

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :
BEGHALIA KHALED
BELLAHRECHE GHERISSI

Master

Filière : Chimie
Spécialité: Chimie organique

Sujet :

**Etude des propriétés diélectriques de polystyrène dopé avec
différentes solutions ioniques**

Soutenu le : 04 /10/2020

Devant le jury :

<i>M_r.M.CHAIB</i>	<i>Président</i>	<i>Professeur</i>	<i>UNIV. Tiaret</i>
<i>M_r.A. HALFADJI</i>	<i>Examineur</i>	<i>MCB</i>	<i>UNIV. Tiaret</i>
<i>M_r.A. CHOUGUI</i>	<i>Examineur</i>	<i>MCA</i>	<i>UNIV. Tiaret</i>
<i>M^r. AEK. BENABDELLAH</i>	<i>Encadreur</i>	<i>MCA</i>	<i>UNIV. Tiaret</i>

2019/2020



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ





Remerciements

On remercie en premier lieu notre dieu qui nous a éclairé le chemin du savoir et qui nous a donné la volonté et la patience d'achever ce modeste travail.

J'adresse mes vifs remerciements à monsieur l'encadreur A.BENABDELLAH maître de conférence classe "A" à l'université de Tiaret pour sa patience, ses Précieux conseil set son aide qui ont contribué à orienter et à réaliser notre travail.

On remercie sincèrement Monsieur M.CHAIB 'Professeur' à l'université de Tiaret, qui a accepté la présidence du jury. On remercie Monsieur CHOUGUI Abdelkader, maître de conférence classe 'A' à l'université de Tiaret d'avoir accepté d'examiner ce travail. On remercie Monsieur HALFADJI Ahmed Maître- de conférence classe 'B' à l'université de Tiaret, qui a accepté d'examiner ce travail.

On remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et qui ont toujours cru en nous.



*D*édicaces *D*édicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes chers parents pour leurs patiences et leurs
Sacrifices*

A mes très chères sœurs.

*A mon grand frère :ABDELKADER et A
toute ma famille*

Une spéciale dédicace à mon binôme GHERISSI

A tous mes amis (es).

*Et toute la promotion de master 2 chimie
organique.*

Enfin à tous ceux qui nous sont très chers.

B.KHALED



*D*édicaces *D*édicaces

*Je dédie ce modeste travail à : Mes chers
parents pour leurs patiences et leurs
Sacrifices, leur tendresse, leur soutien et leurs
prières tout au long de mes études.*

A mes très chers frères : Mohamed, et a toute ma famille.

*Une spéciale dédicace à mon binôme khaled
tous mes amis (es).*

*Et toute la promotion de master 2 chimie
organique.*

Enfin à tous ceux qui nous sont très chers.

B.GHERISSI

Sommaire

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Abréviations et symboles utilisés	III
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur le polystyrène	
I.1.Introduction	3
I.2.Historique.....	3
I.3.Polymérisation et copolymérisation du styrène	3
I.4.Polymérisation de styrène	5
<i>I.4.1.Polymérisation radicalaire</i>	<i>5</i>
<i>I.4.1.a. Etude de la réaction d'amorçage.....</i>	<i>6</i>
<i>I.4.1.a.1.Amorçage par décomposition thermique de l'amorceur</i>	<i>7</i>
<i>I.4.1.a.2.Amorçage photochimique.....</i>	<i>7</i>
<i>I.4.1.a.3.Amorçage par des Systèmes Redox</i>	<i>7</i>
<i>I.4.1.a.4.Amorçage thermique.....</i>	<i>8</i>
<i>I.4.1.b. Le mécanisme de la polymérisation radicalaire du styrène</i>	<i>8</i>
<i>I.4.1.b.1. Amorçage.....</i>	<i>8</i>
<i>I.4.1.b.2.Propagation.....</i>	<i>9</i>
<i>I.4.1.b.3.Terminaison</i>	<i>9</i>
<i>I.4.2.Polymérisation hétérogène du styrène.....</i>	<i>10</i>
I.5.Les différents types de polystyrène.....	12
<i>I.5.1.Le polystyrène cristal.....</i>	<i>12</i>
<i>I.5.2.Le polystyrène choc</i>	<i>12</i>
<i>I.5.3.Le polystyrène expansé</i>	<i>12</i>
I.6.Les propriétés de polystyrène	12
<i>I.6.1.Les propriétés physico-chimiques</i>	<i>12</i>
<i>I.6.2.Les Propriétés diélectriques du polystyrène</i>	<i>13</i>
I.7.Les applications de polystyrène	14
I.8.Conclusion	14
Référence bibliographique.....	15
Chapitre II : Influence des liquides ioniques dans les systèmes polymère	
II.1.Introduction.....	17
II.2. Les liquides ioniques.....	17

Sommaire

II.2.1. Définition	17
II.2.2. Historique	19
II.2.3. Synthèse des liquides ioniques	19
II.2.3.a. La métathèse anionique	20
II.2.3.b. La neutralisation acide	21
II.2.4. Purification des liquides ioniques	21
II.2.5. Propriétés des liquides ioniques	21
II.2.5.a. Points de fusion	21
II.2.5.b. Viscosité	22
II.2.5.c. Densité	23
II.2.5.d. Conductivité	23
II.3. Polymérisation des polymères en milieu liquide ionique	23
II.3.1. Polymérisation radicalaire	24
II.3.2. Polymérisation ionique.....	25
II.3.3. Polymérisation à ouverture de cycle	25
II.3.4. Polymérisation électrochimique	26
II.3.5. Polymérisation catalysée par les métaux de transition.....	27
II.4. Applications des liquides ioniques dans les systèmes polymères	29
II.5. Conclusion.....	29
Référence bibliographique	31
Chapitre III : Techniques expérimentales & Résultats et discussions	
III.1. Introduction	37
III.2. Produits et matériels utilisés	37
III.2.1. Produits et réactifs	37
III.2.2. Les liquides ioniques	39
III.2.3. Matériels utilisés en synthèse et caractérisation du polystyrène.....	39
III.2.3.1. Matériels de synthèse et dopage du polystyrène	39
III.2.3.2. Spectroscopie d'impédance	40
III.3. Mode opératoire de synthèse	41
III.3.1. Purification du styrène	41
III.3.1.1. Mode opératoire	41
III.3.2. Polymérisation de polystyrène	41
III.3.2.1. Mode opératoire.....	42
III.3.3. Dopage du polystyrène par les liquides ioniques	42

Sommaire

III.4. Résultats et discussions	43
<i>III.4.1. La variation de la permittivité diélectrique ' ϵ ' de polystyrène dopé par liquides ioniques en fonction de la fréquence à différentes températures</i>	43
<i>III.4.2. La variation de la conductivité ' σ ' de polystyrène dopé par liquides ioniques en fonction de la fréquence à différentes températures</i>	45
<i>III.4.3. La variation de la perte diélectrique ' $\tan(\delta)$ ' du polystyrène dopé par liquides ioniques en fonction de la fréquence à différentes températures</i>	47
<i>III.4.4. La variation de la permittivité diélectrique ' ϵ ' de polystyrène dopé par liquides ioniques en fonction de la Température à différentes fréquences</i>	49
Référence bibliographiques	52
Conclusion Générale	53

Liste des figures

Fig I.1. Les voies, types et procédés de polymérisation.....	5
Fig I.2. Schéma réactionnel d'une polymérisation radicalaire	6
Fig I.3. Mécanisme de décomposition (AIBN)	7
Fig I.4. Mécanisme de réaction d'amorçage de styrène	8
Fig I.5. Mécanisme réaction de Propagation de styrène	9
Fig I.6. Mécanisme de Terminaison (combinaison) de styrène.....	9
Fig I.7. Mécanisme réaction de Terminaison (dismutation) de styrène	9
Fig II.1. Schéma représentatif des cations des liquides ioniques	18
Fig II.2. Quelques exemples d'anions.....	18
Fig II.3. Mécanisme général de synthèse des liquides ioniques.....	20
Fig II.4. Représentation schématique des différentes interactions présentes dans un liquide ionique de type imidazolium.....	22
Fig II.5. Copolymérisation alternée asymétrique catalysée au Pd	28
Fig III.1. Dispositif réactionnel de la synthèse du polystyrène	40
Fig III.2. Mécanisme réactionnel de polymérisation de polystyrène Polymérisation de polystyrène	42
Fig III.3.a. La variation de la permittivité diélectrique de PS [COO ⁻] en fonction de la fréquence à différentes températures.....	44
Fig III.3.b. La variation de la permittivité diélectrique de PS [Cl ⁻] en fonction de la fréquence à différentes températures	45
Fig III.4.a. La variation de la conductivité électrique de PS [COO ⁻] en fonction de la fréquence à différentes températures	46
Fig III.4.b. La variation de la conductivité électrique de PS [Cl ⁻] en fonction de la fréquence à différentes températures	46
Fig III.5.a. La variation de la perte diélectrique de PS [COO ⁻] en fonction de	

Liste des figures

la fréquence à différentes températures	48
Fig III.5.b. La variation de la perte diélectrique de PS[Cl ⁻] en fonction de la fréquence différentes températures.....	49
Fig III.6.a. La variation de la permittivité diélectrique (ϵ) de PS[COO ⁻] en fonction de la température à différentes fréquences	50
Fig III.6.b. La variation de la permittivité diélectrique (ϵ) de PS [Cl ⁻] en fonction de la température à différentes fréquences	51

Liste des tableaux

Tableau I.1. Caractéristiques viscosimétrique	11
Tableau I.2. Les propriétés physico-chimiques de polystyrène	13
Tableau I.3. Propriétés diélectriques du polystyrène	14
Tableau III.1. Récapitulatif des produits utilisés	38

Liste des abréviations et des symboles

HIPS	High Impact Polystyrène
CLIPS	Clear Impact Polystyrène
PS	Polystyrène
PS -s	Syndiotactique
PS -i	Iso tactique
PS-a	Atactique
St	Styrène
AIBN	Azobisisobutyronitrile
Ph	Phényle
PSE	Polystyrène expansé
Lis	Liquides ioniques
Cl⁻	Chlorure
Br⁻	Bromure
NO₃⁻	Nitrate
CH₃COO⁻	Acetate
PF₆⁻	Hexafluorophosphate
BF₄⁻	Tétrafluoroborate
Tf⁻	Trifluoromethanesulfonate
N(CN) 2⁻	Dicyanamide
I⁻	Iodure
EMIM⁺	1-éthyl-3-méthylimidazolium
UV	Spectroscopie Ultra-violet

Liste des symboles et des abréviations

BMIM	1-butyl-3-méthylimidazolium
PCR	Polymérisation Radicalaire Contrôlée
ATRP	Polymérisation Radicalaire par Transfert d'atome
DT	Transfert dégénératif
RAFT	Transfert de chaîne par fragmentation par addition réversible
NMP	Polymérisation à médiation par le nitroxyde
COV	Composés organiques volatils
RTILs	Room température ionique liquide
ROP	Ring-Opening Polymerization
PFPT	Poly (3- (4-fluorophényl) thiophène)
PEDOT	Poly (3,4-éthylènedioxythiophène)
PPA	Poly (phényl-acétylène)
RAFT	Transfert par addition réversible-augmentation
k_p	Constante de vitesse de propagation
k_t	Constante de vitesse de terminaison
ϵ^*	Permittivité complexe
ϵ_2	Permittivité relative imaginaire
ϵ_1	Permittivité relative réelle
T_f	Températures du fusion
η	Viscosité

Introduction générale

Introduction générale

Aujourd'hui, les matières plastiques sont présentes dans presque tous les secteurs de l'activité humaine. Ils sont devenus, ces dernières années indispensables dans de nombreux domaines de haute technologie.

Le polystyrène est un plastique dur peu coûteux et probablement seul le polystyrène est plus courant dans notre vie quotidienne. De nombreux types de polystyrène ont été explorés, mais le principal débouché reste dans les emballages, les systèmes thermiques, les récipients pour boissons et les appareils électroniques. Compte tenu de cette importance croissante, la structure et la conformation du polystyrène (PS) ont reçu une attention considérable dans la littérature récente. L'utilisation de plus en plus croissante du polystyrène a été phénoménale depuis les dernières années dans l'électronique, l'électrochimie et le stockage d'énergie dans les supercondensateurs, alors on a essayé d'améliorer les propriétés électriques et diélectriques du polystyrène.

Les liquides ioniques connaissent depuis quelques décennies un essor particulier en raison de leurs nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes, telles qu'une faible pression de vapeur saturante, une viscosité limitée, une faible miscibilité avec la plupart des solvants communs, ou encore des propriétés d'agencement supramoléculaire, qui en font des outils puissants dans de nombreux domaines de la chimie. Les sels d'imidazolium représentent la plus grande famille de liquides ioniques à ce jour. Leur modulabilité leur permet d'être dérivés pour de nombreuses applications spécifiques, notamment en synthèse organique, où ils sont utilisés majoritairement comme solvants, et plus récemment comme agent dopant dans les différents types de polymères.

L'objectif de notre étude est d'améliorer les propriétés diélectriques du polystyrène dopé par deux liquides ioniques Chlorure de (1-hydroxyéthyl-3-méthylimidazolium) $[\text{Etohmim}^+][\text{Cl}^-]$ et Acétate de (1-hydroxyéthyl-3-méthylimidazolium) $[\text{Etohmim}^+][\text{COO}^-]$, en éliminer les défauts de conductivité électrique. Les premières tentatives de ce dopage de polystyrène par les liquides ioniques s'orientent vers l'obtention des échantillons dans la bonne voie de synthèse. Nous nous sommes concentrés dans l'étude caractéristique des échantillons de polystyrène dopés par les liquides ioniques PS $[\text{Cl}^-]$ et PS $[\text{COO}^-]$ sur les propriétés diélectriques dépendantes de la fréquence et de la température.

Ce travail s'articule autour de trois chapitres. Le premier chapitre est un rappel de généralités et de notions fondamentales sur le polystyrène et les propriétés diélectriques, dans le deuxième chapitre, une étude de l'influence des liquides ioniques sur les systèmes polymères ont été exposées.

Introduction générale

Le troisième chapitre est composé de deux parties, la première est consacrée à la technique de la purification du monomère styrène et leurs polymérisations en présence des liquides ioniques. La deuxième est attribuée à la discussion des différents résultats des mesures diélectriques obtenus. Enfin, une conclusion résumera l'ensemble des résultats importants obtenus de cette étude.

Chapitre I :

*Généralités sur le
polystyrène*

I.1.Introduction

Le polystyrène est le polymère obtenu par polymérisation des monomères de styrène. C'est un matériau solide à 20°C et pâteux à 120°C, qui fond entre 150°C et 170°C. Il est inflammable et combustible, avec une température d'auto-inflammation d'environ 490°C. Il est également soluble dans les hydrocarbures chlorés et aromatiques. Ce matériau dur cassant et transparent se décline en différents types de polystyrène aux applications multiples.

On utilise notamment ce polymère très courant pour réaliser des emballages, des jouets et des maquettes [1].

I.2.Historique

Le polystyrène a été découvert dès 1839, mais n'a été exploité à grande échelle en Allemagne et aux États-Unis qu'à partir des années 1933. Sa fabrication industrielle commença en 1933 et le procédé utilisé fut perfectionné au cours des décennies suivantes. Le polystyrène expansé a été inventé par hasard en 1944 par Ray Mc Intire (1919-1996) un chimiste travaillant pour Dow chemical. Il fut commercialisé sous le nom de Styrofoam et utilisé à l'origine comme isolant thermique pour les bâtiments [1].

I.3.Polymérisation et copolymérisation du styrène

Les premiers procédés de polymérisation utilisée (suspension aqueuse) développée par IG-Fabren fonctionnait en <<discontinu>>. Dès les années 40, du vingtième siècle, apparaissent des procédés de polymérisation <<en masse>>, continu pu discontinu. Les procédés <<masse continue>> devient le procédé le plus employé dans les années 60, du vingtième siècle, grâce notamment aux progrès technologiques permettant d'évacuer la chaleur produite par la polymérisation [2].

Le polystyrène expansé va été découvert fortuitement en 1944 par Ray Mc Intire en cherchant à Co polymériser, sous pression, le styrène et l'iso butène. Le styrène fut le seul à se polymériser et l'iso butène se vaporisant et s'immiscant dans la matrice du polymère, le produit obtenu était un matériau rigide et de faible densité, Trois procédés sont actuellement utilisés [3].

➤ Polymérisation radicalaire en masse :

C'est le procédé de fabrication du PS cristal (standard) et du PS choc [ou HIPS (High Impact Polystyrène)]. Il a été développé dès les années 1940 par les compagnies BASF et Dow. Le procédé « masse » permet des capacités, des coûts d'exploitation et d'investissements bien plus faibles que le procédé « suspension », avec des rejets liquides ou gazeux très faibles dans l'environnement. Ce procédé a remplacé presque partout le procédé suspension pour la fabrication du polystyrène [3].

➤ Polymérisation radicalaire en suspension :

La polymérisation a lieu en suspension dans l'eau. C'est un procédé discontinu qui impose la manipulation et le traitement d'importantes quantités d'eau. Il n'est utilisé que pour le polystyrène expansé, l'ABS et certains polystyrènes spéciaux (à très haute masse moléculaire, ou bien polystyrène choc utilisant du caoutchouc EPDM) [3].

➤ Polymérisation anionique en solution :

La polymérisation a lieu en solution dans un solvant hydrocarbure ; la réaction est initiée par des composés organiques du lithium. C'est le procédé de fabrication des copolymères à bloc styrène / butadiène de type « CLIPS » (Clear Impact Polystyrène). La réaction est menée de façon discontinue dans des réacteurs agités [3].

Le polystyrène (PS) est obtenu par polymérisation du styrène, un matériau issu de la pétrochimie. Majoritairement, la production de styrène provient de la déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène.

La polymérisation en masse [4] et en solution [5] constitue la principale méthode de production industrielle du polystyrène. Cependant le polymère obtenu est complètement amorphe ($T_g = 85^\circ\text{C}$). Ceci est dû à la grande masse des noyaux de benzène, qui ne permettent pas un rapprochement des chaînes de polymère, donnant lieu, par conséquent, à une disposition désordonnée des ces chaînes.

Selon sa tacticité, le polystyrène peut être syndiotactique (PS-s), isotactique (PS-i) ou atactique (PS-a), mais seul ce dernier est produit en grandes quantités.

- PS atactique : les groupes phényles sont attachés de façon aléatoire d'un coté ou de l'autre de la chaîne principale.

- PS syndiotactique : les groupes phényles sont situés de manière régulière et alternée de part d'autre de la Chaîne principale.
- PS isotactique : les groupes phényles sont du même côté du plan.

Le polystyrène isotactique a été préparé à partir de catalyseurs Ziegler-Natta conventionnels [6], alors que le polystyrène syndiotactique a été synthétisé pour la première fois par Ishihara [7] en 1986, en utilisant des catalyseurs de type semi-métallo cènes (Cp Ti Cl₃).

I.4. Polymérisation de styrène

Le styrène (St) est un des monomères le plus étudié et le plus utilisé, que ce soit dans l'industrie ou dans les études académiques (théoriques), car sa polymérisation est très utilisée comme modèle pour la polymérisation en chaîne en général.

Le polystyrène peut être obtenu par voie radicalaire ou par voie ionique (anionique, cationique ou ionique coordonné) (figure I.1) [8] :

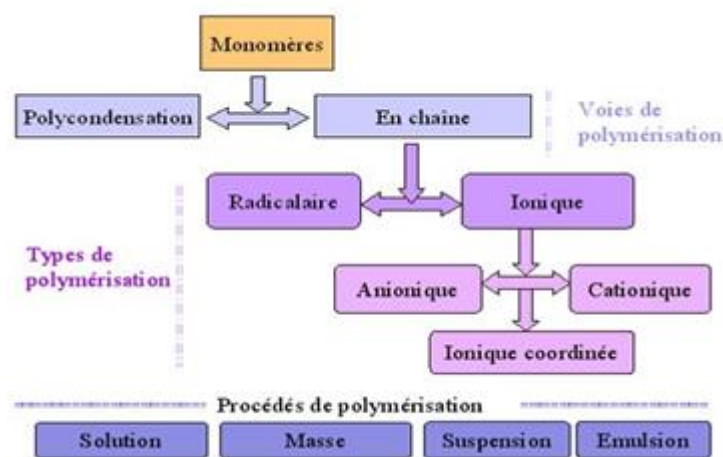


Fig I.1. Les voies, types et procédés de polymérisation [8].

I.4.1. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est une des méthodes de polymérisation la plus utilisée industriellement. Sa facilité de mise en œuvre par rapport. Aux polymérisations procédant par voie ionique, son application à un grand nombre de monomères vinyliques et son moindre cout en font un outil considérable pour le monde industriel (plus de 50% de la production totale des matériaux polymères, dont 70% des polymères vinyliques) [9,10] et reste à l'heure actuelle la technique la plus étudiée au niveau Académique.

En polymérisation radicalaire, les espèces propagatrices ne sont pas sensibles vis à vis de l'eau ou des solvants organiques. Ainsi, les réactions peuvent-elles être conduites en masse, en solution, en suspension ou en émulsion à des températures modérées, généralement comprises entre 40 et 150°C. En revanche, il vaut mieux éviter la présence de l'oxygène moléculaire, connu pour provoquer des réactions de transfert, voire une inhibition de la polymérisation [8].

La polymérisation radicalaire est un processus de polymérisation en chaîne faisant intervenir un radical comme centre actif propagent. Elle comprend quatre étapes élémentaires qui peuvent avoir lieu simultanément à savoir l'amorçage, la propagation, le transfert et la terminaison. quatre étapes sont illustrées dans la figure I.2 :

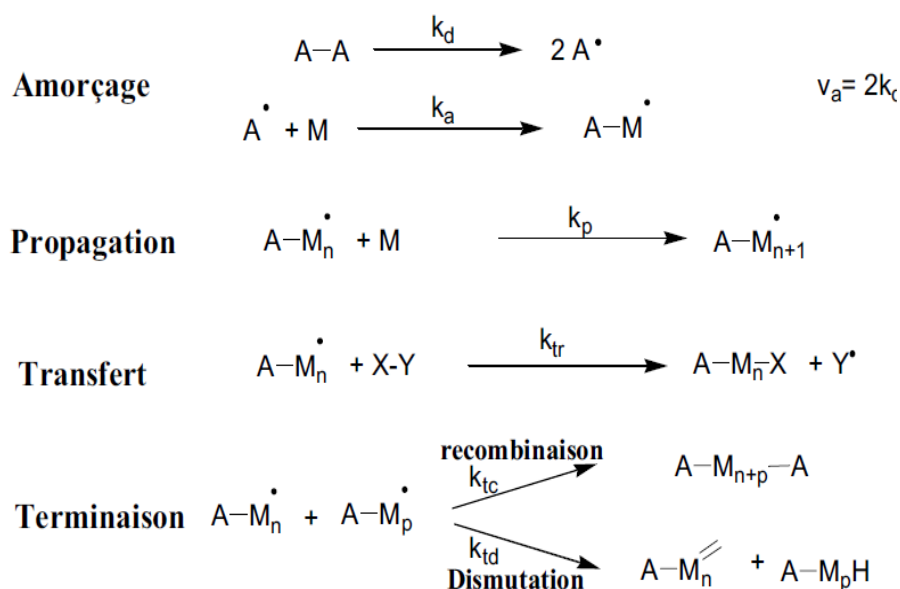


Fig I.2 . Schéma réactionnel d'une polymérisation radicalaire [9].

L'inconvénient majeur de la polymérisation radicalaire est la présence de réaction de terminaison irréversible qui limite les possibilités de fonctionnalisation terminale ou de polymérisation séquencée. De ce fait, ce processus ne peut être exploité pour la synthèse de copolymères à blocs ou à architectures complexes [9].

1.4.1.a. Etude de la réaction d'amorçage

Nommée également initiation, les types d'amorçage des composés vinyliques sont :

I.4.1.a.1. Amorçage par décomposition thermique de l'amorceur :

Il existe une série d'amorceurs du type peroxyde qui permettent l'amorçage de la polymérisation pour une large gamme de température (de 40°C à 200°C). On connaît également les dérivés azoïques, dont le plus utilisé est l'Azobisisobutyronitrile (AIBN).

L'amorceur que nous utiliserons pour expliquer la polymérisation radicalaire du polystyrène est de type azoïque, en l'occurrence l'Azobisisobutyronitrile le mécanisme de sa décomposition est le suivant (figure I.3):

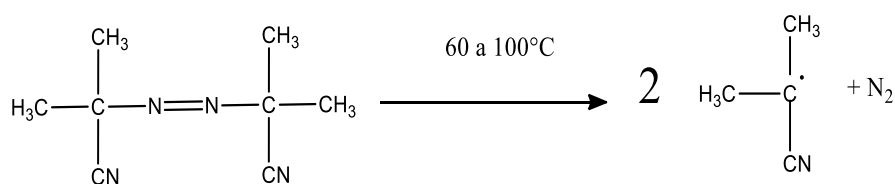
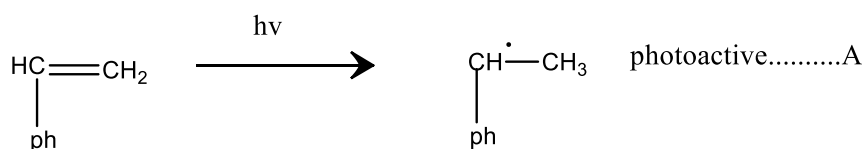


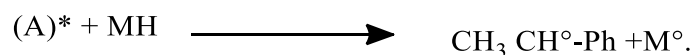
Fig I.3 . Mécanisme de décomposition (AIBN).

I.4.1.a.2. Amorçage photochimique :

Les réactions lumineuses et plus particulièrement les radiations ultraviolettes peuvent provoquer des réactions de photo polymérisation. L'absorption de la lumière U.V. Peut dans certains cas, provoquer la décomposition du monomère avec formation de radicaux libres qui amorcent la polymérisation radicalaire en se fixant sur des molécules monomères.



Le styrène photo activé capterait rapidement un atome d'hydrogène d'une seconde molécule de monomère.

I.4.1.a.3. Amorçage par des Systèmes Redox :

Ce mécanisme permet d'amorcer la polymérisation à des températures nettement plus basses. Ce procédé est surtout utilisé en polymérisation en émulsion. Pour accélérer la décomposition des peroxydes, on peut utiliser

la décomposition induite par des réducteurs comme certains ions métalliques.

1.4.1.a.4. Amorçage thermique :

En général utilisé spécifiquement dans un certain intervalle de température, en fonction de la cinétique de décomposition des amorceurs thermiques. L'amorçage purement thermique (absence d'amorceur) est rare.

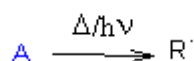
Le mécanisme mis en jeu est complexe, par une réaction faisant intervenir trois molécules de monomère, il se produit un radical dimère et un radical monomère qui amorcent la polymérisation.

1.4.1.b. Le mécanisme de la polymérisation radicalaire du styrène

Le mécanisme de la polymérisation radicalaire repose sur trois étapes élémentaires successives : Amorçage, propagation et terminaison [11].

1.4.1.b.1. Amorçage:

Il s'agit de former une espèce radicalaire, souvent par l'application de chaleur pour briser une liaison N-N dans notre amorceur azoïque. Ce radical va ensuite réagir avec le monomère de styrène pour donner un radical de styrène.



A: amorceur. (peroxyde, AIBN...) R[·]: radical libre

exemple:

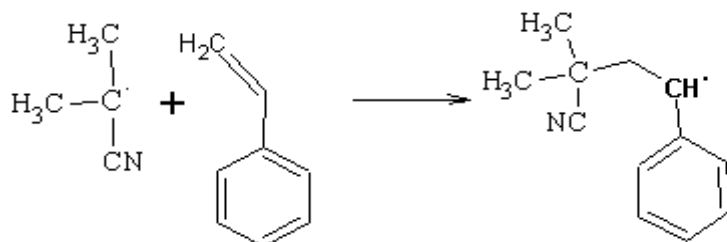
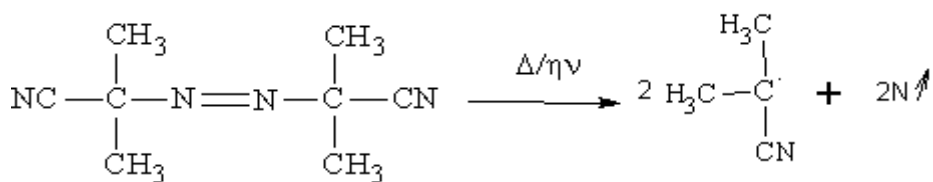


Fig I.4. Mécanisme de réaction d'amorçage de styrène [11].

1.4.1.b.2. Propagation :

Le radical de styrène vas ‘additionner à un autre monomère de styrène pour donner un dimère puis un trimère donc il s’agit de la continuation de la réaction de chaîne.

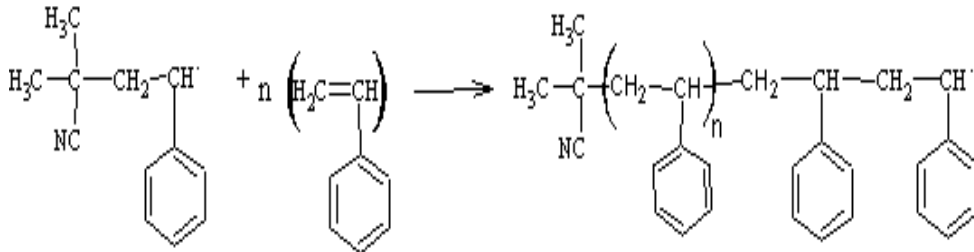


Fig I.5. Mécanisme réaction de Propagation de styrène[11].

1.4.1.b.3. Terminaison :

Les modes de terminaison les plus courants sont et font intervenir deux types de réaction :

- Combinaison : La réaction se termine avec la réaction de deux radicaux pour former une seule molécule

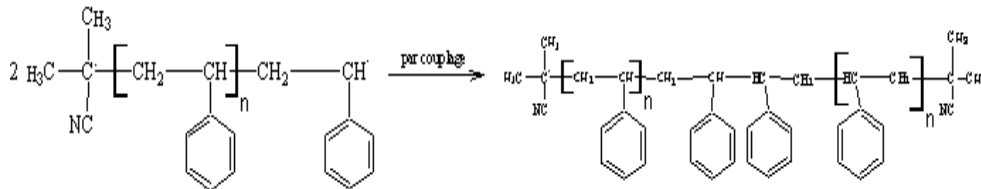


Fig I.6. Mécanisme de Terminaison (combinaison) de styrène [11].

- Dismutation : La réaction entre deux radicaux pour former deux molécules.

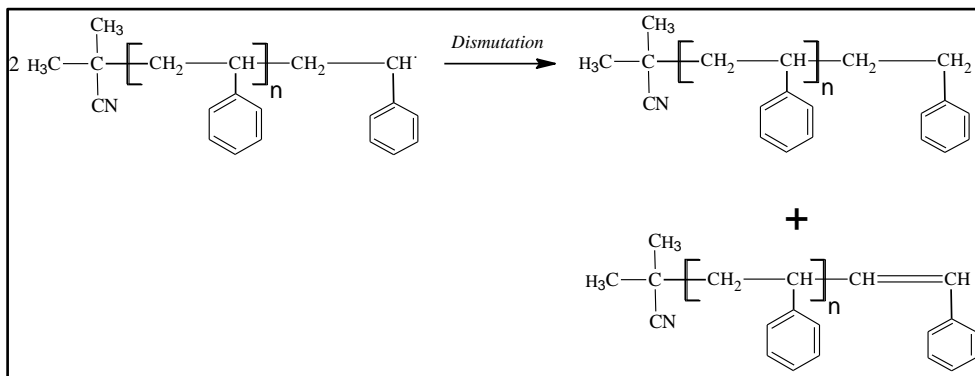


Fig I.7. Mécanisme réaction de Terminaison (dismutation) de styrène [11].

I.4.2. Polymérisation hétérogène du styrène

Les nombreuses recherches faites pendant les cinquante dernières années ont prouvé que les argiles possédaient des propriétés catalytiques, et de ce fait beaucoup de travaux ont été entrepris par de nombreux chercheurs, nous pouvant citer :

Les tentatives d'utilisation des catalyseurs argileux dans le craquage des produits pétroliers [12], les essais de la polymérisation du styrène, du méthacrylate méthylique et d'autres composés organiques insaturés sur les surfaces de certains minéraux argileux [13, 14, 15], les études faites [16,17,18] sur les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des acides aminés et de leur polymérisation en peptides.

La polymérisation du styrène catalysée par les minéraux argileux a été aussi étudiée :

Ainsi, Solomon et al [13] ont étudié la polymérisation du styrène catalysée par divers types d'argiles. Il en ressort que la kaolinite et l'attapulгите donnent les meilleurs résultats.

Ils ont montré [14] que la réaction de polymérisation en présence de Na-montmorillonite et de Na⁻ attapulгите, fait intervenir simultanément un amorçage radicalaire et cationique.

Njopwouo et al [19] ont repris l'étude de Solomon avec des argiles du Cameroun, afin d'examiner l'action catalytique de la Kaolinite (K), Halloysite (H), et un Mélange (kaolin+attapulгите+illite+montmorillonite) (M) traités par l'acide nitrique (1N). Ils adopteront les mêmes conditions expérimentales utilisées en considérant l'influence de certains facteurs non traités par Solomon tels que la présence des principales impuretés, le prétraitement de l'argile, le temps de chauffage au reflux et la concentration du catalyseur. Le polystyrène a été préparé à partir de 2% d'argile en poids et les réactions effectuées à T=148°C sous reflux à pression atmosphérique pendant 30 min.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau I.1:

Argile catalyseur	Conversion (%)	$[\eta]$ (ml/g)	M_v
Sans argile	51,4	69	170568
K	99,8	5,8	5473
H	99,9	6,7	6688
M	100	13,8	18244

Tableau I.1 : Caractéristiques viscosimétrique [19].

K : Kaolin

H : Halloysite

M : Mélange(kaolin+attapulgate+illite+montmorillonite)

Les résultats montrent que la composition chimique et la structure de ces argiles n'ont aucune influence sur le rendement mais elles agissent sans aucun doute sur les propriétés physiques et sur la masse molaire du polymère synthétisé.

L'analyse des échantillons par CPG montre que la présence de l'argile dans le milieu Réactionnel donne naissance à deux populations distinctes de macromolécules, l'une formée de Molécules de faibles masses, l'autre de molécules de grandes masses qui constituent l'essentiel du produit de polymérisation sans catalyseur et dont la proportion augmente lorsque la teneur en argile décroît

Ces résultats montrent que la polymérisation du styrène fait intervenir simultanément un Amorçage radicalaire dû à la température, et cationique dû à l'introduction de l'argile dans le milieu réactionnel, et qui devient prépondérant dès que la teneur de cette dernière croit.

D'autres travaux plus récents ont été entrepris par Belbachir et al. [20] sur la polymérisation Des monomères vinyliques et hétérocycliques en présence de la Maghnite (bentonite de Maghnite Activée par l'acide sulfurique 0,23M).

Baghdadli [21] a procédé à la polymérisation du styrène en étudiant l'influence de certains Paramètres : temps, quantité de catalyseur, température, et polarité du solvant. Ainsi, il a confirmé que l'augmentation de la quantité de catalyseur et de la température entraîne un accroissement de la vitesse de polymérisation et une diminution des masses molaires ; Il a montré que les solvants polaires possédant les oxygènes ou les azotes, affectent sensiblement la polymérisation du styrène en bloquant les sites actifs du catalyseur.

I.5. Les différents types de polystyrène

Il existe trois types de polystyrènes :

I.5.1. Le polystyrène cristal

Appelé PS standard qui est un polymère amorphe, rigide et cassant, peut être transparent ou coloré. C'est le polystyrène de base obtenu suite à la polymérisation de styrène. Tous les autres types de PS sont obtenus par la modification de ce dernier [22].

I.5.2. Le polystyrène choc

C'est un polymère amorphe. Il contient de 15 à 25% de polybutadiène issu de la polymérisation radicalaire, finement dispersé dans la matrice polystyrénique et liée de façon covalente à des blocs de polystyrène. Le polystyrène choc est opaque, car les deux phases n'ont pas le même indice de réfraction. La résistance aux chocs est aussi une conséquence de cette structure à deux phases [3,23].

I.5.3. Le polystyrène expansé

Il existe deux types de polystyrène expansé PSE : le PSE moulé et le PSE extrudé. Le PSE moulé est obtenu à partir d'un polystyrène cristal auquel on ajoute en cours de polymérisation, un agent d'expansion (le pentane). Le PSE extrudé est obtenu à partir d'un procédé d'extrusion par injection sous pression d'un gaz d'expansion (le pentane) dans le polystyrène cristal fondu [24].

I.6. Les propriétés de polystyrène

Le PS a été commercialisé pour la première fois en 1930. Il présente plusieurs propriétés remarquables : mécanique, thermique, rhéologique et diélectriques, toutefois, sa fragilité et sa basse température de ramollissement (85 °C) limitent ses usages.

I.6.1. Les propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des divers polymères styréniques sont consignées dans le tableau I.2 :

Propriétés		PS cristal	PS choc
Thermiques	Température de début de dégradation thermique (°C)	350	350
	Coefficient de dilatation linéaire (mm/°C)	7.10^{-5}	9.10^{-5}
	Capacité thermique massique à 23C° (J/Kg. °C)	Environ 1200	Environ 1300
Mécaniques	Densité (g/cm ³)	1,05	1,04
	Contrainte a la rupture (en traction) (Mpa)	35 à 48	16 à36
	Allongement à la rupture (%)	2 à 3	20 à60
	Module d'élasticité en traction (Mpa)	3100 à 3200	1600 à2300
	Module d'élasticité en flexion (Mpa)	2900	1600 à2500

Tableau I.2. *Les propriétés physico-chimiques de polystyrène [3,25,26]*

1.6.2.Les Propriétés diélectriques du polystyrène

Les principales propriétés diélectriques du polystyrène peuvent être représentées par le tableau II.3 :

		PS cristal	PS choc
Permittivité relative ϵ_r	50 ou 60 Hz	2.4 à 2.6	2.4 à 4.7
	1 kHz	2.4 à 2.6	2.4 à 4.5
	1 MHz	2.4 à 2.6	2.4 à 3.8
Angle de pertes $\text{tg}\delta$	50 ou 60 Hz	1. 10^{-4} à 5. 10^{-4}	4. 10^{-4} à 2. 10^{-3}
	1 kHz	1. 10^{-4} à 5. 10^{-4}	4. 10^{-4} à 2. 10^{-3}
	1 MHz	4. 10^{-4} à 1. 10^{-3}	4. 10^{-4} à 2. 10^{-3}
Rigidité diélectrique (kV/mm)		15 à 20	
Résistivité superficielle (Ω)		10 ¹⁵ à 10 ¹⁶	
Résistivité transversale ($\Omega\cdot\text{cm}$)		10 ¹⁷	10 ¹⁶ à 10 ¹⁷

Tableau I.3. Propriétés diélectriques du polystyrène [25, 27].

I.7. Les applications de polystyrène

Les principales utilisations du polystyrène dans la vie courante sont [1] :

- les boîtiers de CD en PS cristal
- les couverts et verres en Plastique en PS choc
- les emballages alimentaires (comme les pots de yaourt)
- les emballages des appareils fragiles en PSE
- Isolation thermique des bâtiments sous forme expansée ou extrudée.

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelé quelques généralités et propriétés des polymères et plus précisément le polystyrène qui est obtenu par la polymérisation du monomère de styrène.

Il est présent sous forme « choc » et « cristal » mais aussi sous forme expansée. Il est employé dans de nombreux objets de la vie quotidienne et pour le polystyrène expansé dans les emballages et l'isolation thermique des bâtiments.

Références bibliographiques

- [1].<https://www.gralon.net/articles/materiel-et-consommables/materiels-industriels/article-le-polystyrene---caracteristiques-et-applications-1383.htm>
- [2].E.R.E.D Moore., <<Styrène polymers>> in <<Encyclopedia of Polymer Science and Menges>>. EdsWiley. Interscience. New York (1989) 1-246.
- [3].Heim, P., Linarés, O., Hym, L., "Polystyrène et copolymères de styrène", Techniques de l'ingénieur, 2 (2002) 2 – 8.
- [4].S. Fuzessery, Technique de l'ingénieur, plastique, A3340(1989).
- [5].G.Odian, la polymérisation: principes et applications, 3rd Ed. John Wiley and Sons.Inc. (1994).
- [6].N. Medard, Elaboration par la technique des plasmas froids de nouveaux catalyseurs métallo cène supportés par un film polymère. Catalyse. Université du Maine (2000).
- [7].N.Ishihara, J. Seimiya and M.Uoi, Macromolécules,19 (1986) 2464.
- [8].<http://polymerisation-styrene.tpe.over-blog.com/article-i-le-styrene-64855204.html>
- [9].C.Chevalier, Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes: applicabilité et développement nouveaux, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux (2003).
- [10].A.Duréault, Utilisation de dérivés thiophosphorés pour la polymérisation radicalaire, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux (2003).
- [11].Jean P. Mercier « Polymérisation des monomères vinyliques- procédés et matériaux », 4 (1983) 8,63.
- [12].T.H. Milliken., G.A. Mills & A.G. Oblad «The chemical characteristics and structure of cracking catalysts». Trans. Faraday Soc. 8 (1950) 279-290.
- [13].D.H. Solomon, M.J. Rosser, J. Appl.Polym. Sci. 9 (1965) 1262-1271.
- [14].D.H. Solomon, J.D. Swift, J. Appl. Polym. Sci. 11 (1967) 2567-2575.
- [15].D.H.Solomon, Reactions catalysed by minerale.5.The reaction of leucodyes and unsaturated organic compounds with clay minerals. 7 (1968) 399-408.
- [16].J.J. Fripiat , P. Cloos , B. Calicis& K. Makay. Proc. Int. Clay Conf., Jerusalem.1 (1966) 233-245.

- [17].A. Brack , Clay Miner. Polymérisation en phase aqueuse d acides amines sur des argiles, 11 (1976) 117-120.
- [17].A. Brack , Clay Miner. Polymérisation en phase aqueuse d acides amines sur des argiles, 11 (1976) 117-120
- [18].S. Kessaissi, «Contribution à l'étude des propriétés catalytiques des argiles dans la formation des amino acides et leur polymérisation en peptides». Thèse Doctorat 3ème cycle, Strasbourg (1978).
- [19].D. Njopwouod, G. Roques et R. Wandji, Revue de l'industrie minière, 2 (1987) 145-156.
- [20].M. Belbachir, A. Bensaoula, U.S.Patent N°6, B1 (2001) 274, 527.
- [21].M.C. Baghdadli, mémoire de Magister, Université d'Oran (2001).
- [22].S. Mahiout, Mettre en valeur ou bannir le polystyrène – Approche dans un cadre de développement durable. Université de Sherbrooke.(2014) .
- [23].M.Fontanille, Y.Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères Edition Dunod, Paris , (2002) 586.
- [24].D.Wyart., Polystyrène expansé ou PSE. Techniques de l'ingénieur., 3 (2008) 2.
- [25].Demogeot, A., "Polystyrène", Techniques de l'ingénieur, J 6551, (1993), 1 – 5.
- [26].Béghin, B., "Polystyrène expansé", Techniques de l'ingénieur, 2 (1995) 3341.
- [27].A.Anton "Matériaux isolants solides-caractéristiques électriques "Techniques De l'ingénieur, D3 (2003) 2315.

Chapitre II :

*Influence des liquides
ioniques dans les systèmes
polymères*

II.1.Introduction

Les liquides ioniques à une température ambiante (RTILs) ont plusieurs propriétés très intéressantes aussi bien dans le domaine académique qu'industriel. Parmi ces propriétés nous pouvons citer leurs très faibles tensions de vaporisation (faiblement inflammable), leurs stabilités thermiques et chimiques et leurs grandes solubilités [1,2]. C'est pour cela, les LIs ont été classés comme des solvants organiques et analytiques dans les procédés de réaction et de séparation [3,4], et sont considérés potentiellement non dangereux pour l'environnement [5]. Les liquides ioniques les plus étudiés sont ceux basés sur un cation alkyl-méthylimidazolium jumelé avec une grande variété d'anions organiques ou inorganiques. Un avantage principal des liquides ioniques est que la sélection des cations et des anions peut être adapté pour atteindre les propriétés physiques et chimiques désirées.

II.2. les liquides ioniques

II.2.1. Définition

Les liquides ioniques (LIs) sont connus sous différentes appellations, « sels fondus », « sels liquides organiques » ou « Liquides ioniques à température ambiante » [6] et 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 [7].

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux Lis sont à base de systèmes hétéro-aromatiques comme les alkylpyridiniums [8], des alkylpyrrolidiniums [9]. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums [10] diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone (figure II.1).

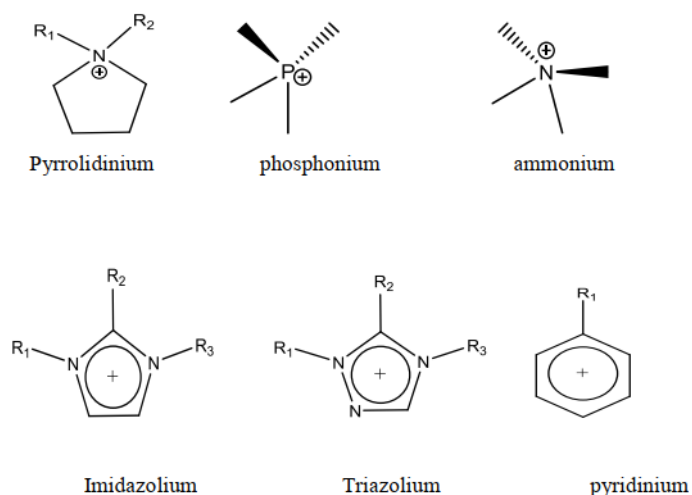


Fig.II.1. schéma représentatif des cations des liquides ioniques [10].

La nature des anions qui composent les liquides ioniques peut être divisée en trois groupes : tout d'abord, les anions polynucléaires (le plus souvent $\text{Cl}^-/\text{AlCl}_4^-$) qui constituent la classe de liquides ioniques dite de « première génération », puis, les anions mononucléaires inorganiques comme les anions halogénures (Cl^- , Br^- ...), l'anion nitrate (NO_3^-), l'anion Hexafluorophosphates (PF_6^-) et l'anion tétrafluoroborates (BF_4^-) ; ou enfin, plus récemment, les anions mononucléaires organiques tels que l'anion trifluoromethanesulfonate (Tf) (ou Triflate), l'anion bis (trifluoromethylsulfonyl) imide (NTf_2^-) et l'anion di cyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$) [11][12].

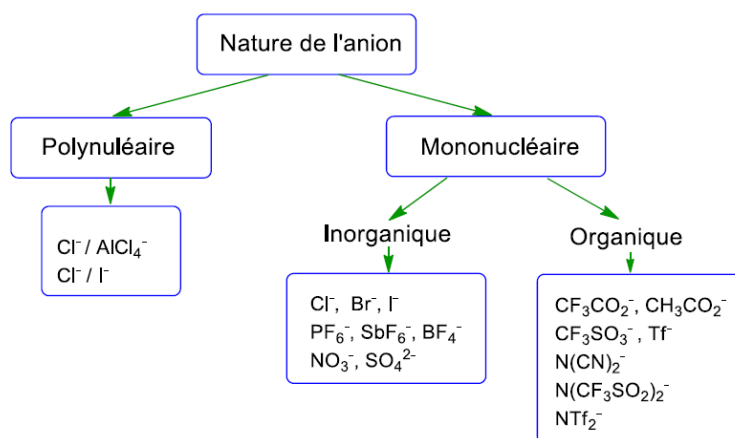


Fig.II.2. Quelques exemples d'anions [12].

II.2.2. Historique

Le premier liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium [C₂H₅NH₃] [NO₃], fut synthétisé par Walden et al. en 1914 [13] durant la première guerre mondiale, en cherchant de nouveaux explosifs.

Dans le domaine de l'électrochimie, la première synthèse de Lis à base d'anions chloroaluminates permettant l'électro-dépôt à basse température de l'aluminium est mise au point par Hurley et al. en 1951 [14].

Ces découvertes furent le début de l'ère des Lis tels qu'ils sont connus à ce jour. Un programme sera lancé pour développer ce type de composés dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets [15].

En 1982, les premiers liquides ioniques à cation imidazolium sont synthétisés par mélange du chlorure de 1-éthyle-3-méthylimidazolium avec AlCl₃. Le tétrachloroaluminate de 1-éthyle-3-méthylimidazolium est alors obtenu.

Parmi les problèmes qui ont apparus sont la grande sensibilité à l'eau et à l'air, et l'incompatibilité avec de nombreux produits organiques (solvants). Ces problèmes ont été résolus en 1992 grâce à de Wilkes et al [16], donc il apparaît le premier liquide ionique stable à l'air et à l'eau qui s'appelle : N, N'-dialkylimidazolium.

Jusqu'à maintenant, les liquides ioniques ont connu un réel engouement de la part de nombreux chercheurs, dans les domaines de l'électrochimie, de la synthèse organique et de la catalyse et plus récemment, dans le domaine des sciences séparatives : l'extraction liquide-liquide, la chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide et l'électrophorèse capillaire [17].

A ce jour, il existe à peu près cinq cent liquides ioniques, mais Seddon et coll. On estime que le nombre total de ces nouveaux solvants pourrait atteindre un million [18].

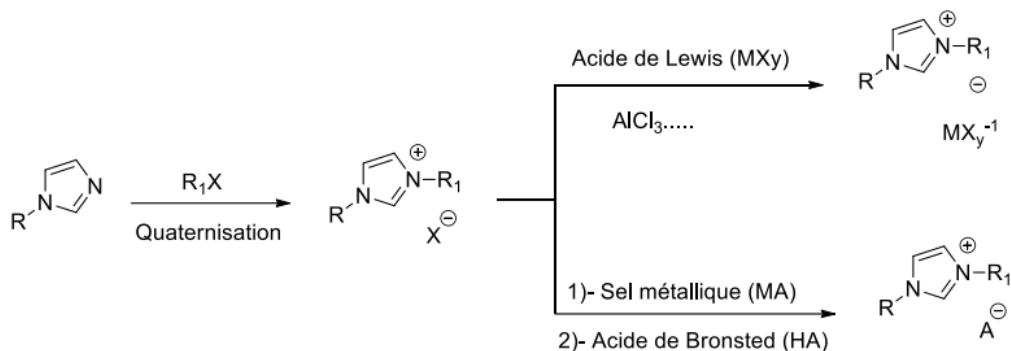
II.2.3. Synthèse des liquides ioniques

Les liquides ioniques ont des propriétés inhabituelles et leur synthèse est simple. La synthèse de ces sels est effectuée en deux étapes (Figure II.3).

La première étape est une réaction de quaternisation de l'atome d'azote (de phosphore ou de soufre) par un halogénure d'alkyle. Typiquement cette réaction se fait au reflux de l'agent alkylant pendant plusieurs heures ou plusieurs jours

[19]. L'utilisation des micro-ondes permet de diminuer considérablement ce temps de réaction. Cette quaternisation peut aussi se faire grâce aux ultrasons sans solvant [20].

Les halogénures sont peu utilisés en tant que tel en chimie organique car LI sont très hygroscopiques. L'halogène a un caractère très coordonnant, et peut induire des réactions parasites. Pour cela, ces sels sont ensuite modifiés lors de la deuxième étape par la métathèse anionique.



FigII.3. Mécanisme général de synthèse des liquides ioniques [19-20].

Il existe deux méthodes différentes pour cette deuxième étape :

- La métathèse anionique.
- La neutralisation acide.

II.2.3.a. 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. Sa force motrice réside dans la précipitation des sels MX généralement insolubles dans le solvant de réaction. Cette réaction se fait principalement dans les solvants classiques (acétonitrile, acétone) ou dans l'eau (ex : pour $LiNTf_2$) [21]. Cette réaction a aussi été décrite sous irradiation micro-onde [22].

Wilkes a décrit en 1992, la synthèse du tétrafluoroborate d'éthylméthylimidazolium ($[EMIM^+][BF_4^-]$), par métathèse anionique du $[EMIM^+][I^-]$ avec un sel d'argent ($AgBF_4$). La métathèse s'effectue dans le méthanol. Elle peut également se faire dans l'acétone avec le NH_4BF_4 .

Il existe à ce jour de nombreux exemples de métathèses anioniques effectuées avec des anions très variés [23].

II.2.3.b. 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 [24]. Les liquides ioniques obtenus sont lavés plusieurs fois à l'eau afin d'éliminer toute trace d'acide. L'amélioration de la qualité du liquide ionique par des lavages successifs à l'eau entraîne parfois une diminution du rendement.

Les sels d'halogénoaluminates [25], et chlorocuprates [26] sont préparés à partir de l'halogéné métal correspondant. Ces liquides ioniques sont d'une très grande sensibilité à l'eau, à l'air et à la lumière. Ces réactions de métathèse doivent donc être effectuées sous atmosphère inerte.

II.2.4. Purification des LIs

La pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LIs. Comme les LIs sont très peu volatils, la purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères [27]. La purification par chromatographie, est également délicate dans la mesure où les LIs ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires [28].

Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des LIs afin de limiter tant que possible les impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ [29]. Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les LIs par dosage Karl-Fischer, par spectroscopie infra rouge, par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse [30,31]. La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique, ou par électrophorèse capillaire [32,33]. La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre(II) [34].

II.2.5. Propriétés des liquides ioniques

II.2.5.a. Points de fusion

La propriété clé des liquides ioniques est par définition leurs points de fusion. Ils sont généralement caractérisés par des températures de fusion basses

et des températures de décomposition élevées $> 350^{\circ}\text{C}$ et disposent donc d'un très large domaine de température et de stabilité thermique dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de $200\text{-}300^{\circ}\text{C}$) [35, 36].

La température de fusion des liquides ioniques est très variable selon la nature du cation. Plus il est encombré et porte des substituant dissymétriques, plus le point de fusion est bas. La même logique s'applique aux anions, ainsi plus l'anion est volumineux, plus la température de fusion est basse [37].

II.2.5.b. Viscosité

Généralement, les liquides ioniques sont plus visqueux que les solvants organiques communs ($0.22\text{-}16.1\text{ MPa}\cdot\text{s}$) et leurs viscosités varient de $10\text{ MPa}\cdot\text{s}$ à environ $500\text{ MPa}\cdot\text{s}$ à température ambiante. Les viscosités de certains liquides ioniques stables à l'air et à l'eau à température ambiante sont $312\text{ MPa}\cdot\text{s}$ pour $[\text{BMIM}^+][\text{PF}_6^-]$; $154\text{ MPa}\cdot\text{s}$ pour $[\text{BMIM}^+][\text{BF}_4^-]$; $52\text{ MPa}\cdot\text{s}$ pour $[\text{BMIM}^+][\text{TF}_2\text{N}^-]$; $85\text{ MPa}\cdot\text{s}$ pour $[\text{BMP}^+][\text{TF}_2\text{N}^-]$. La viscosité des liquides ioniques est déterminée par deux facteurs principaux les forces de van der Waals et les liaisons hydrogène. Les forces électrostatiques peuvent également jouer un rôle important. Ainsi l'allongement de la chaîne alkyle sur le cation entraîne une augmentation de la viscosité. Dans ce cas, les forces de van der Waals entre les cations augmentent l'énergie nécessaire au mouvement moléculaire (**Figure II.4**)[38]. En outre, la capacité des anions fluorés tels que le $[\text{BF}_4^-]$ et le $[\text{PF}_6^-]$ à former une liaison hydrogène engendre des liquides ioniques visqueux. En général, la viscosité diminue lorsque la température augmente [39-40].

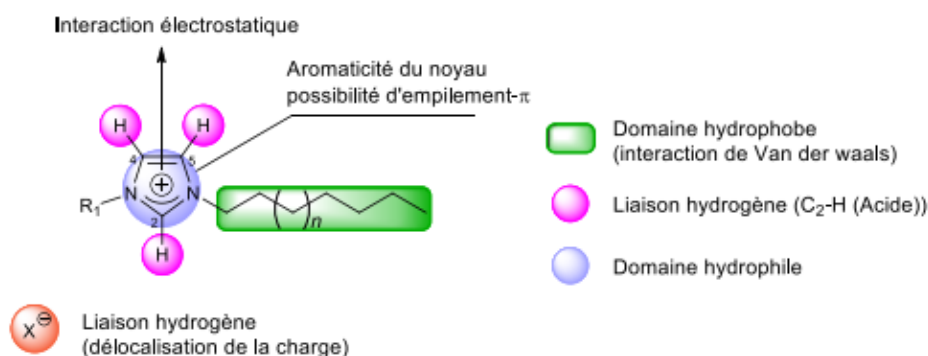


Fig II.4. Représentation schématique des différentes interactions présentes dans un liquide ionique de type imidazolium [38].

II.2.5.c. Densité

La densité à température ambiante des liquides ioniques de la classe 1,3-dialkylimidazolium est en général plus grande que celle de l'eau (0,9 à 1,6 g.cm⁻³). Aussi bien pour les liquides ioniques hydrophiles qu'hydrophobes, elle diminue presque linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle du cation [41]. De plus, il est à noter que l'augmentation de la teneur en eau provoque une diminution de la densité [42].

II.2.5.d. Conductivité

Les liquides ioniques présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de 10⁻¹.S.m⁻¹ [43]. 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 [44] :

Imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium.

II.3. Polymérisation des polymères en milieux liquides ioniques

Les liquides ioniques aient déjà été largement étudiés dans la synthèse de composés organiques de faible poids moléculaire, leur utilisation dans la synthèse de polymères en est encore à ses débuts. L'un des premiers exemples de polymérisation dans les RTILs a été rapporté en 1990 [45]. Carlin et ses collègues ont réalisé la polymérisation Ziegler-Natta de l'éthylène en utilisant des catalyseurs TiCl₄ / Al-EthylCl₂ dans un liquide ionique acide de Lewis: Chlorure 'AlCl₃-1-éthyl-3-méthylimidazolium [EMIM⁺][Cl⁻]. Au début, bien que le rendement en polyéthylène (PE) soit faible avec une activité catalytique allant jusqu'à 0,023 g d'éthylène min⁻¹ en raison de la nature acide de [EMIM⁺][Cl⁻]. Plus tard, le même groupe a rapporté que des rendements élevés de PE pourraient être obtenus dans un système RTILs similaire en remplaçant TiCl₄ par Cp₂MCl₂ (complexes de dichlorure de cyclopentadiényle de M; M = Ti, Zr et Hf) [46]. Néanmoins, ces travaux ont ouvert une nouvelle voie pour synthétiser des polymères en utilisant les RTILs comme milieux réactionnels alternatifs.

II.3.1. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire implique des radicaux libres à longue chaîne en tant qu'espèces de propagation, généralement initiées par l'attaque de radicaux libres dérivés par décomposition thermique ou photochimique des initiateurs. La polymérisation se déroule par addition par réaction en chaîne d'extrémités de chaînes radicalaires à des doubles liaisons de molécules de monomères. Enfin, deux espèces de propagation (radicaux libres en croissance) se combinent ou sont disproportionnées pour terminer la croissance de la chaîne. En raison de sa polyvalence, de sa facilité de synthèse, de sa compatibilité avec une grande variété de groupes fonctionnels et de sa tolérance à l'eau et aux milieux portiques, la polymérisation radicalaire a été largement utilisée dans l'industrie et dans les universités pour la synthèse de divers matériaux polymères. Cependant, la polymérisation radicalaire typique présente un inconvénient important, en ce que ces polymérisations se déroulent avec des réactions de rupture de chaîne d'accompagnement en raison du caractère radicalaire des centres de propagation. La terminaison biomoléculaire et le transfert de chaîne sont toujours présents dans la polymérisation radicalaire en chaîne et limitent la durée de vie des radicaux se propageant. Les polymères obtenus sont donc poly dispersés avec un contrôle très limité du poids et de l'architecture macromoléculaires [47]. Le développement des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée / vivante (PCR) est un objectif de longue date en chimie des polymères, car un processus radical est plus tolérant que les polymérisations ioniques de groupes fonctionnels et d'impuretés et constitue donc la principale méthode industrielle de production de polymères. Toutes les méthodes de (PCR) nouvellement émergées sont basées sur l'établissement d'un équilibre dynamique rapide entre les radicaux libres en croissance et les espèces dormantes. Les chaînes dormantes peuvent être des halogénures d'alkyle, comme dans la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) ou le transfert dégénératif (DT), des thio-esters, comme dans les procédés de transfert de chaîne par fragmentation par addition réversible (RAFT), des alcoxyamines, comme dans la polymérisation à médiation par le nitroxyde (NMP) ou stable polymérisation radicalaire (SFRP), et potentiellement même des espèces organométalliques [48]. La polymérisation en solution est actuellement largement utilisé dans l'industrie du fait que lors de la polymérisation d'un

monomère dans un solvant, le solvant joue le rôle de diluant et aide au transfert de la chaleur de polymérisation. Cependant, cette approche présente des limites car la vitesse de réaction est diminuée et les composés organiques volatils (COV) sont émis dans l'environnement [49].

II.3.2. Polymérisation ionique

Avec l'introduction de la 2ème génération d'air, d'humidité et de liquides ioniques neutres thermiquement stables, les chimistes des polymères se sont rendu compte que les RTIL pouvaient être des milieux réactionnels prometteurs pour les polymérisations. Bien que ces liquides ioniques soient supposés être des solvants potentiels pour la polymérisation ionique en raison de leur nature hautement polaire, le premier rapport de polymérisation dans les nouveaux liquides ioniques non hydroscopiques était basé sur un processus de polymérisation radicalaire - polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP). Des taux de polymérisation plus rapides ont été observés par rapport à ceux des solvants courants tandis que les polydispersités étaient étroites: 1,30 ~ 1,43. Le produit final a été séparé de la solution (le PMMA et le catalyseur sont miscibles avec [BMIM⁺] [PF₆⁻] par extraction avec du toluène, tandis que le catalyseur au cuivre est resté dans la phase liquide ionique, ce qui a facilité la réutilisation du catalyseur en ajoutant du monomère frais et a également exclu le besoin. Pour la procédure de post-purification en passant la solution à travers des colonnes de purification pour éliminer le sel de cuivre toxique. Bien que les mécanismes n'aient pas été entièrement compris, deux caractéristiques des liquides ioniques, une polarité élevée et une viscosité élevée, sont considérées comme étant les causes des vitesses de polymérisation plus élevées que celles des solvants courants. Carmichael et coll. ont attribué le comportement de polymérisation qu'ils ont observé à la polarité accrue des liquides ioniques parce qu'une augmentation similaire de la vitesse a été observée avec d'autres solvants polaires / de coordination, tandis que Hong et al [50].

II.3.3. Polymérisation à ouverture de cycle

La polymérisation par ouverture de cycle (Ring-Opening Polymerization en anglais, soit ROP) est importante avec les monomères cycliques tels que les éthers cycliques, les acétals, les amides (lactames), les esters (lactones) et les siloxanes. Les RTILs ont été appliqués dans le domaine d'ouverture de cycle.

En utilisant un précatalyseur d'allénylidène cationique: [(pcymène) RuCl (Pcy₃) C = C = C = CPh₂)] [OTf], Csihony [51] a réalisé une polymérisation par métathèse par ouverture de cycle du norbornène en milieu biphasique (1-butyl-2, Hexafluorophosphate de 3-diméthylimidazolium ([BDMIM⁺] [PF₆⁻] / toluène), dans lequel le catalyseur est resté dans la phase liquide ionique tandis que la phase toluénique supérieure dissout le polymère formé. Outre la facilité de séparation du polymère du catalyseur, le liquide ionique et le catalyseur peuvent être réutilisés jusqu'à six fois sans perte significative d'activité catalytique et conduit à des rendements quantitatifs de polymère. Après le rechargement du catalyseur, le système de catalyseur peut encore être utilisé jusqu'à cinq fois. Biedron et coll. tentative de polymérisation par ouverture de cycle cationique du 3-éthyl-3- hydroxyméthoxyétane dans le liquide ionique hydrophile le plus courant: [BMIM⁺][BF₄⁻] en utilisant le système d'initiation BF₃·Et₂O [52]. La polarité relativement élevée des liquides ioniques a considérablement réduit la liaison H intermoléculaire conduisant à la formation d'agrégats, tandis que la liaison H intramoléculaire facilitant le transfert de chaîne intramoléculaire n'est pas significativement affectée. La structure ramifiée multihydroxyle a été préservée et les poids moléculaires des polymères étaient dans la même gamme que ceux fabriqués dans des solvants organiques ou en vrac. Dans le même liquide ionique, Xiong [53] a conduit une polymérisation par ouverture de cycle de ε-caprolactone(e-Cl) en utilisant LnCl₃ / époxydes comme catalyseur. Une conversion élevée (96,0%) a été observée dans des conditions de réaction modérée (60 ° C, 30 min). L'application de liquides ioniques peut également aider à réduire la température de réaction. Le polycarbonate fabriqué par polymérisation par ouverture de cycle du carbonate d'éthylène peut subir une décarboxylation lorsque la réaction est effectuée à 180-200 ° C [54]. Dans les liquides ioniques acides tels que [BMIM⁺] Cl⁻AlCl₃ ou [BMIM⁺] Cl⁻SnCl₂, cependant, la réaction peut avoir lieu à une température inférieure à 100 ° C ou à 120 ° C selon le liquide ionique utilisé, conduisant à une diminution de la réaction secondaire de décarboxylation, bien qu'une faible teneur en polymère de carbonate d'éthylène se soit formée.

II.3.4. Polymérisation électrochimique

Au cours de la polymérisation électrochimique, le polymère se forme lorsque le courant passe à travers une solution entraînant une oxydation (perte

d'électrons) à l'anode et une réduction (gain d'électrons) à la cathode. En raison de certains avantages par rapport à la synthèse chimique, notamment une réaction plus rapide, une procédure simple, la génération du polymère à l'état dopé et un contrôle facile de l'épaisseur du film, la polymérisation électrochimique est devenue la principale méthode de synthèse du polymère conducteur pour une application potentielle dans les dispositifs de stockage d'énergie, les dispositifs électrochromes et des diodes électroluminescentes. Naudin et coll [55]. ont rapporté la polymérisation électrochimique du poly (3-(4-fluorophényl) thiophène) (PFPT) dans des liquides ioniques. Le comportement électrochimique était similaire à celui de l'électrolyte non aqueux commun. Cependant, la spectroscopie de photoluminescence aux rayons X a révélé un résidu liquide ionique dans le film formé. D'autres types de polymères conjugués tels que le polypyrrole et la polyaniline ont également été synthétisés dans un liquide ionique [56,57]. Le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) a été synthétisé par polymérisation électrochimique de 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) en utilisant des liquides ioniques TFSA [trifluorométhanesulfonylamide] à base d'imidazolium et de pyrrolidinium comme milieu de croissance et comme électrolyte [58].

II.3.5. Polymérisation catalysée par les métaux de transition

Les polymérisations par insertion de monomères vinyliques sont typiquement catalysées par des complexes métalliques cationiques avec des anions faiblement coordonnés. Les RTILs polaires non coordonnés sont des solvants attractifs pour ces réactions, car ils peuvent stabiliser les paires d'ions séparées par un solvant qui sont nécessaires pour une activité élevée. Rogers et ses collègues [59] ont utilisé le 1-hexylpyridinium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide ($[C_6Pyr][NTf_2]$) / méthanol comme paire de solvants pour la copolymérisation alternée catalysée au palladium du styrène et du monoxyde de carbone. Le catalyseur utilisé était le $LPd(OAc)_2$ ($L = 2,2'$ -bipyridine et 1,10-phénanthroline). $[C_6Pyr][NTf_2]$ et le catalyseur peuvent être recyclés et les rendements et les poids moléculaires étaient plus élevés par rapport à la polymérisation effectuée dans le méthanol seul. En outre, la stabilité du catalyseur et la vitesse de propagation ont été améliorées en raison du transfert de chaîne inhibé et de la décomposition du catalyseur dans $[C_6Pyr][NTf_2]$. Une

copolymérisation alternée asymétrique catalysée au Pd a également été réalisée dans des liquides ioniques:



Fig.II.5. Copolymérisation alternée asymétrique catalysée au Pd

Wang [60] a synthétisé des polycétones régiorégulières à partir de propène et de monoxyde de carbone en utilisant des ligands chiraux dans [BMIM⁺][PF₆⁻] comme milieu réactionnel. Il a montré qu'avec (2S, 3S) -DIOP comme ligand chiral et [BMIM⁺][PF₆⁻] comme milieu, la copolymérisation catalysée par Pd du propène et du CO a donné des polycétones presque complètement régiorégulières, alors que la rotation optique molaire la plus élevée = +15,9 et la polydispersités = 1,2 ont été atteints lorsque (R) -P-Phos a été utilisé comme ligand et [BMIM⁺][PF₆⁻] comme solvant. Le copolymère présentait une régiorégularité de H-H / H-T / T-T (%) = 17:66:17. Le poly (phényl-acétylène) (PPA) est un polymère conjugué avec des photoconductivités, photoluminescence, propriétés optiques non linéaires et propriétés de la membrane. Il peut être obtenu par différentes méthodes de polymérisation comprenant un catalyseur de métathèse radicalaire, cationique ou une polymérisation Ziegler-Natta. Le PPA de haut poids moléculaire peut également être obtenu par polymérisation de phénylacétylène catalysée par Rh (I) dans des liquides ioniques tels que le tétrafluoroborate de n-butylpyridium ([bupy][BF₄⁻]) ou [BMIM⁺][PF₆⁻] [61]. Le catalyseur utilisé était le (diène) Rh (acac) ou le [(diène) RhCl₂] 2, et le cocatalyseur utilisé était la triméthylamine. Le polymère a été séparé du liquide ionique en utilisant soit une extraction avec du toluène, soit une filtration en ajoutant du méthanol dans un liquide ionique pour former une suspension de PPA dans le mélange de solvants méthanol / RTIL. L'extraction facilite généralement le recyclage du catalyseur, mais ne peut pas permettre la récupération maximale du produit. Alors que plus de polymère peut

être récupéré par la méthode de filtration, la solution complexe Rh (I) après filtration ne montre aucune activité catalytique. Les poids moléculaires étaient de 55 000 à 200 000.

II.4. Applications des liquides ioniques dans les systèmes polymères

Au cours des dernières années, les liquides ioniques ont continué à attirer beaucoup d'attention en tant que supports «verts et design» pour les réactions chimiques. Les liquides ioniques à température ambiante sont apparus comme un remplacement potentiel des solvants organiques dans les processus catalytiques à la fois à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle. Des états d'un large éventail de réactions ont été fait, y compris les progrès des réactions d'alkylation, les cyclisations et le développement de procédés de dimérisation commercialement compétitifs, oligomérisation et polymérisation d'oléfines.

Les applications des liquides ioniques comme solvants pour les processus de polymérisation ont été largement examinées dans la littérature [62,63]. Les liquides ioniques ont été utilisés dans la science des polymères, principalement comme milieux de polymérisation dans plusieurs types de processus de polymérisation, y compris la polymérisation radicalaire conventionnelle [64], les polymérisations radicalaires vivantes / contrôlantes (telles que les polymérisations radicalaires par transfert atomique (ATRP) [64-69], transfert par addition réversible-augmentation (RAFT) [70], ainsi que dans les polymérisations ioniques et de coordination [71,72].

L'utilisation de liquides ioniques dans la science des polymères ne se limite pas à leur application en tant que solvants. Les liquides ioniques sont également utilisés comme additifs, y compris les plastifiants, les composants d'électrolytes polymères et les agents porogènes) aux polymères. Plus récemment, les propriétés des polymères contenant un fragment liquide ionique lié chimiquement (liquides ioniques polymères) sont étudiées et les possibilités de leurs applications sont explorées. Les liquides ioniques sont également étudiés en tant que composants des matrices polymères (comme les gels polymères), des modèles pour les polymères poreux et de nouveaux électrolytes pour les polymérisations électrochimiques [73].

II.5. Conclusion

Les liquides ioniques peuvent paraître déroutants, du fait du manque de connaissances accumulées sur leurs propriétés mais ils ne sont en réalité que des

solvants différents dont les propriétés peuvent être aussi bien rationalisés que celles de solvants plus usuels. Leurs propriétés, telles que détaillées dans ce chapitre, font que ces milieux commencent à être reconnus comme des solvants à part entière et non plus seulement comme des curiosités de laboratoire. De fait, de très nombreux travaux sont actuellement en cours, ce qui est avéré par le nombre croissant de publications les concernant paraissant dans les revues scientifiques. Trois axes majeurs d'études sont abordés de front :

- La synthèse de nouveaux liquides ioniques afin de répondre à des besoins bien précis.
- L'étude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.
- L'emploi des liquides ioniques dans des procédés ou dans des domaines d'activités très divers, dans certains cas pour répondre à des problèmes environnementaux, en remplaçant les solvants organiques par des liquides ioniques, et dans un nombre croissant d'autres cas, pour tirer directement parti des propriétés des liquides ioniques, en vue d'applications ciblées..

Références bibliographiques

- [1].T. Welton,. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. Chemical reviews, 99(1999) 2071-2084.
- [2].S. Mallakpour,& M.Dinari,. Ionic liquids as green solvents: progress and prospects. In Green Solvents II. Springer Netherlands (2012) 1-32.
- [3].K. R. Seddon, &R. D. Rogers,. Ionic liquids III: fundamentals, progress, challenges, and opportunities. American Chemical Society (2005).
- [4].X. Han&D. W. Armstrong. Ionic liquids in separations. Accounts of Chemical Research, 40(2007) 1079-1086.
- [5].J.Ranke, S. Stolte, R. Störmann, , J. Arning, , &B. Jastorff. Design of sustainable chemical,(2007).
- [6].Y.Traore, Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes), (2012).
- [7].P.Wasserscheid, T. Welton, Ionic Liquids in Synthesis, second ed., Wiley-VCH,(2008).
- [8].K. M. Docherty, & Jr,C.F.Kulpa,.Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. Green Chemistry,7 (2005) 185-189.
- [9].D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth,J.Golding, &G. B. Deacon, . Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion. Green Chemistry, 4 (2002) 444-448.
- [10].K.Fukumoto, & H. Ohno. Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids. Chemical communications, 29 (2006) 3081-3083.
- [11].J.Kiefer, J.Fries, et A. Leipertz, ,Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman (trifluoromethylsulfonyl) and imide infrared and spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium 1-ethyl-3-methylimidazolium Applied spectroscopy, 61 (2007) 1306–1311.
- [12].W. K. Kwong, & N. A. Moran, . Evolution of host specialization in gut microbes: the bee gut as a model. Gut microbes, 6 (2015) 214-220.

- [13].P.Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salt. Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg) (1914) 405.
- [14].F. H. Hurley&T. P. Wier,. The electrode position of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature. Journal of the Electrochemical Society, 98 (1951) 207-212.
- [15].J. S. Wilkes, Green Chem, 4 (2002) 73-80.
- [16].J. S. Wilkes,& M. J. Zaworotko,. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 13 (1992) 965-967.
- [17].A.Berthod, S. Carda-Broch, l'actualité chimique (2004),p. 24.
- [18].K.R. Seddon, A. Stark, A-J. Torres, Pure Appl. Chem. 72 (2000) 2275.
- [19].J. B. S. Haldane, « NAMED EQUATIONS AND LAWS IN CHEMISTRY (H-Z) », (2000).
- [20].J. Fraga-Dubreuil, M.-H. Famelart, et J. P. Bazureau, « Ecofriendly Fast Synthesis of Hydrophilic Poly (ethyleneglycol)-Ionic Liquid Matrices for Liquid-Phase Organic Synthesis. », Organic process research & development, 6 (2002) 374–378.
- [21].V. V. Namboodiri et R. S. Varma, « Solvent-free sonochemical preparation of ionic liquids », Organic letters, 4 (2002) 3161–3163.
- [22].Y. Gao et J. M. Shreeve, «Quaternization of pyrazine, pyridazine, and pyrimidine with alkyl and polyfluoroalkyl halides: Formation of low melting salts », Synthesis, 7 (2004) 1072–1082.
- [23].V. V. Namboodiri et R. S. Varma, « An improved preparation of 1, 3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves », Tetrahedron letters, 43 (2002) 5381–5383.
- [24].L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, et T. Welton, « Molecular states of water in room temperature ionic liquids », Physical Chemistry Chemical Physics, 3 (2001) 5192–5200.
- [25].J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, et R. D. Rogers, «ChemCommun 1998, 1765 », CrossRef| CAS| Web of Science® Times Cited, vol.1113.

- [26].G. J. Kemperman, T. A. Roeters, et P. W. Hilberink, « Cleavage of aromatic methyl ethers by chloroaluminate ionic liquid reagents », *European Journal of Organic Chemistry*, (2003) 1681–1686.
- [27].M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, 439 (2006) 831-834.
- [28].P. Stepnowski, J. Nichthausser, W. Mroziak, B. Buszewski, Usefulness of pi...pi aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations, *Anal. Bioanal. Chem.*, 385 (2006) 1483-1491.
- [29].H. Olivier-Bourbigou, C. Vallee, In *Multiphase Homogeneous Catalysis*; Wiley- VCH: Weinheim, (2005) 413-431.
- [30].L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, Molecular states of water in room temperature ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 5192-5200.
- [31].Z. B. Alfassi, R. E. Huie, B. L. Milman, P. Neta, Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water, *Anal. Bioanal. Chem.*, 377 (2003) 159-164.
- [32].I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Luetzenkirchen, Stability of divalent europium in an ionic liquid: spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 1726-1733.
- [33].D. Berthier, A. Varenne, P. Gareil, M. Digne, C.-P. Lienemann, L. Magna,; H. Olivier- Bourbigou, Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids, *Analyst*, 129 (2004) 1257-1261.
- [34].J. D. Holbrey, K. R. Seddon, R. Wareing, A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors, *Green Chem.*, 3 (2001) 33-36.
- [35].H. Nasrallah, S. Germain, P. Queval, C. Bouvier, M. Mauduit, C. Crévisy and E. Schulz, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 425 (2016) 136-146.
- [36].C. Chiappe, *Monatshefte für Chemie Chemical Monthly*, 138 (2007) 1035-1043.
- [37].H. Taher and S. Al-Zuhair, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 11 (2017) 168-194.

- [38].F. Endres and S. Z. El Abedin, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8 (2006)2101-2116.
- [39].K. Marsh, J. Boxall and R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibria*, 219 (2004) 93-98.
- [40].P. Wasserscheid, R. v. Hal and A. Bosmann, *GreenChemistry*, 4 (2002) 400-404.
- [41].K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lictenthaler, *Fluid Phase Equilibria*,219 (2004) 93.
- [42].J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers,*Green Chem.* 3 (2001) 156.
- [43].R. Hagiwara, Y. Ito, *Journal of Fluorine Chemistry*, 105 (2000) 221.
- [44].N.Jain, A.Kumar, S. Chauhan, &S. M. S. Chauhan,. *Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. Tetrahedron*, 61 (2005) 1015-1060.
- [45].R.T.O.Carlin., R. A.; Wilkes, J. S.; Rovang, J., *Inorg. Chem.*, 29 (1990), 3003.
- [46].R.T.W. Carlin., J. S., *J. Mol. Cat.*, 63 (1990) 125.
- [47].K.X. Matyjaszewski., J., *Chem. Rev.* 101 (2001) 2921.
- [48].M.A. Kamigaito., T.; Sawamoto, M., *Chem. Rev.*,101 (2001) 3689.
- [49].C.W. Guerrero-Sanchez., F.; Schubert, U. S., in *Ionic Liquids in Polymer Systems.*, American Chemical Society. (2005) 37.
- [50].K.Z. Hong., H.; Mays, J. W.; Visser, A. N.; Brazel, C. S.; Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Rogers, R. D., *Chem. Commun.*,(2002) 1368.
- [51].S.F. Csihony., C.; Bruneau, C.; Horvath, I. T.; Dixneuf, P. H., *New J. Chem.*, 26 (2002) 1667.
- [52].T.K. Biedron., P., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 43 (2005) 3454.
- [53].Y.F. Xiong., L.; Shen, Z., *Cuihua Xuebao*, 27 (2006) 75.
- [54].J.I. Kadokawa., Y.; Tagaya, H., *Macromol. Rapid Commun.*, 23 (2002) 757.
- [55].E.H. Naudin., H. A.; Branchaud, S.; Breau, L.; Belanger, D., *J. Phys. Chem. B*106 (2002) 10585.
- [56].K.A. Sekiguchi., M.; Fuchigami, T., *J. Electroanal. Chem.*, 557 (2003) 1.
- [57].J.M.E Pringle., J.; Howlett, P. C.; MacFarlane, D. R.; Chaplin, A. B.; Hall, S. B.; Officer, D. L.; Wallace, G. G.; Forsyth, M. , *Polym.*, 45 (2004) 1447.
- [58].K.P.Wagner., J. M.; Hall, S. B.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R.; Officer, D. L., *Synthetic Metals*, 153 (2005) 257.

-
- [59].M.A.B.Klingshirm., G. A.; Holbrey, J. D.; Shaughnessy, K. H.; Rogers, R. D., Chem. Commun., (2002) 1394.
- [60].K.L.K.Robins., M. A.; Paz Panez, M. V.; Wang X. S.; Armes, S. P.Macromolecules, 34 (2001) 3155.
- [61]. P.N.Mastrorilli., C. F.; Gallo, V.; Suranna, G. P.; Farinola, G., J. Mol. Cat. A: Chem., 184 (2002) 73.
- [62].P.Kubisa, Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. J.Progress in Polymer Science , 29 (2004) 3-12.
- [63].Y.ouqing, S.Huadong,T.S.Ding, Catalyst separation in atom transfer radical polymerization, J.Progress in Polymer Science , 29 (2004) 1053-1078.
- [64].T.Sarbu, K. Matyjaszewski, ATRP of Methyl Methacrylate in the Presence of Ionic Liquids with Ferrous and Cuprous Anions, J.Macromol. Chem. Phys. 202 (2001) 3379–3391.
- [65].C.H.DING and H.PENG, MINIMUM REDUNDANCY FEATURE SELECTION FROM MICROARRAY GENE EXPRESSION DATA, 3 (2005) 185-205.
- [66].Y .Yang .al. Mutations in SCN9A, encoding a sodium channel alpha subunit, in patients with primary erythermalgia, J.BMJ, 3 (2004) 24-42.
- [67].T. Biedroń ,P.Kubisa, Atom-Transfer Radical Polymerization of Acrylates in an Ionic Liquid, Macromolecular Rapid Communucations, 22 (2001) 1237-1242.
- [68].T. Biedroń ,P.Kubisa, Atom transfer radical polymerization of acrylates in an ionic liquid: Synthesis of block copolymers, J. Polymer science, 40 (2002) 2799-2809.
- [69].T. Biedroń ,P.Kubisa, Ionic liquids as reaction media for polymerization processes: atom transfer radical polymerization (ATRP) of acrylates in ionic liquids,J.Polymerchemistry,52(2003)1584-1588.

[70].S.Perrier. al, Origin of Inhibition Effects in the Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of Methyl Acrylate, *J. Macromolecules*, 35 (2002) 8300–8306.

[71].J.Chiefari .al .LivingFree-Radical Polymerization by ReversibleAddition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, *J. Macromolecules*, 31 (1998) 5559–5562.

[72].R. Vijayaraghavan‡ and D. R. MacFarlane, Living cationic polymerisation of styrene in an ionic liquid, *J. Chem. Commun*, 13 (2004) 700-701.

[73].P.Kubisa, Ionic liquids as solvents for polymerization processes—Progress and challenges, *J. Progress in Polymer Science*, 34 (2009) 1333-1347.

Chapitre III :

Techniques expérimentales & *Résultats et discussions*

III.1. Introduction

Les liquides ioniques à température ambiante ont reçu beaucoup d'attention dans les recherches universités et dans l'industrie en raison de leur potentiel en tant que substituts des composés organiques volatils (COV) [1-3]. Sont utilisés comme solvants pour les processus de polymérisation et, dans plusieurs systèmes, ils présentent en effet certains avantages. En polymérisation radicalaire, le rapport k_p / k_t (où k_p est la constante de vitesse de propagation et k_t est la constante de vitesse de terminaison) est plus élevé que dans les milieux organiques, et ainsi un meilleur contrôle du processus peut être obtenu. Les liquides ioniques, en tant qu'électrolytes, ont également attiré l'attention des chercheurs dans les domaines de la polymérisation électrochimique et de la synthèse de polymères conducteurs. Enfin, le mélange de liquides ioniques avec des polymères peut conduire au développement de nouveaux matériaux (les liquides ioniques peuvent jouer le rôle de plastifiants, d'électrolytes dispersés dans des matrices polymères, voire de porogènes).

Dans ce chapitre, les liquides ioniques (Chlorure-1-hydroxyéthyl-3-méthylimidazolium [ETOHMIM⁺][Cl⁻] et Acétate-1-hydroxyéthyl-3-méthylimidazolium [ETOHMIM⁺][COO⁻]) ont été utilisés comme solvant et éléments dopants dans la matrice polymérique de polystyrène. Les différents échantillons de polystyrène obtenus sont PS [Cl⁻] et PS [COO⁻], ces échantillons ont été étudiés par la spectroscopie d'impédance. On a utilisé cette technique pour étudier l'effet de la fréquence des PS [Cl⁻] et PS [COO⁻] à différentes températures sur la variation de permittivité diélectrique, la conductivité et la perte diélectrique. On d'autre part, des mesures sur l'effet de la température sous différentes fréquences sur variation de la permittivité diélectrique (ϵ) a été faite pour ces échantillons. Les différents résultats obtenus par cette études ont été mentionnées dans la partie résultats et discussion.

III.2. Produits et matériels utilisés

III.2.1. Produits et réactifs

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le **tableau III.1**

Produits et réactifs	Formule brute	Propriétés
Styrène	C_8H_8	Masse moléculaire:104.16g/mol. Densité : 0.906 g/cm ³ . Température d'ébullition:145°C. Stabilisé avec 0,001% de 4-tert-butylcatéchol.
Peroxyde de benzoyle	$C_{14}H_{10}O_4$	Masse molaire : 242,23 g/mol. Solubilité : 9,1 mg·L ⁻¹ (eau, 25 °C) T° d'auto-inflammation : 80 °C.
4-tert-butylcatéchol	$C_{10}H_{14}O_2$	Masse molaire : 166,217 g/mol. Point d'ébullition : 285 °C.
anhydre (dichlorure de calcium).	$CaCl_2$	Masse molaire = 110,984 ± 0,008 g·mol ⁻¹). Solubilité : Eau, Acide acétique, Acétone.
Magnesium sulfate	$MgSO_4$	Masse molaire : 120,366 g/mol Solubilité : Eau.
Hydroxyde de sodium	NaOH	Masse molaire : 39,997 g/mol. Masse volumique : 2,13 g/cm ³ . PKa : base forte . Peau : Irritant .
Acide chlorhydrique	HCl	Masse molaire : 36,46 g/mol. Masse volumique : environ 1,19 g·cm ⁻³ à 20°C (solution à 37 %) . Solubilité : 700 g·l ⁻¹ (eau) . PKa : -6,3.
Acide Acétique	CH_3COOH	Masse molaire : 60,052 g/mol . Masse volumique : 1,05 g/cm ³ . Point d'ébullition : 117,9 °C. Point de fusion : 16,6 °C.

Tableau III.1. Récapitulatif des produits et réactifs utilisés.

III.2.2. les liquides ioniques :

Dans notre travail, les deux liquides ioniques à base d'imidazolium avec différents anions qui ont été utilisées comme dopants lors de la préparation des différents échantillons du polystyrène sont (Chlorure de (1-hydroxyéthyl-3-méthylimidazolium) [ETOHMIM⁺][Cl⁻] et Acétate de (1-hydroxyéthyl-3-méthylimidazolium) [ETOHMIM⁺][COO⁻]).

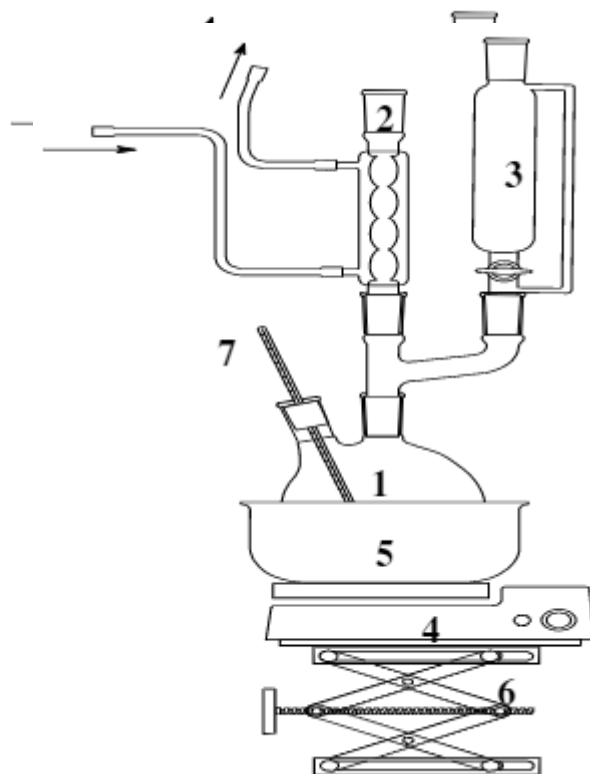
Malgré le fait que ces liquides ioniques soient disponibles commercialement, ils ont été proposés et synthétisés par CHAKEUR Yacine dans le laboratoire synthèse et catalyse (université de Tiaret), puisque cela comportait des coûts moins élevés que l'achat du produit. Les sels fondus à température ambiante qui ont été utilisées comme dopants lors de la préparation des différents échantillons du polystyrène sont (Chlorure de 1-hydroxyéthyl-3-méthylimidazolium [ETOHMIM⁺][Cl⁻] et Acétate de 1-hydroxyéthyl-3-méthylimidazolium [ETOHMIM⁺][COO⁻]).

III.2.3. Matériels utilisés en synthèse et caractérisation du polystyrène:

III.2.3.1. Matériels de synthèse et dopage du polystyrène:

La synthèse et dopage du polystyrène a été réalisée au moyen des dispositifs réactionnels suivants:

1-Ballon, 2- Réfrigérateur, 3- Ampoule à brome, 4- Agitateur magnétique, 5- cristalliseur, 6- Boy, 7- Thermomètre.



FigIII.1. Dispositif réactionnel de la polymérisation du polystyrène [1].

III.2.3.2. Spectroscopie d'impédance

Cette technique se déroule en soumettant l'échantillon à un champ électrique, puis mesuré la réponse. Se qui permet d'avoir la magnitude de l'impédance et le déphasage des deux signaux en fonction de la fréquence du signal appliqué. Avec une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits linéaires, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau. La polarisation d'un diélectrique apparaît dans les milieux contenant des charges électriques libres et soumissent à un champ électrique. C'est sous l'influence de ce champ électrique que les charges électriques localisées ou libres se déplacent sur de petites distances ou bien elles vibrent, donnant ainsi naissance à la polarisation (la densité de dipôles électriques).

Les mesures diélectriques dans notre travail ont été réalisées avec un dispositif permettant de balayé une large gamme de fréquences (1KHz à 10 MHz) et de suivre la variation de la polarisation en fonction de la fréquence du champ électrique ainsi qu'en fonction de la température. On peut atteindre par ces mesures, la valeur de ϵ_1 (permittivité relative réelle), de ϵ_2 (permittivité relative imaginaire) qui représentent la

permittivité complexe ϵ^* . A partir de ces mesures, plusieurs modèles vont pouvoir être utilisés pour remonter aux caractéristiques diélectriques du matériau étudié.

III.3. Mode opératoire de synthèse :

III.3.1. Purification du styrène :

Le styrène est un composé qui peut se polymériser et s'oxyder facilement pendant le stockage. Pour pallier cette tendance à la polymérisation, le styrène est stabilisé par addition d'un inhibiteur, le plus souvent le catéchol.

Dans le but d'éliminer l'inhibiteur, le styrène est lavé à la soude (NaOH). Le catéchol est déprotoné en milieu basique et les protons H^+ passent en phase aqueuse.

III.3.1.1. Mode opératoire :

1. 40g de styrène sont lavés avec 80ml d'une solution aqueuse de NaOH à 1,25M, après agitation.
2. On sépare les deux phases dans une ampoule à décanter, on ajoute un excès de $MgSO_4$ anhydre, pour éliminer toute trace d'eau.
3. Après filtration, le styrène purifié a été récupéré, on le stocke à l'abri de la lumière à basse température.

III.3.2. Polymérisation de polystyrène :

La réaction de polymérisation est menée d'une manière à éviter tout contact avec l'air humide. Le montage utilisé lors de cette polymérisation est constitué par le dispositif réactionnel suivant :

1. Ballon monocol de 500 ml.
2. Ampoule à brome.
3. Bain marie thermostaté.
4. Agitateur.
5. Un réfrigérant munit d'un tube rempli de $CaCl_2$ anhydre pour éviter tout contact avec l'air humide.
6. Le polystyrène a été obtenu par une polymérisation radicalaire, à une température constante de $60^\circ C$.
7. On utilise le peroxyde de benzoyle comme agent oxydant et le toluène comme solvant.

La polymérisation du styrène répond à la formule suivant :

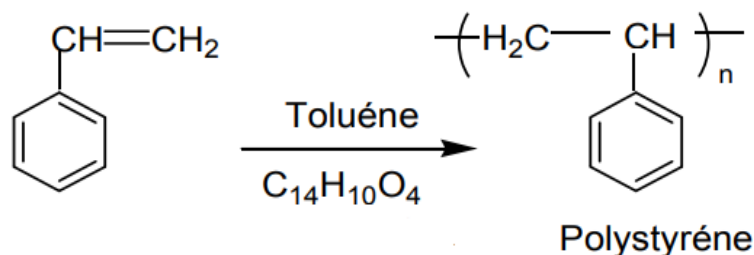


Fig.III.2. Mécanisme réactionnel de polymérisation de polystyrène

III.3.2.1.Mode opératoire :

1. 3g de styrène purifiés est dissout dans le toluène (le rapport monomère/solvant étant de 1/3) étant placés dans un ballon tri-cols à fond rond est plongé dans un bain thermostaté à 80°C.
2. 3g de peroxyde de benzoyle comme agent oxydant est dissout dans 10 ml de toluène en solution est ajouté goutte à goutte à la solution du monomère à l'aide de l'ampoule à brome.
3. La réaction est réalisée sous pression atmosphérique, à l'abri de la lumière sous agitation magnétique pendant 24 heures.
4. Après refroidissement, le précipité de la phase solide été récupérée par filtration sous vide et ensuite lavé avec le méthanol plusieurs fois.

III.3.3.Dopage du Polystyrène par les liquides ioniques :

Les liquides ioniques sont introduits comme dopant dans une matrice polymérique pour améliorer les performances et la fiabilité de ces systèmes. Ils leurs confèrent une grande stabilité chimique, thermique, un domaine de potentiel large, une faible pression de vapeur et enfin une conductivité ionique élevée même à température ambiante.

Dans notre étude, nous avons fait une synthèse et dopage du polystyrène par voie chimique en présence de deux liquides ioniques ([ETOHMIM⁺][Cl⁻] et [ETOHMIM⁺][COO⁻]). La réaction est réalisée comme suit :

Dans un dopage typique de polystyrène par les liquides ioniques ([ETOHMIM⁺][Cl⁻] et [ETOHMIM⁺][COO⁻]), un mélange équimolaire de polystyrène (10ml, 5ml) à été dissous dans 20ml de chloroforme avec un chauffage à 70°C sous agitation (100 rpm) pendant 1h, puis on ajoute (10ml, 5ml) de chaque liquide ionique en polystyrène soluble dans le chloroforme à température ambiante sous agitation pendant 2h. Enfin,

les produits trouvés (PS [Cl⁻], PS [COO⁻]) ont été lavés et séchés en rota- vapeur à 80°C pendant 30min.

III.4. Résultats et discussions

III.4.1. La variation de la permittivité diélectrique ' ϵ' ' de polystyrène dopé par liquides ioniques en fonction de la fréquence à différentes températures

Les figures III.3. (a et b) illustrent la variation de la permittivité diélectrique de polystyrène dopé par liquides ioniques ([ETOHMIM⁺][Cl⁻] et [ETOHMIM⁺] [COO⁻]) en fonction de la fréquence à différentes température. D'après ces figures, nos deux échantillons de polystyrène dopés par liquides ioniques sont PS [Cl⁻] et PS [COO⁻] qui présentent une forte variation de la permittivité diélectrique (ϵ) sur une gamme de fréquences plus large que lors d'une réponse du type Debye pure. Les résultats obtenus indiquent clairement que la constante diélectrique augmente progressivement avec l'augmentation de la température. Ce type de comportement en constante diélectrique avec l'augmentation de la température peut s'expliquer à partir de l'effet de polarisation.

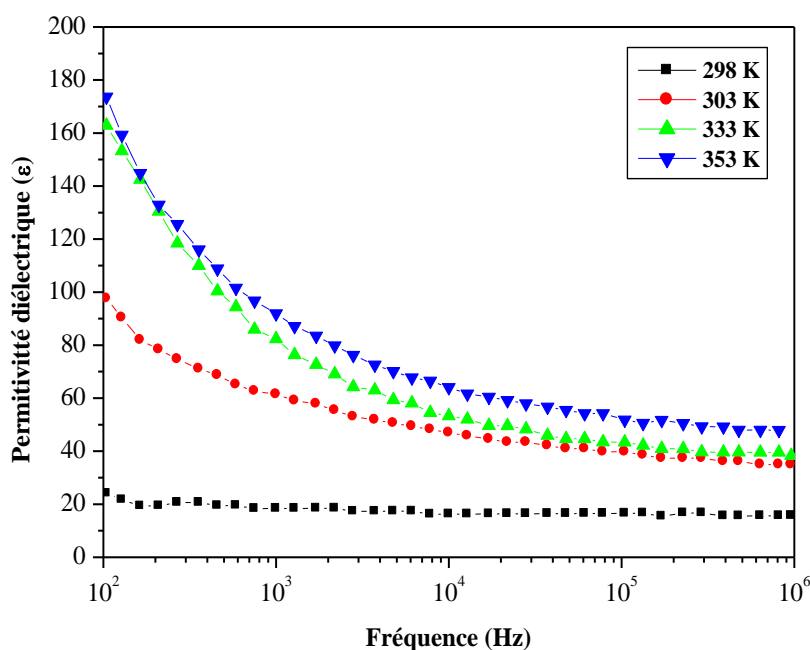


Fig.III.3.a. *La variation de la permittivité diélectrique de PS [COO⁻] en fonction de la fréquence à différentes températures*

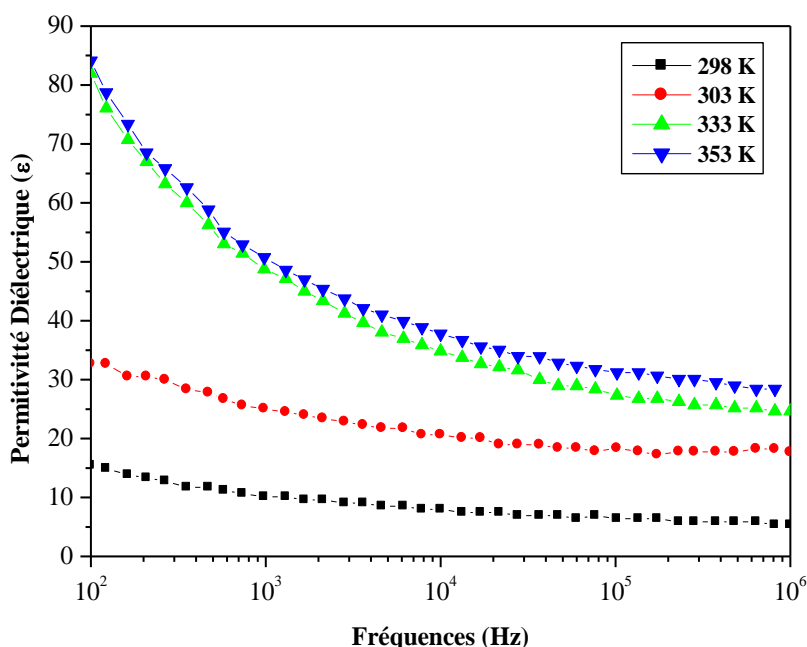


Fig.III.3.b. La variations de la permittivité diélectrique de PS [Cl⁻] en fonction de la fréquence à différentes températures

Dans les deux cas de dopage (c-à-dire quelque soit le type de liquide ionique utilisé), on a deux paramètres influent sur la variation de la constante diélectriques de nos produits.

Concernant à l'influence de la fréquence, dans les zones de hautes fréquences c'est le mouvement des ions qui prend le rôle principal par ailleurs et dans les basses fréquences se sont les effets de polarisation aux électrodes qui prenne ce rôle [4-6]. En effet, lors d'une perturbation basse fréquence, les ions s'accablent à la surface des électrodes bloquantes, ce qui conduit à une zone de déplétion de charges positives à l'interface de l'électrode opposée. Et par la suite on aura, automatiquement, une chute drastique de la conductivité ionique. Aux hautes fréquences, la conductivité augmente très rapidement avec la fréquence alors que la permittivité diélectrique atteint une valeur-limite stable correspondant à un système relaxé sans champ électrique. Ici, les ions se déplacent d'une manière déterminée en entraînant leurs proches voisins, à la façon d'un matériau gélifié.

Concernant à l'influence de la température, à basse température, les porteurs de charge ne peuvent pas s'orienter par rapport à la direction du champ électrique appliqué donc, une faible contribution à la polarisation et donc à la constante diélectrique. À des températures plus élevées, de plus en plus de porteurs de charge liés sont libérés et la mobilité des porteurs de charge augmente également en raison de l'augmentation de l'énergie thermique. Ce retour augmente leur contribution à la polarisation qui conduit à une augmentation de la constante diélectrique [7].

Jusqu'à maintenant nous n'avons parlé que des points communs des deux courbes de la figure III.3 (a et b), mais en réalité, et d'après cette figure, il est clair que pour les basses fréquences, l'échantillon de polystyrène dopé par ([ETOHMIM⁺] [COO⁻]) PS[COO⁻], à la température T= 353K, possédera une permittivité diélectrique inférieure à celle de l'échantillon de polystyrène dopé par ([ETOHMIM⁺][Cl⁻]) PS [Cl⁻]. Cela indique que le phénomène de relaxation est très présent pour PS [COO⁻], donc la conductivité ionique de ce dernier, à la température T= 353K, est supérieure à celle de PS [Cl⁻].

III.4.2. La variation de la conductivité 'σ' de polystyrène dopé par liquides ioniques en fonction de la fréquence à différentes températures

Les courbes de la variation de la conductivité de polystyrène dopé par liquides ioniques ([ETOHMIM⁺][Cl⁻] et [ETOHMIM⁺] [COO⁻]) à différentes températures sont illustrées à la figure III.4 (a et b). À partir des résultats d'analyse des données, la courbe de relation de différentes conductivités a pu être obtenue

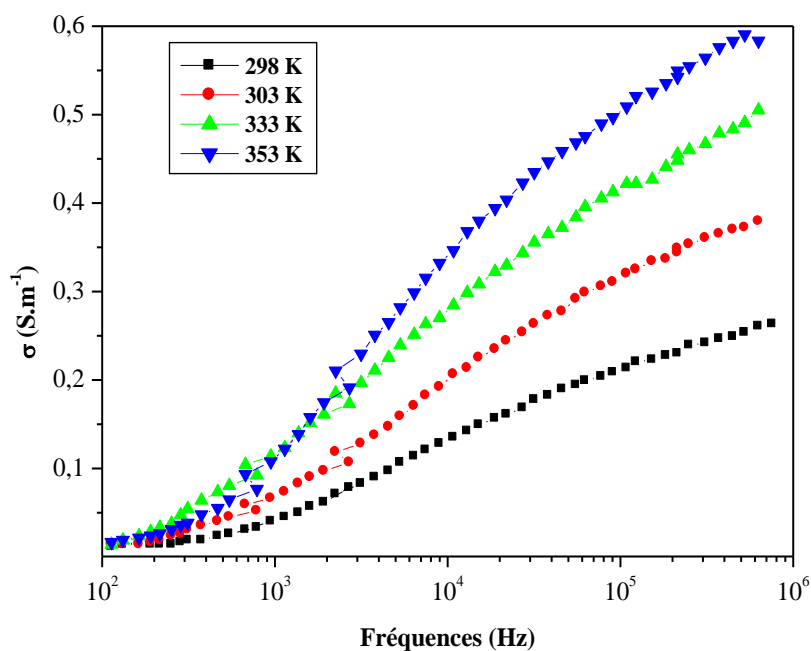


Fig.III.4.a. La variation de la conductivité électrique de PS [COO⁻] en fonction de la fréquence à différentes températures

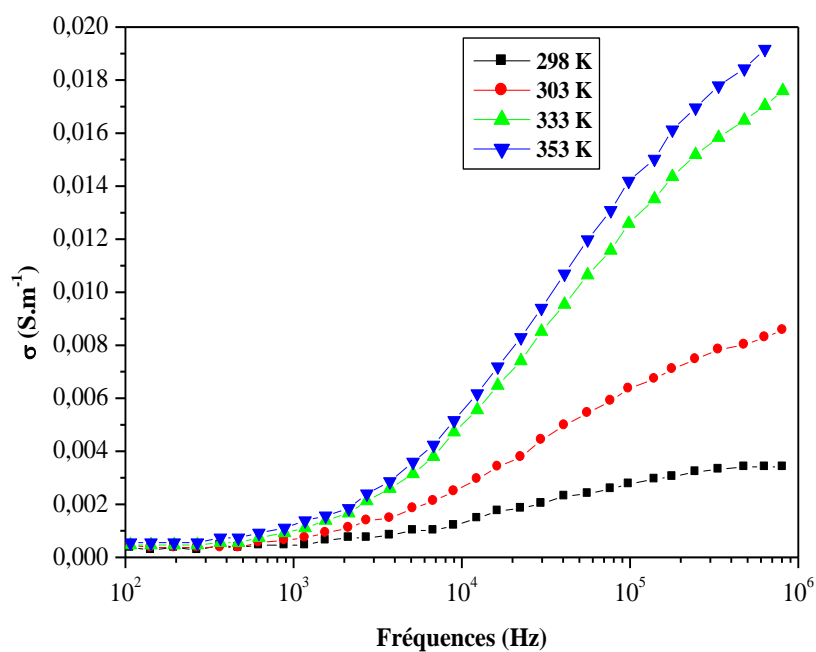


Fig.III.4.b. La variation de la conductivité électrique de PS [Cl] en fonction de la fréquence à différentes températures

La conductivité de deux échantillons (PS [Cl⁻], PS [COO⁻]) avait une relation d'exposant avec la fréquence en différentes températures. La raison en était que le courant de conduction en régime permanent était formé par le mouvement du porteur des charges (c-à-dire diffusion d'un grand cation). Pour le polystyrène dopé avec les liquides ioniques ([ETOHMIM⁺][Cl⁻] et [ETOHMIM⁺] [COO⁻]), les porteurs étaient principalement composés d'électrons d'anion et des ions de cation. Sous l'augmentation de la fréquence appliquée, l'électron serait injecté de l'électrode aux échantillons. Par conséquent, à mesure que la force du champ électrique augmentait, la force électrique dont souffraient les électrons et les ions diélectriques était augmentée. D'autre part, les électrons diélectriques qui ont été injectés à partir de l'électrode ont augmenté. Il a provoqué une augmentation de la concentration et de la mobilité des porteurs de charge.

L'effet de la température sur la conductivité électrique pourrait être exploré. Dans la plage d'essai de la température, la conductivité des différents échantillons augmentait avec la température. Alors que la température était basse, la conductivité a légèrement changé. Il a également prouvé que le processus de saut d'excitation thermique existait dans le mécanisme conducteur des échantillons. La raison était dû à la haute température, le support diélectrique a pris plus de puissance et a surmonté la barrière entre les bandes d'énergie. Avec l'augmentation de la température, l'énergie du porteur de charge (anions ou cations dans notre cas) a augmenté. Selon la théorie des bandes d'énergie, les charges ont obtenu plus d'énergie avec une température suffisamment élevée, ce qui les a fait traverser la bande interdite vers la bande de conduction. La conductivité électrique augmenterait également. En outre, diverses formes de conductance coexistaient diélectriquement, et la température avait un effet plus évident sur la conductivité électrique des échantillons. En outre, le piégeage et le décapage de charge se produiraient dans des échantillons d'essai sous une fréquence élevée [8].

III.4.3. La variation de la perte diélectrique $\tan(\delta)$ de polystyrène dopé par liquides ioniques en fonction de la fréquence à différentes températures

Les courbes de la variation des pertes diélectriques de polystyrène dopé par les liquides ioniques ([ETOHMIM⁺][Cl⁻] et [ETOHMIM⁺] [COO⁻]) sont montrées dans les figures III.5 (a et b). La perte diélectrique, $\tan(\delta)$, est liée au processus de relaxation diélectrique et est donnée comme le rapport de la partie imaginaire (ϵ'') et de la partie réelle (ϵ'), c'est-à-dire $\tan(\delta) = \epsilon'' / \epsilon'$. La perte diélectrique représente la perte d'énergie

et se produit lorsque la polarisation se situe derrière le champ électrique appliqué causé par les joints de grains. En général, la perte diélectrique des matériaux diélectriques provient à partir de trois facteurs distincts: la migration de la charge spatiale (contribution de la polarisation inter faciale), la conduction du courant continu (CC) et le mouvement des dipôles moléculaires (perte des dipôles) [9].

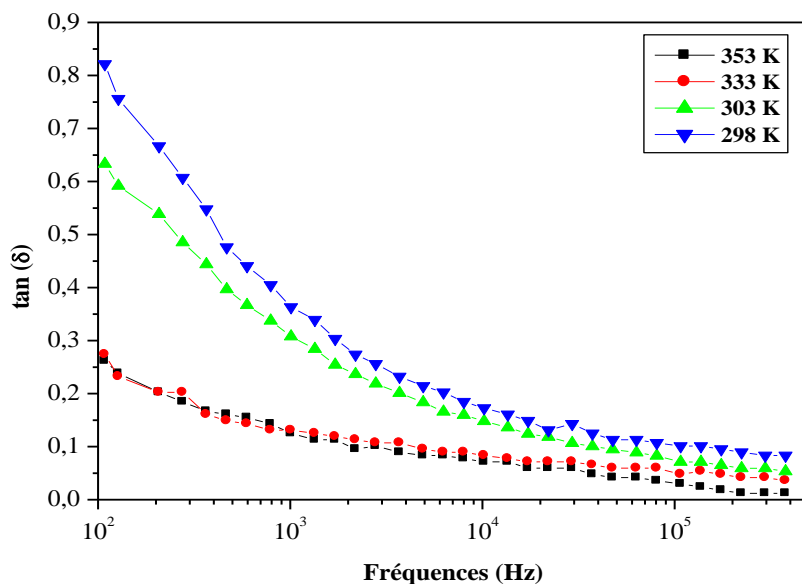


Fig.III.5.a. La variation de la perte diélectrique de PS [COO⁻] en fonction de la fréquence à différentes températures

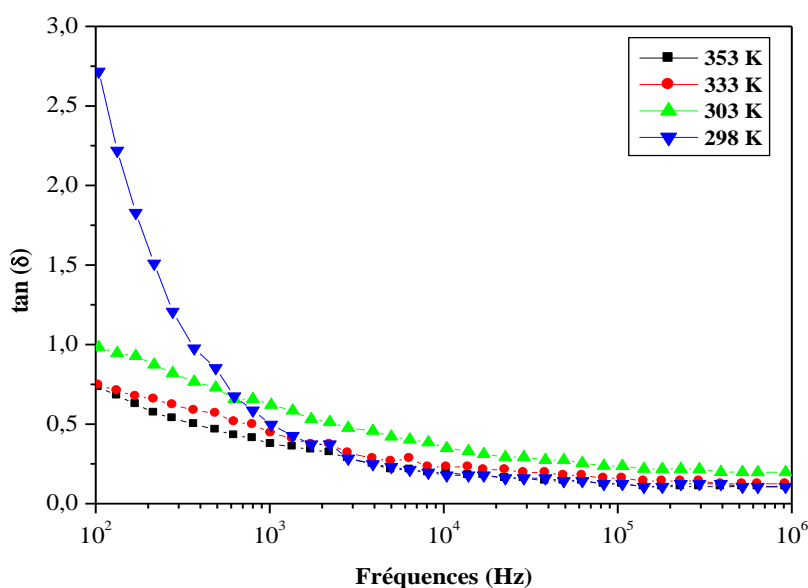


Fig.III.5.b. La variation de la perte diélectrique de PS [Cl⁻] en fonction de la fréquence à différentes températures

D'après ces figures, nos deux échantillons de polystyrène dopés par liquides ioniques sont PS [Cl⁻] et PS [COO⁻] qui présentent une forte variation de la perte diélectrique $\tan(\delta)$ sur une gamme de fréquences plus large que lors d'une réponse du type Debye pure. Dans nos échantillons, ces pertes diélectriques caractérisant le phénomène de relaxation diélectrique, se montrent très claires pour l'échantillon PS [Cl⁻]. La valeur élevée de $\tan(\delta)$ à basse fréquence peut être attribuée à la résistivité élevée de notre polymère utilisé c'est le polystyrène. Les résultats obtenus indiquent clairement que la perte diélectrique diminue progressivement pour les températures élevées. Ce type de comportement en perte diélectrique avec l'augmentation de la température peut s'expliquer à partir de l'effet de polarisation. Par conséquent, la diminution de la tangente de perte de polystyrène dopé par les liquides ioniques indique qu'il existe une forte relation entre le processus de conduction et la polarisation diélectrique

III.4.4. La variation permittivité diélectrique 'ε' de polystyrène dopé par liquides ioniques en fonction de la température à différentes fréquences

Les variations des permittivités diélectriques (ϵ) en fonction de la température, pour de différentes fréquences de polystyrène dopé par les liquides ioniques ([ETOHMIM⁺][Cl⁻] et [ETOHMIM⁺] [COO⁻]) PS [COO⁻] et PS [Cl⁻] sont représentés dans les figures III.6(a et b).

Dans ces figures on remarque que la permittivité augmente avec la diminution de la fréquence. Selon l'évolution de la température, la permittivité va atteindre une valeur maximale ϵ_{max} . On a une valeur maximale ϵ_{max} atteinte pour une certaine température correspondante $T(\epsilon_{max})$ pour chaque fréquence du champ appliqué, les différentes valeurs de $T(\epsilon_{max})$ appartient à un certain intervalle de température (290K à 360K).

Dans la gamme de basse fréquences (10 KHz jusqu'à 100 KHz) la valeur de la température augmenté d'une façon exponentielle, si on allant de la haute fréquence (1MHz vers 10 MHz) la valeur de la température $T(\epsilon_{max})$ augmente légèrement. Cela implique que donc dans la région des hautes fréquences, la relation entre la température et le phénomène de relaxation paraît très étroite, c'est-à-dire que pour une simple et infinitésimale augmentation de la température la permittivité va atteindre une valeur maximale.

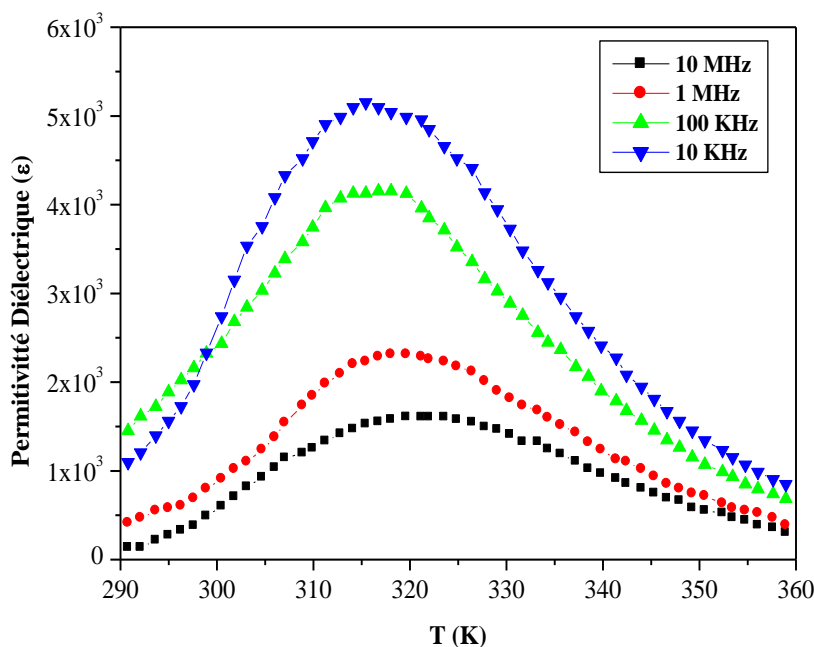


Fig.III.6.a. La variation de la permittivité diélectrique (ϵ) de PS [COO⁻] en fonction de la température pour de différentes fréquences.

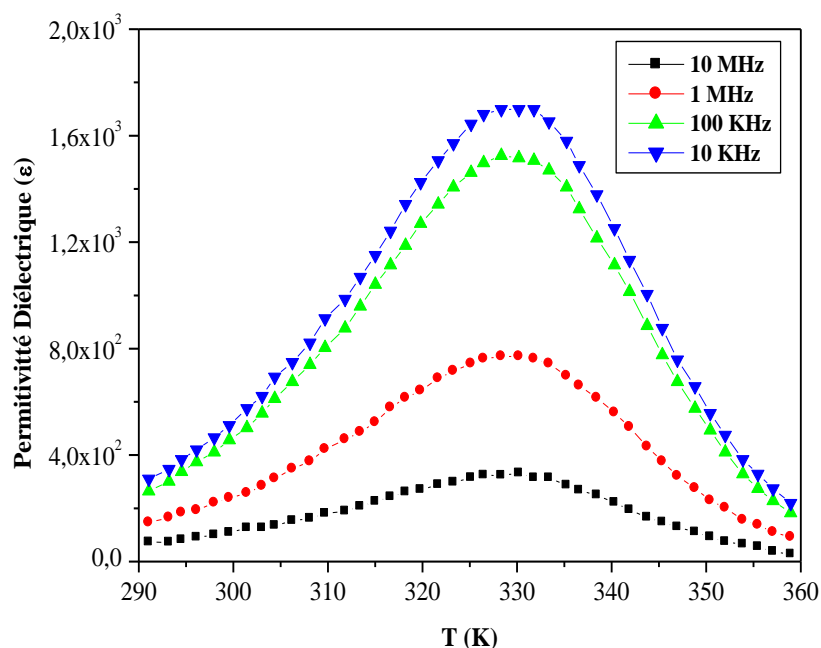


Fig.III.6.b. La variation de la permittivité diélectrique (ϵ) de PS [Cl] en fonction de la température pour de différentes fréquences.

on constate que les températures du fusion T_{fus} des notre liquides ioniques appartient au même intervalle de température qu'appartient $T_{(fus)}$ (320K à 360K), impliquant ainsi que cet intervalle pourrait renfermer la température de fusion de polystyrène dopé . Si en résumé, d'après les résultats obtenus on peut constater que la permittivité de polystyrène dopé par les liquides ioniques va augmenter avec la température jusqu'à la température de fusion, puis aux températures supérieures à la température de fusion, pour lesquelles le polystyrène sera dans un état physique liquide, la permittivité va diminuer.

Références bibliographiques

- [1]. Ionic Liquids in Synthesis; Wasserscheid, P.; Welton, T., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, (2003).
- [2]. Ionic Liquids: Industrial Application to Green Chemistry; Rogers, R.; Seddon, K., Eds.; ACS Symposium Series 818; American Chemical Society: Washington, DC, (2002).
- [3]. Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects; Rogers, R.; Seddon, K., Eds.; ACS Symposium Series 856; American Chemical Society: Washington, DC, (2003).
- [4]. J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling, et D. L. Sidebottom, « Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids », *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, no 4, p. 046501, (2009).
- [5]. C. R. Mariappan et G. Govindaraj, « Conductivity and ion dynamic studies in the $\text{Na}_4\text{Ti}_x\text{Ti}_{1-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) NASICON material », *Solid state ionics*, vol. 176, no 13-14, p. 1311–1318, (2005).
- [6]. J. R. Dygas, « Dielectric function of ionic conductors studied by impedance spectroscopy », *Solid State Ionics*, vol. 176, no 25-28, p. 2065–2078, (2005).
- [7]. A. Z. Noah, M. A. El Semaary, A. M. Youssef, et M. A. El-Safty, « Enhancement of yield point at high pressure high temperature wells by using polymer nanocomposites based on ZnO & CaCO₃ nanoparticles », *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 26, no 1, p. 33–40, (2017).
- [8]. F.-q. Tian, Q.-q. Lei, and X. Wang, “Effect of deep trapping states on space charge suppression in polyethylene/ZnO nanocomposite,” *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 14, article 142903, (2011).
- [9] M. Heckenroth, E. Kluser, A. Neels, et M. Albrecht, « Palladation of diimidazolium salts at the C4 position: access to remarkably electron-rich palladium (II) centers », *Dalton Transactions*, 44 (2008) 6242–6249.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

D'après les mesures diélectriques, en fonction de la fréquence, on a attribué les phénomènes de relaxation aux effets d'interface, ce qui implique que les molécules constituant nos échantillons ont des structures non-symétriques et elles possèdent des moments dipolaires permanents. D'une façon générale, le comportement de la permittivité pour l'échantillon de PS [Cl⁻] montre la même variation que celle du PS [COO⁻]. Parallèlement, la réponse diélectrique en fonction de la fréquence des deux échantillons est peu similaire. La diminution de la conductivité vers les basses fréquences mène à une polarisation d'électrode plutôt qu'une polarisation de MWS. Ce qui pourrait être à l'origine de l'augmentation de (ϵ') à haute température.

Pour la dépendance en température dans les mesures diélectriques, les échantillons se comporte, aux hautes températures, comme un bon conducteur et pour les températures basses il se comporte comme un semiconducteur. Ce qui nous rappelle les comportements des semiconducteurs intrinsèques.

الملخص :

في هذه الأطروحة قمنا بدراسة الخصائص العازلة للبوليميرين المنشط بواسطة سائلين أيونيين ([ETOHMIM⁺][Cl⁻] و [ETOHMIM⁺][COO⁻]) والتي تسمح لانيون الملح بزيادة المرونة والحركة إلى عينات PS [Cl⁻] و PS [COO⁻]. سمحت لنا النتائج المختلفة التي تم الحصول عليها بقياس سماحية العزل الكهربائي ϵ_r والتوصيل وعامل الفقد $\text{tg}\delta$ بدلالة التردد ودرجة الحرارة. النتائج التي تم الحصول عليها مرضية حيث تم تحسين خصائص العزل الكهربائي. تبعيات درجة الحرارة تتصرف فقط مع العينات كموصل جيد في درجات الحرارة العالية وفي درجات الحرارة المنخفضة تتصرف مثل أشباه الموصلات.

Résumé :

Dans cette mémoire, nous étudions les propriétés diélectriques du polystyrène dope par deux liquides ioniques ([ETOHMIM⁺] [Cl⁻] et [ETOHMIM⁺] [COO⁻]) qui permettent à l'anion sel d'augmenter la flexibilité et la mobilité des échantillons PS [Cl⁻] et PS [COO⁻]. Les différents résultats obtenus nous ont permis de mesurer la permittivité diélectrique ϵ_r , la conductivité et le facteur de perte $\text{tg}\delta$ en fonction de la fréquence et de la température. Les résultats obtenus sont satisfaisants car les propriétés diélectriques sont améliorées. Les dépendances en fonction de la température ne comportent que les échantillons comme un bon conducteur aux hautes températures et pour les températures basses il se comporte comme un semi-conducteur.

Abstract:

In this thesis, we study the dielectric properties of polystyrene doped with two ionic liquids ([ETOHMIM⁺] [Cl⁻] and [ETOHMIM⁺] [COO⁻]) which allow the salt anion to increase flexibility and mobility to the samples of PS [Cl⁻] and PS [COO⁻]. The various results obtained allowed us to measure the dielectric permittivity ϵ_r , the conductivity and the loss factor $\text{tg}\delta$ as a function of the frequency and the temperature. The results obtained are satisfactory because the dielectric properties are improved. The temperature dependencies only behave the samples as a good conductor at high temperatures and for low temperatures it behaves like a semiconductor.