III

Partie expérimentale

III.I. Appareillage

Au cours de ce travail, l'appareillage suivant a été utilisé :

III.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

III.1.1.1. Principe et méthodes

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du noyau. D'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'ajouter au champ extérieur: c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur: c'est le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ: ils sont dits équivalents. Et il y a résonance si la fréquence appliquée correspond à la fréquence propre du noyau. Le signal (énergie absorbée en fonction de la fréquence) se traduit sous forme d'un pic. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques.

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C ont été enregistrés à 300 MHz, à l'aide d'un appareil à transformée de Fourier BRUKER ARX 300 (Université d'ORAN).

Le solvant utilisé pour l'enregistrement des spectres de RMN ^1H et ^{13}C est indiqué pour chaque spectre. Toutes les valeurs des déplacements chimiques sont exprimées en partie par million (ppm) pour la RMN du proton et du carbone 13. Les constantes de couplages sont exprimées en Hertz (Hz). Les abréviations suivantes ont été adoptées quant à la multiplicité des signaux : **s** singulet, **sl** singulet large, **d** doublet, **dd** doublet dédoublé, **t** triplet, **q** quadruplet, **m** multiplet.

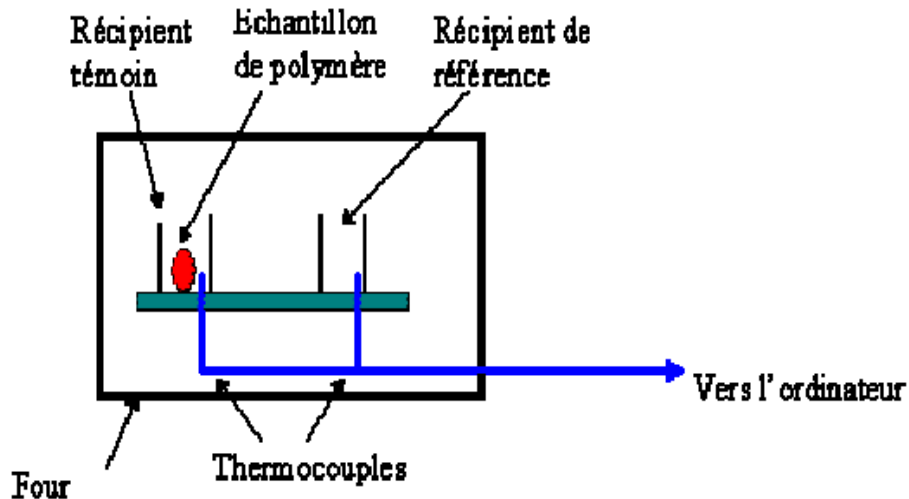
III.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

III.2.1. Principe de l'appareil

La calorimétrie à balayage différentielle est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand vous le chauffez. La fonte d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples.

Ainsi comment peut-on étudier ce qui arrive à un polymère lorsqu'on le chauffe? La première étape consiste à le chauffer, évidemment. C'est ce que l'on fait dans la Calorimétrie à Balayage Différentiel, DSC pour les intimes.

Le polymère est chauffé dans un dispositif qui ressemble à cela :



Il y a deux récipients. Dans l'un des deux, le récipient témoin, vous mettez votre échantillon de polymère. L'autre, que vous laissez vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à quelque chose comme 10°C/minute. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" (plus y'a de matière, plus il faut de temps pour que tout soit chaud!) font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence.

III.2.2. La transition vitreuse

III.2.2.1. Concept de la transition vitreuse

Il existe deux catégories de transitions de phase dans les polymères: les transitions de phases de premier ordre et celles de second ordre. La cristallisation, la fusion ou la condensation sont des transitions de phase du premier ordre, lesquelles sont caractérisées par l'absorption ou le dégagement de chaleur latente pendant le changement isotherme d'un état physique en un autre (liquide – solide, solide – liquide et gaz – liquide). La transition vitreuse est une pseudo-transition de second ordre car elle a lieu sans la libération ou l'absorption de chaleur latente. Ainsi, la transition vitreuse est préférablement qualifiée d'état de transition plutôt qu'une transition de phase. De plus, la transition vitreuse n'est pas réversible et est dépendante du temps, c'est-à-dire qu'elle est affectée par les conditions expérimentales telles que la vitesse de chauffage ou de refroidissement.

La transition vitreuse est généralement caractérisée par une modification rapide des propriétés physiques, mécaniques, électriques et thermiques du matériau. Ces changements de propriétés physiques sont classés en deux groupes :

- les propriétés rhéologiques (viscoélasticité, etc.),
- les propriétés thermodynamiques (chaleur spécifique, etc.).

Bien qu'il existe divers outils thermo-analytiques qui exploitent ce changement de propriétés à la transition vitreuse, c'est l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) qui est la plus largement utilisée.

III.2.2.2. La température de la transition vitreuse (T_g)

Définition de la température de la transition vitreuse

La transition entre l'état vitreux et l'état caoutchouteux se produit à la température de la transition vitreuse (T_g). Cette transition peut être déterminée par chauffage ou refroidissement du matériau. La transition vitreuse n'a pas lieu à une température unique,

mais sur une gamme de température. Pour cette raison, la T_g peut être déterminée en début (T_g , onset), au milieu (T_g , midpoint) ou à la fin de la transition (T_g , endset). Afin d'être complet sur la valeur d'une T_g , il est nécessaire d'indiquer la vitesse de chauffage de l'analyse car la position de cette transition endotherme sur le thermogramme en dépend.

III.2.3. La spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier (FTRI)

Définition

Il s'agit d'une méthode essentiellement qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales, ou pour tester la pureté d'une substance. Les différentes fonctions chimiques présentes sur une molécule donnée sont responsables de bandes d'absorption caractéristiques.

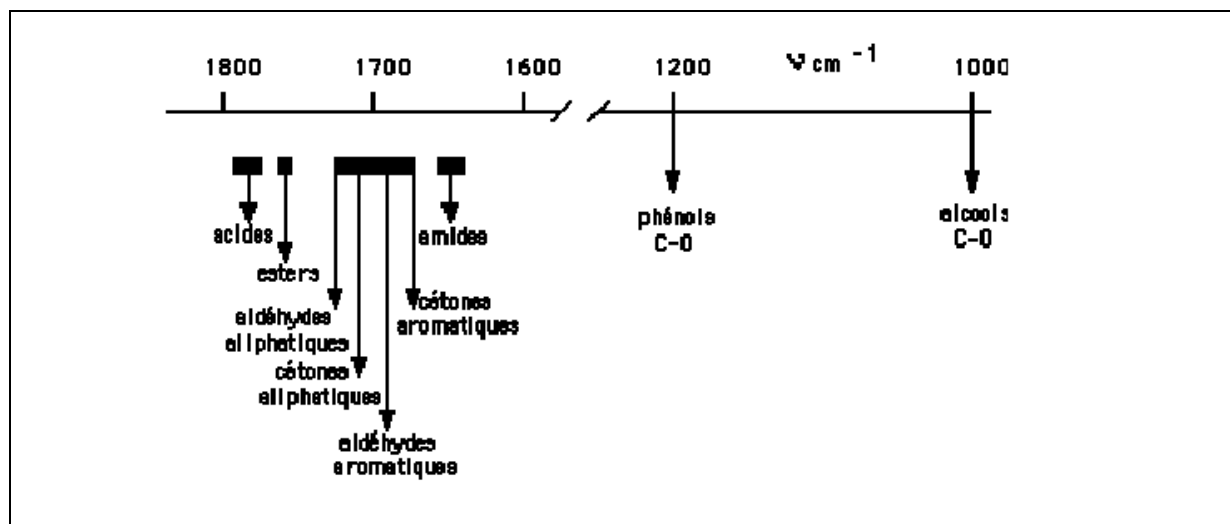


Figure.III.1. Exemples de valeurs des vibrations de valence (C=O ou C-O) de carbonyles, carboxyles et dérivés divers.

Les spectres d'absorption IR sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire (compris entre 10 et 1500 cm^{-1}) : la méthode est donc peu sensible mais il existe maintenant des appareils dits "à transformée de Fourier" qui permettent l'accumulation et le moyennage de spectres successifs d'un même échantillon. En augmentant le temps d'accumulation, on arrive alors à obtenir des spectres avec de très faibles quantités de substance. Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état gazeux, liquide (à l'état pur

ou en solution dans des solvants "transparents" - CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 ou huile de paraffine Nujol[®]), ou solide (pastillage dans du KBr).

III.2.3.1. Principes de la spectroscopie infra- rouge

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

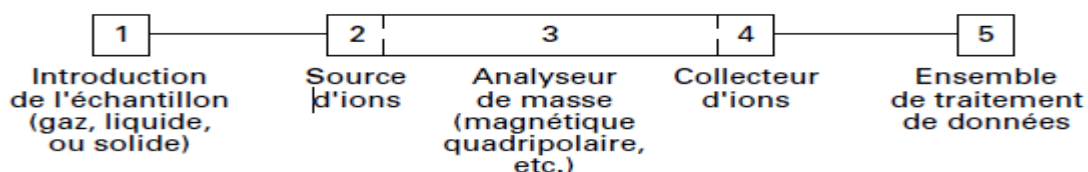
Il existe différents types de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses.
- les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

III.3.3.Spectromètre de masse

III.3.3.1. Principe et appareillage

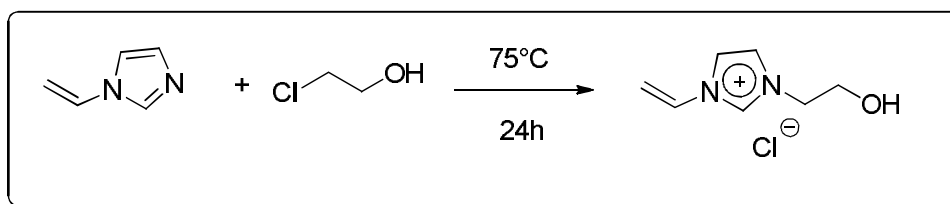
Le spectromètre de masse permet de mesurer la masse d'un ion et de déterminer son abondance. Lorsqu'une molécule polyatomique est introduite dans l'appareil, son ionisation produit généralement plusieurs types d'ions de masses distinctes. Le relevé des abondances de ces ions en fonction de leur rapport masse/charge (rapport m/z) constitue le spectre de masse. Le spectromètre de masse permet de mesurer la masse d'un ion et de déterminer son abondance. Lorsqu'une molécule polyatomique est introduite dans l'appareil, son ionisation produit généralement plusieurs types d'ions de masses distinctes. Le relevé des abondances de ces ions en fonction de leur rapport masse/charge (rapport m/z) constitue le spectre de masse.



Principe de spectromètre de masse.

III.3.4. Synthèse de la phase liquide ionique

III.3.4.1. Synthèse de chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium:



La synthèse du liquide ionique a été réalisée en respectant le protocole suivant :

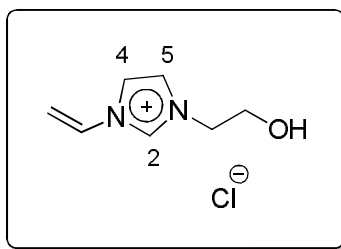
Dans un ballontricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un agitateur magnétique, on introduit un mélange équimolaire de 2-chloroéthanol (10mmol, 0,67ml) et de 1-vinylimidazole (10mmol, 0,97ml).

Le mélange est porté à 75°C pendant 24 h sous vive agitation magnétique. Une fois la réaction terminée, le brut réactionnel est lavé avec de l'éther diéthylique (3 x 25 ml), puis séché sous pression réduite pour éliminer toute trace de solvant.

III.3.4.2. Test de solubilité

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

Tableau.III.1. Test de solubilité de chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.



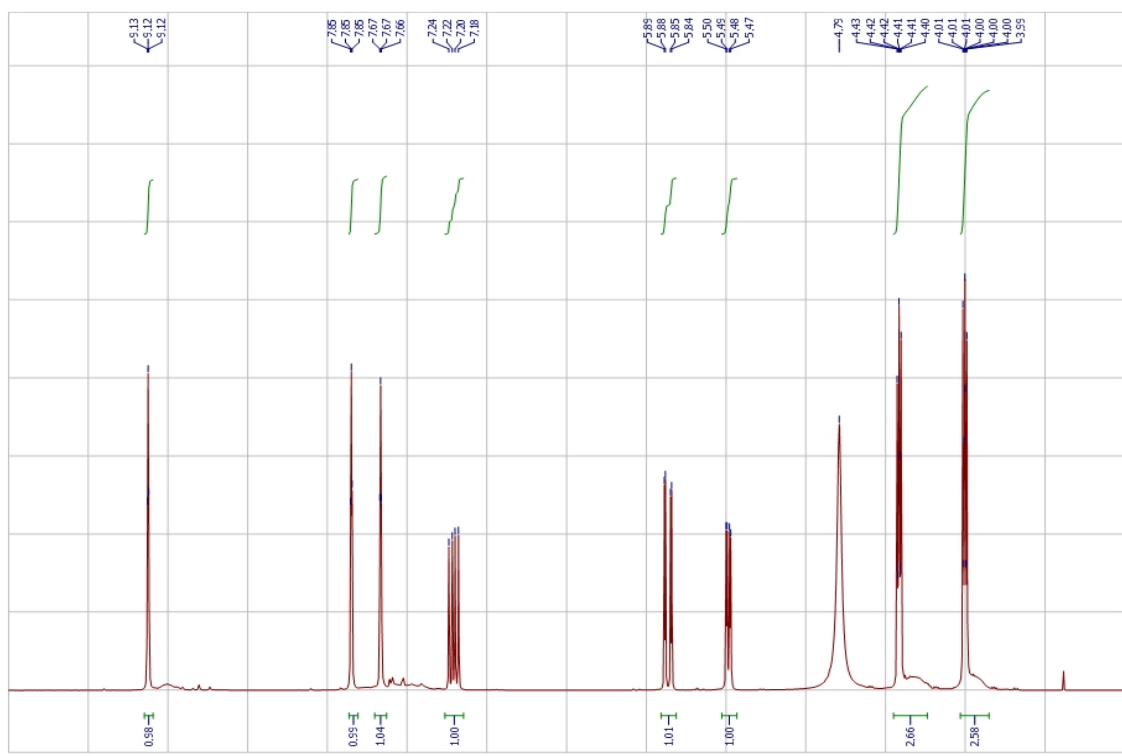
Rdt(%):94

Aspect:Huile marron.

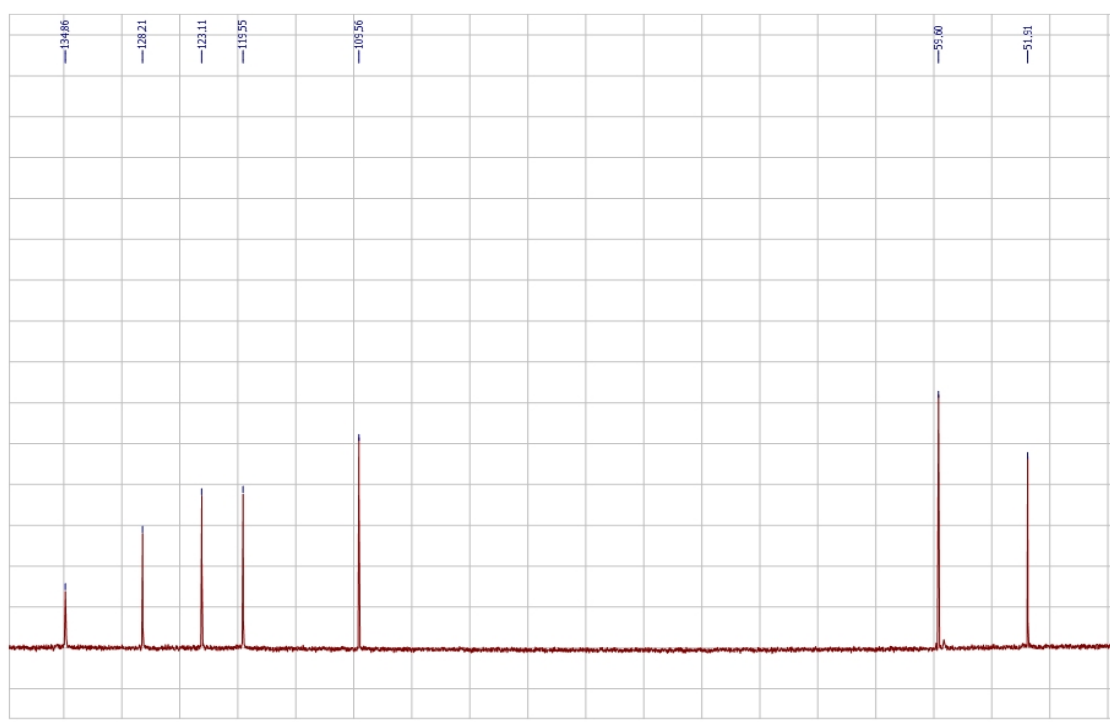
III.3.4.3. Caractérisation par RMN

RMN ^1H (400 MHz, D_2O): δ = 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).

RMN ^{13}C (400 MHz, D_2O) : δ = 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).



Spectre RMN ^1H de chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.



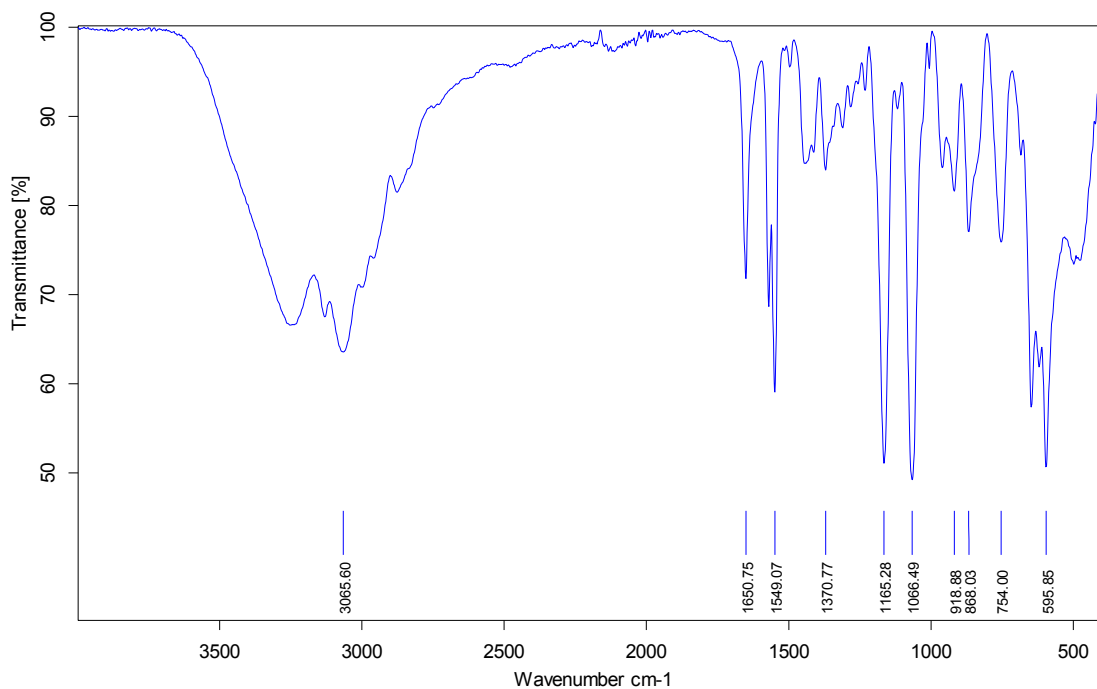
Spectre RMN¹³C de chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.

III.3.4.4. Caractérisation par infra rouge

En raison de la présence des groupes fonctionnels dans la structure des liquides ioniques préparés, nous avons utilisé une infra-rouge à transformation de fourrier pour les caractériser.

Nombre d'onde: ν (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
3272.54	O-H	Elongation
3065.60	C-H Saturé	Elongation
1650.75	C=C	Elongation
1549.07	C=N	Elongation
1370.77	C-N	Elongation
1165.28	C-C	Elongation
754.00	C-H Insaturé	Déformation

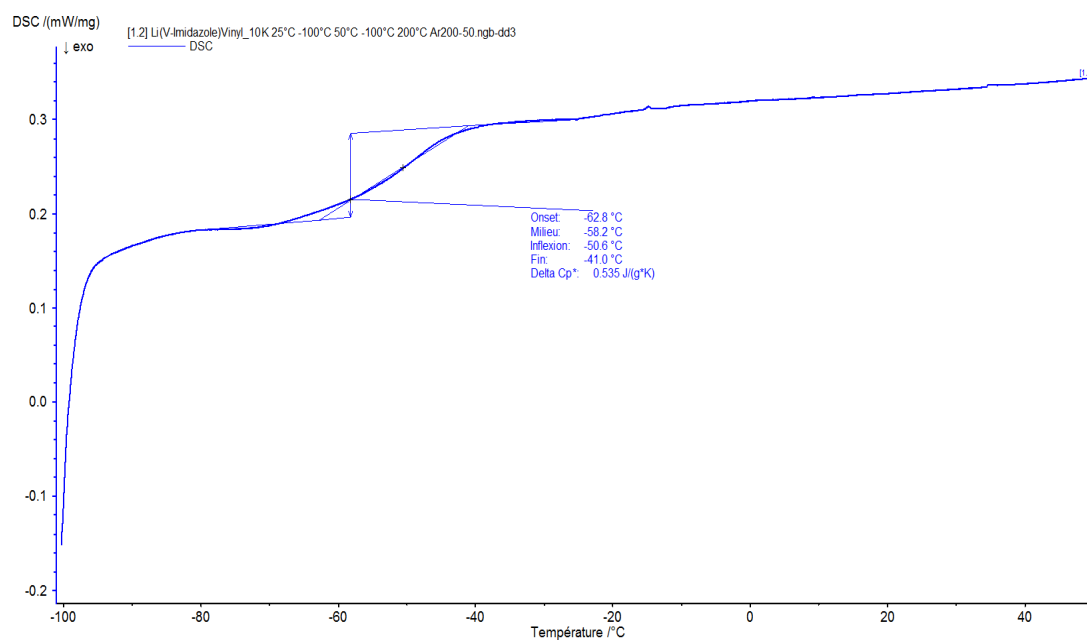
Tableau.III.2. Attribution des différentes bandes de vibration de chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.



Spectre IR de de chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.

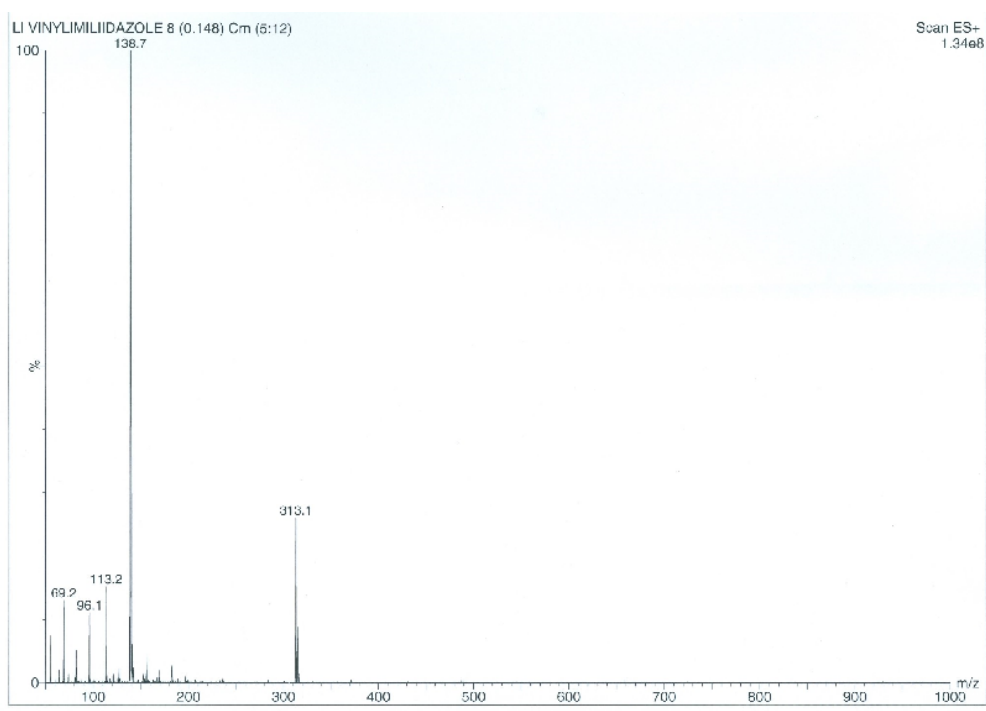
III.3.4.5. Caractérisation par DSC

Selon les résultantes de l'analyse enthalpie différentielle (DSC) réalisé sur l'échantillon entre [-100 - 40°C] avec une vitesse de 10k°/min sous une atmosphère inerte (Ar), on a constaté la présence d'une T_f de (-58°C).



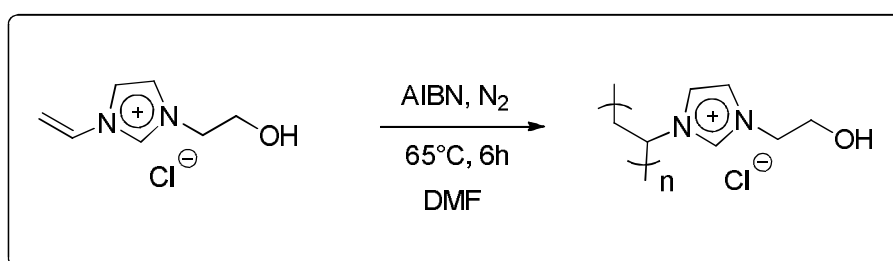
Spectre DSC de chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.

SMHR, m/z: 138.7 trouvé (calculé pour C₇H₁₁N₂O, C⁺, 139.09).



Spectre spectromètre de masse de chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.

III.3.5. Synthèse de poly-chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium:



Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un agitateur magnétique, on introduit (10mmol, 0,94g) de 1-vinylimidazol-3-ium et 0,05g d'AIBN, dans 10ml de DMF.

Le mélange est porté à 65°C sous atmosphère inerte (N₂).

Après 6h d'agitation, le brut de réaction est refroidi à température ambiante puis dissous dans 5 ml d'éthanol.

Le polymère précipite puis récupéré par filtration sous la forme d'une poudre jaune.

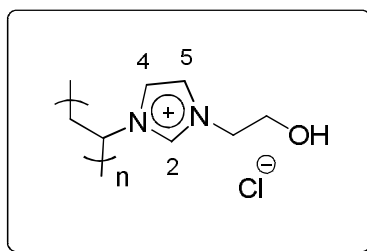


Figure.III.2. Représentation de l'aspect physique de poly-chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.

III.3.5.1. Test de solubilité

Solvant	Solubilité
Acétone	Insoluble
Dichlorométhane (DCM)	Insoluble
Méthanol (MeOH)	Partiellement soluble
Dioxane	Insoluble
Tétrahydrofurane (THF)	Insoluble
Toluène	Insoluble
Diméthylformamide (DMF)	Insoluble

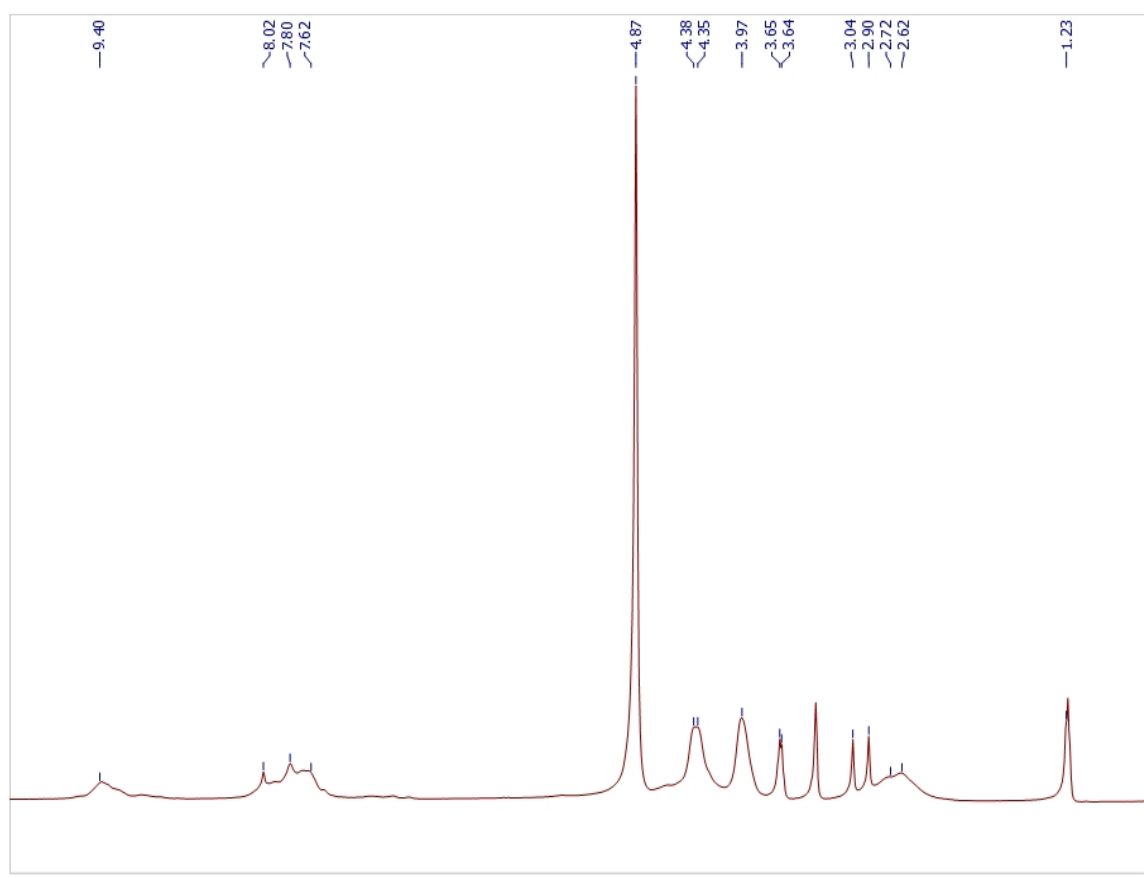
Tableau.III.3. Test de solubilité du poly-chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.



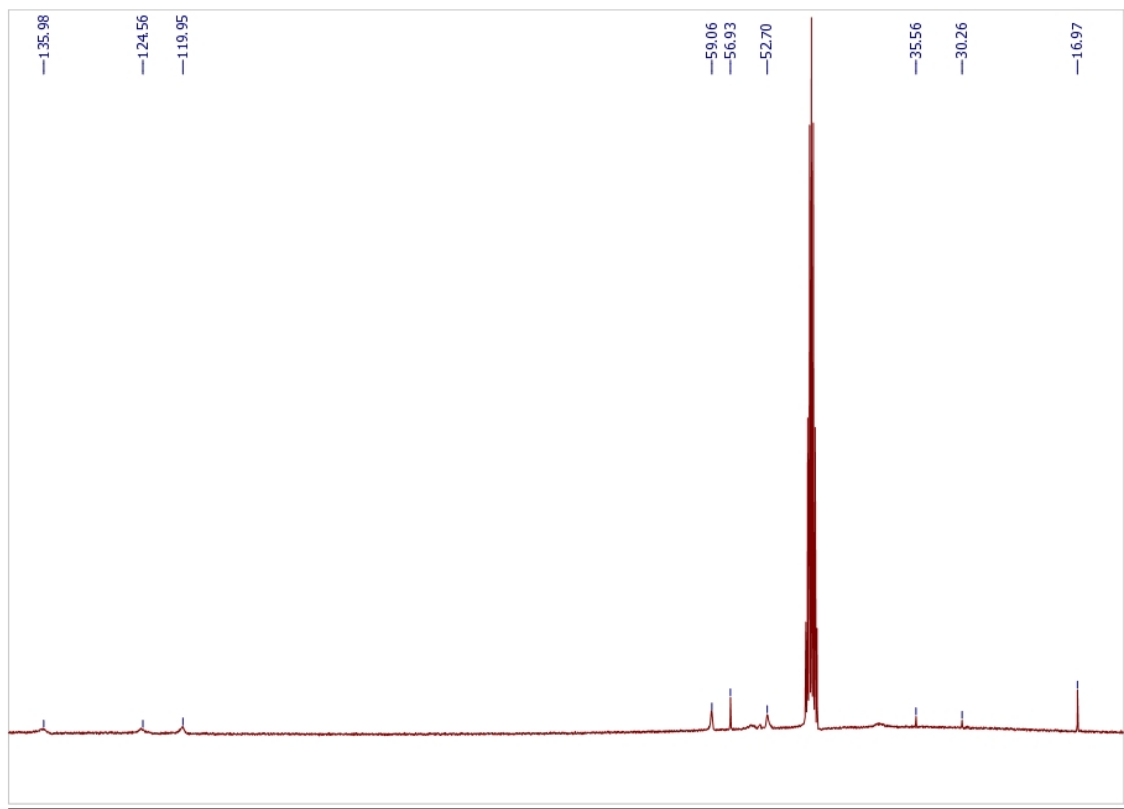
Rdt(%) : 30

Aspect : Solide jaune (Pate)

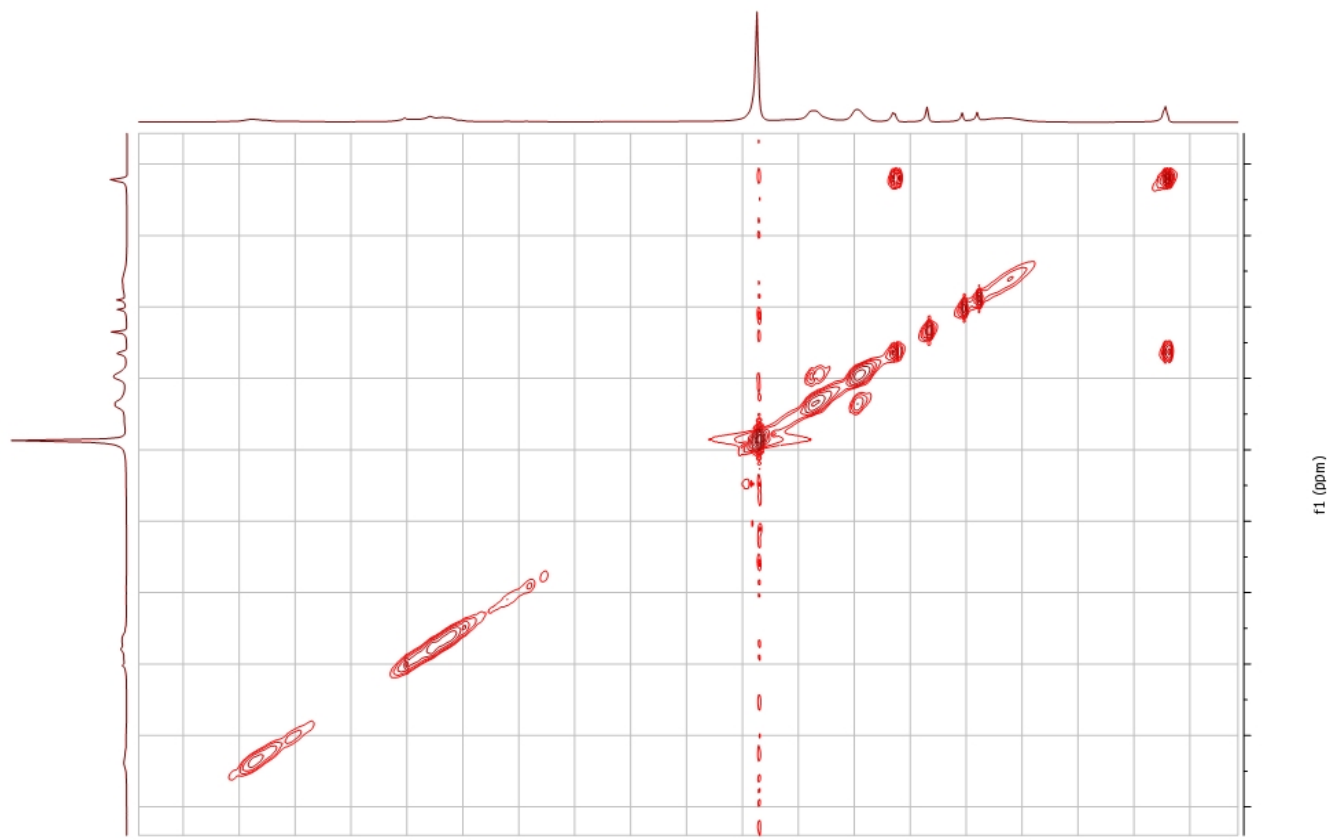
F (°C) : 139.7°C



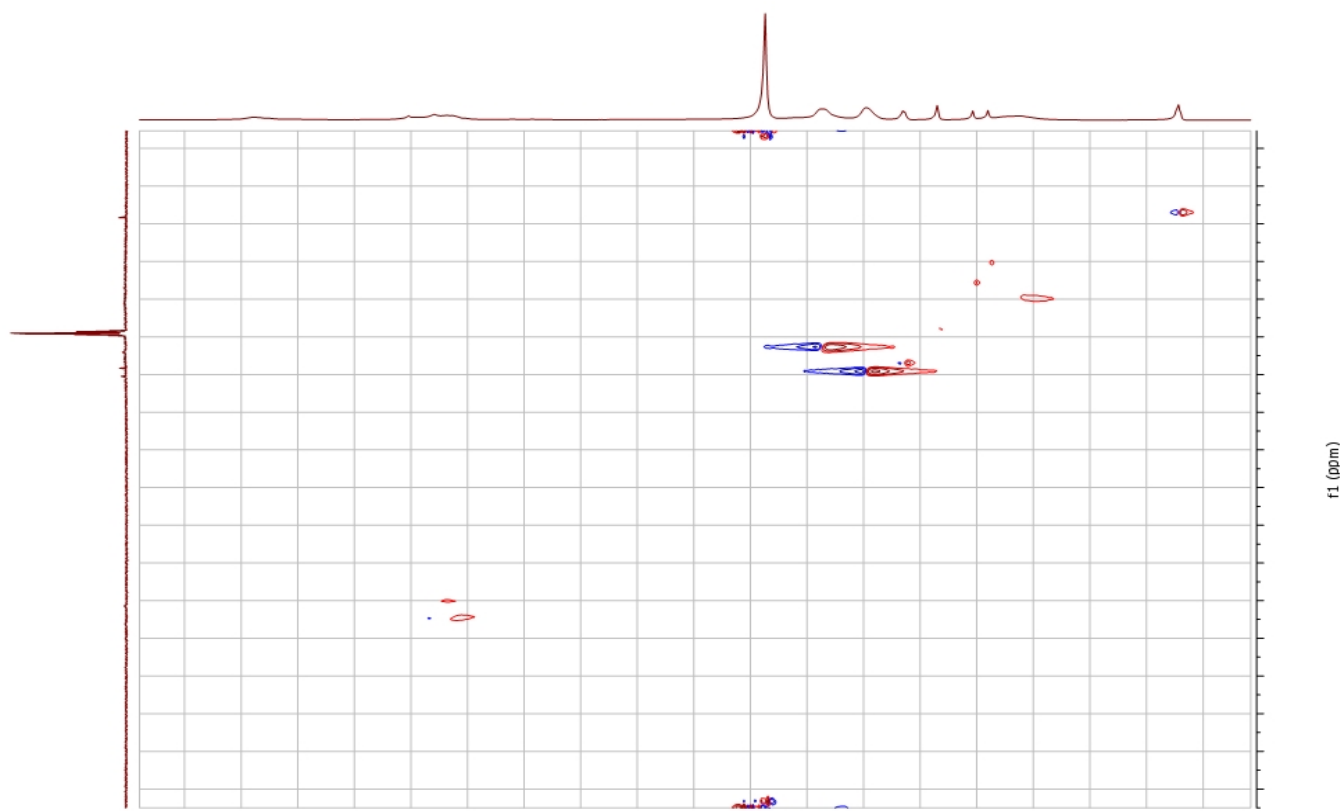
Spectre RMN¹H de poly-chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.



Spectre RMN ^{13}C de poly-chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.



Spectre RMN 2D de poly-chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.



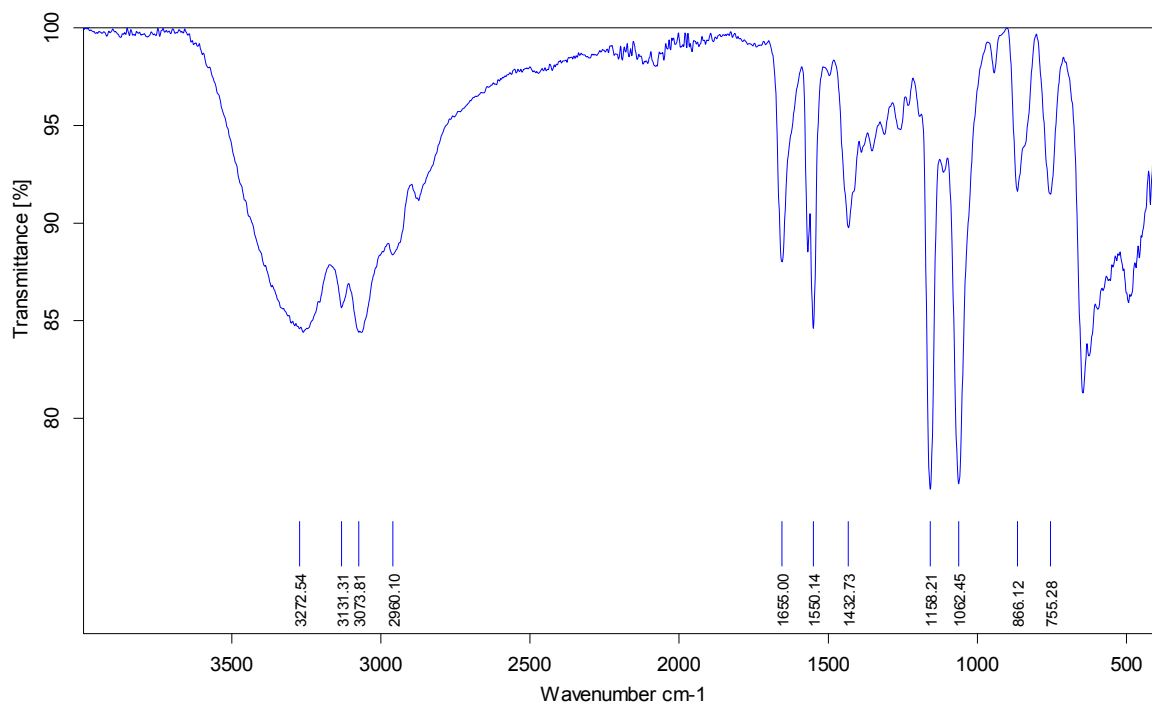
Spectre RMN 2D de poly-chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.

III.3.5.2. Caractérisation par infra rouge

En raison de la présence des groupes fonctionnels dans la structure des polyliquides ioniques préparés, nous avons utilisé une infra-rouge à transformation de fourrier pour les caractériser.

Nombre d'onde: ν (cm^{-1})	Attribution	Nature
3272.54	OH	élongation
3131.31	C-H insaturé	élongation
3073.81 – 2960.10	C-H saturé	élongation
1655.00	C=C	élongation
1550.14	C=N	élongation
1432.73	C-N	élongation
1158.21	C-C	élongation
866.12 – 754.28	H-C=C insaturé	déformation

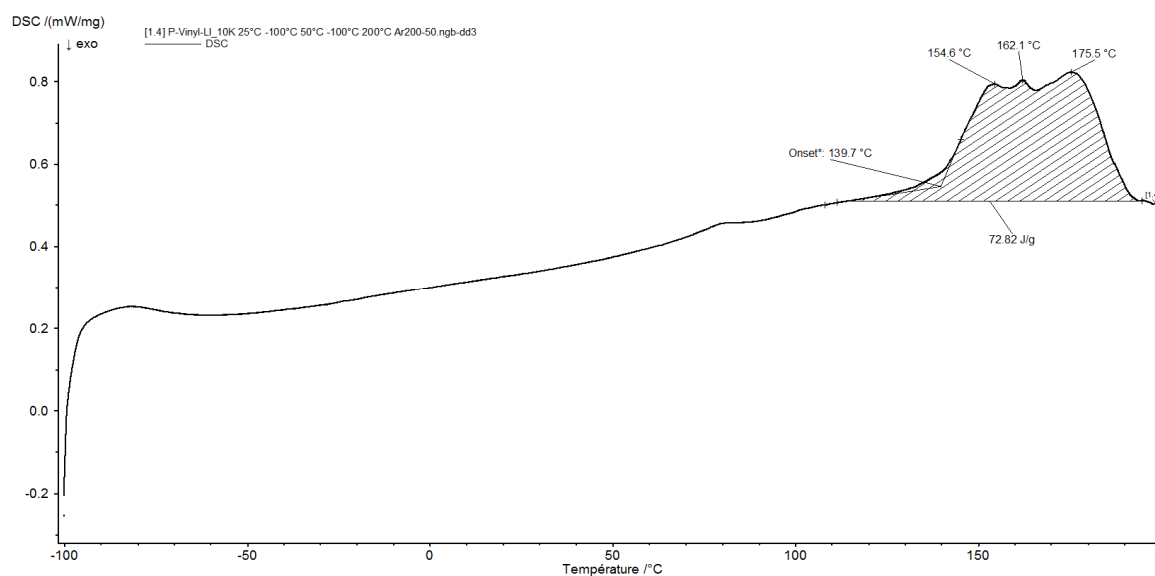
Tableau.III.4. Attribution des différentes bandes de vibration de poly-chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.



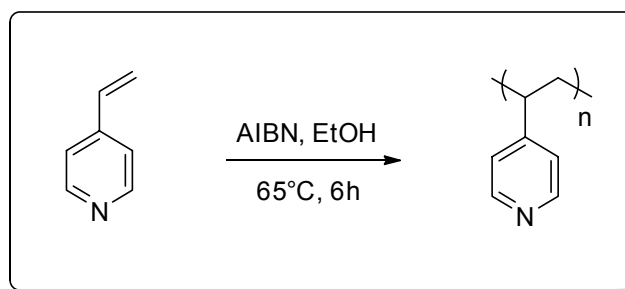
Spectre IR de poly-chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.

III.3.5.3. Caractérisation par DSC

Selon les résultantes de l'analyse enthalpie différentielle (DSC) réalisé sur l'échantillon entre [-100 - 200°C] avec une vitesse de 10k°/min sous une atmosphère inerte (Ar), on a constaté la présence d'une T_{gonset} de (82°C), une fusion qui se manifeste a T_{fonset} de 139,7°C.



Spectre DSC de poly-chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium.

III.3.6. Synthèse de poly-4-vinylpyridine:

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, sont introduits (38mmol, 4,1 ml) de 4-vinylpyridine et 0,05g d'AIBN dans 8ml d'éthanol.

Le mélange est porté à 65°C sous agitation magnétique pendant 6h.

A la fin de la polymérisation le produit obtenu est dissout dans le chloroforme (solvant) puis précipité à plusieurs reprises dans l'heptane (non solvant). Le polymère est filtré puis séché à l'étuve à 40°C.



Figure.III.3. Représentation de l'aspect physique de P4-vp.

III.3.6.1. Test de solubilité

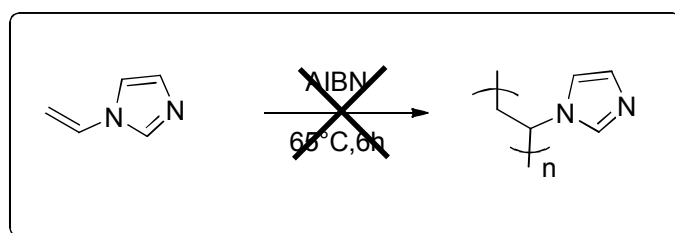
Solvant	Solubilité
Acétone	Insoluble
Dichlorométhane (DCM)	Soluble
Méthanol	Soluble
Dioxane	Insoluble
Tétrahydrofurane (THF)	Insoluble
Toluène	Insoluble
Ether	Insoluble

Tableau.III.5. Test de solubilité du P4-vp.

Rdt(%) : 10

Aspect : Solide rose.

F (°C) : 120

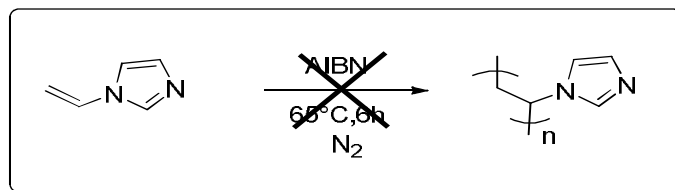
III.3.7. Tentative de synthèse de poly-1-vinylimidazole:

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, on introduit (10mmol,4ml) de 1-vinylimidazole avec 0.05g d'AIBN.

Le mélange est chauffé à 65°C sous agitation magnétique.

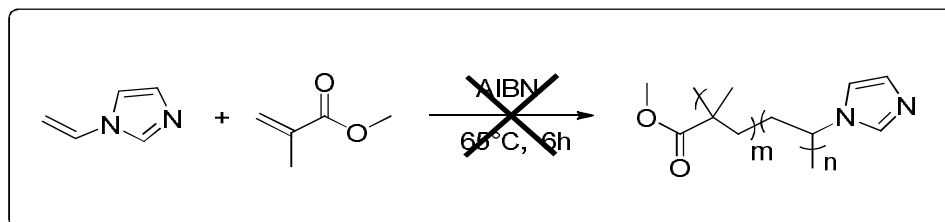
Après 6 h d'agitation, on 'a rien obtenu.

2. Le protocole expérimental a été suivi que celui décrit en dessus, mais cette fois-ci la réaction a été réalisée sous une atmosphère inerte (N_2).



Après 6 h d'agitation, on a rien obtenu.

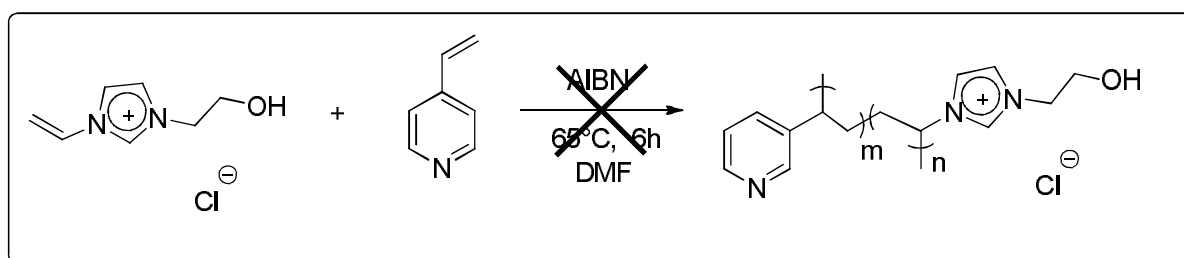
III.3.8. Tentative de synthèse de co-polymère (méthacrylate de méthyle - 1-vinylimidazole) :



Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, on introduit (9.3mmol, 0.9ml) de 1-vinylimidazole et (10mmol, 1.06ml) de méthacrylate de méthyle (MMA) avec 0.05g d'AIBN. La solution est chauffée à 65°C.

Après 6 h d'agitation, on a rien obtenu.

III.3.9. Tentative de synthèse de co-polymère (4-vinylpyridine – liquide ionique) :

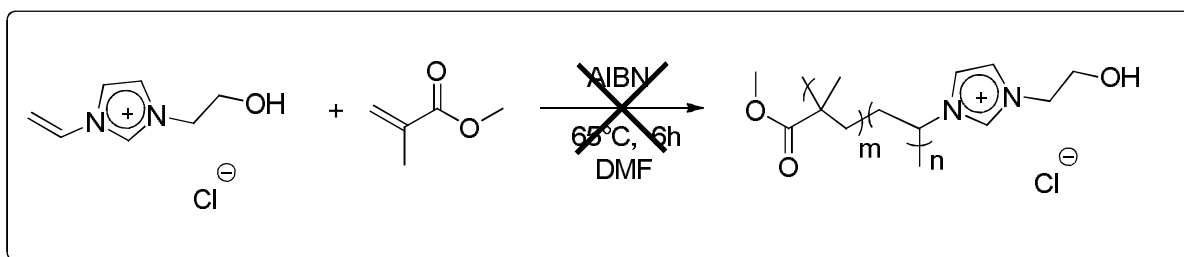


Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, on introduit (9.7mmol, 0.94ml) de 1-vinylimidazolium et (10 mmol, 1.1ml) de 4-vinylpyridine (4-VP) avec 0.05g d'AIBN, dans 10ml de DMF.

La solution est chauffée à 65°C.

Après 6 h d'agitation, on a rien obtenu.

III.3.10. Synthèse de co-polymère (méthacrylate de méthyle – liquide ionique) :

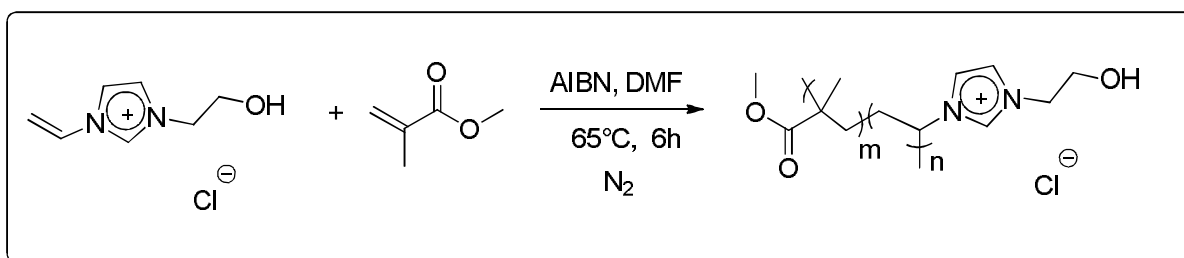


1. Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, on introduit (0.094mmol, 0.94ml) de 1-vinylimidazolium et (10mmol, 1.66ml) de méthacrylate de méthyle (MMA) avec 0.05g d'AIBN, dans 10ml de DMF.

La solution est chauffée à 65°C.

Après 6 h d'agitation, on n'a rien obtenu.

2. (Le protocole expérimental a été suivi que celui décrit en dessus, sous atmosphère inerte (N₂)).



Dans un ballon tricol muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote, on introduit (0.094mmol, 0.94ml) de 1-vinylimidazolium et (10mmol, 1.66ml) de méthacrylate de méthyle (MMA) avec 0.05g d'AIBN, dans 10 ml de DMF.

Le barbotage d'azote est effectué pendant 15 à 20 minutes. Il est impératif de bien dégazer l'ensemble afin d'éliminer l'oxygène dissous dans l'eau qui risque d'inhiber la réaction de copolymérisation.

Le mélange est chauffé à 65°C sous agitation magnétique pendant 6h.

Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction le copolymère précipite sous forme d'un solide marron.

A la fin de la réaction, le produit obtenu est filtré sur verre filtré puis lavé avec de l'éthanol.



Figure.III.4. Montage de la polymérisation.



Figure.III.5. Représentation de l'aspect physique de co-polymère (méthacrylate de méthyle – chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium).

III.3.10.1. Test de solubilité

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

Tableau.III.6. Test de solubilité du co-polymère(méthacrylate de méthyle – chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-vinylimidazol-3-ium).

Rdt(%) :16

Aspect : Solide marron (Pate)

F (°C) : >260°C

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail réalisé a pour objectif de synthétiser des nouveaux polymères, par utilisation de nouveaux monomères liquides ioniques de type imidazolium. Les nouveaux polymères et copolymères recherchés seraient susceptibles de répondre aux exigences des applications dans les domaines chimiques.

Dans le but d'étudier les différentes modifications structurales des produits obtenus, nous avons choisi, l'imidazolium comme monomère liquide ionique.

Dans cette étude plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées telles que : la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN¹H, RMN¹³C, RMN 2D), la Spectrométrie de Masse (SM), l'Infra Rouge (IR) et Differential Scanning Calorimetry (DSC).

En perspective, nous aurons à étudier en détail les propriétés des polymères obtenus.

L'examen de la solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques, ainsi que les propriétés d'écoulement sont programmés dans la suite de ce travail.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو تركيب وتوصيف البوليمر الجديد من نوع عسائلايون يعطى أساسا إيميدازوليوم. وقد تم ذلك في ثلاث مراحل:

المرحلة الأولى: تركيب العسائلايون "فينيل إيميدازوليوم".

المرحلة الثانية: بلمرة العسائلايون بالمركب بالطريقة الراديكالية.

المرحلة الثالثة: بلمرة إثنين من المونومرات بالطريقة الراديكالية هما فينيل إيميدازوليوم وميتاكريليتا الميثيل (مما)

المنتجات التي تم الحصول عليها شخضت ب: الأشعة تحت الحمراء (IR)، الرنين النووي المغناطيسي (^{13}C , ^1H RMN, RMN2D)، التفاضلية الضوئية الكالوري (DSC)، ومطياف الكتلة (MS).

الكلمات المفتاحية: بوليمر ثنائي بوليمر، العسائلايون.

Résumé:

L'objectif du travail est la synthèse et la caractérisation de nouveaux polymères et copolymères de type liquide ionique à base d'imidazolium. Ceci a été réalisé en trois étapes :

La première étape : Synthèse de liquide ionique « vinylimidazolium ».

La deuxième étape : Polymérisation de liquide ionique synthétisé par voie radicalaire.

La troisième étape : Co-polymérisation de deux monomères par voie radicalaire vinylimidazolium et méthacrylate de méthyle (MMA).

Les produits obtenus ont été caractérisés par : Infrarouge (IR), Résonance Magnétique Nucléaire (^1H RMN, ^{13}C RMN, RMN2D), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Spectrométrie de Masse (MS).

Mots clés : Polymère, Copolymère, Liquide ionique.

Abstract:

The objective of the work is the synthesis and characterization of new polymers and ionic liquid type copolymers based on imidazolium. This was done in three steps:

The first step: Synthesis of ionic liquid "vinylimidazolium".

The second step: ionic liquid radical polymerization synthesized.

The third step: Co-polymerization of the two monomers by radical voice vinylimidazolium and methyl methacrylate (MMA).

The products obtained were characterized by: Infrared (IR), nuclear magnetic resonance (^1H NMR, ^{13}C NMR, and RMN2D), Differential Scanning Calorimetry (DSC), mass spectrometry (MS).

Keywords: Polymer, Copolymer, Ionic liquid.