

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



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté par :
Melle BEHIH AFAF

Master II

Filière : physique
Spécialité: Physique des Matériaux

Sujet :

*Etude des propriétés diélectriques et vibrationnelles des
poly (liquides ioniques)*

Soutenu publiquement le dimanche 24/06/2018 à 10h00.

Devant le jury composé de :

Président :

M. DEBDAB Mansour

MCA

Université

IBN KHALDOUN de Tiaret

Directeur de mémoire :

M. BELARBI EI-Habib

Professeur

Université

IBN KHALDOUN de Tiaret **Examineurs :**

M. CHAKER Yacine

MCB

ANNEE UNIVERSITAIRE 2017/20018

Merci avant tout au bon dieu ALLAH, le clément, le miséricordieux, le plus puissant....

Au terme de notre travail qui a été réalisé à l'université Ibn Khaldoun Tiaret, je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de mémoire, Le professeur H. BELARBI qui a bien voulu accepter de diriger ce travail avec ses précieux conseils, ses encouragements et qui avait manifesté un intérêt particulier pour le mener à terme.

Je tiens à remercier M. DEBDAB Mansour Chef d'équipe au laboratoire de synthèse et catalyse et MCA au département de chimie de la faculté des sciences de la matière pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Je lui adresse mes plus vifs remerciements pour être toujours disponible pour répondre aux besoins des étudiants.

Je remercie vivement M. CHAKER Yacine MCB enseignant chercheur au Centre Universitaire de Tissemsilt M. MOUMENE Taqiyeddine enseignant chercheur de l'université Ibn Khaldoun qui a bien voulu juger ce travail.

Je voudrais adresser mes remerciements à mes parents, à toute ma famille, à mes amis et à tous ceux qui me sont chers, pour m'avoir toujours encouragé et s'être inquiétés du bon déroulement de mes études.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Ma mère et mon père pour sa tendresse et son
encouragement pendant toute ma vie.

Mon frère et mes chères sœurs.

A mes amis (FATIHA, IKRAME, SOUAD,
RADHWANE).

A toute ma famille.

A Tous ceux qui me sont chers.

Sommaire

Abréviations et symboles utilisés	
Liste des figures	
Introduction général.....	10

Chapitre I : généralités sur les liquides ioniques et les poly (liquides ioniques)

I.1.Définition de liquide ionique.....	12
I.2. Historique de liquide ionique	12
I.3. Structure des liquides ioniques	14
I.4. Propriétés physico-chimique des liquides ioniques.....	15
I. 4.1.le point de fusion	15
I.4.2. Densité	16
I.4.3.laviscosité	16
I.4.4.La stabilité thermique	17
I.5.Domaine liquide et surfusion	17
I.6.Propriétés de certains liquides ioniques principaux	18
I.7.Liquides ioniques polymérisés	18
I.6.1 .Synthèse et structure de PLIS cationiques.....	19
I.6.2. Synthèse et structure de PILs anioniques	20
I.7. Préparation de nouveaux polymères électrolytes	21
I.8. Stratégies de synthèse de PLIs à base d'imidazolium.....	22
I.9.Polymérisation radicalaire libre	23
I.10.Les applications potentielles desPLIS	25
I.11.PLIS comme dispersants et stabilisants.....	26
I.13. Conclusion	27
Références bibliographiques.....	28

Chapitre II : Comportements vibrationnels des PLIS

II.A. Spectroscopie IR	35
II.A.1.Définition de spectroscopie IR	35
II.A.2.Principe	35
II. A.3.Méthode d'analyse	36
II. A.3.1. L'Infrarouge permet une analyse.....	36

II. A.3.2. Préparation de l'échantillon	37
II.A.4. Vibration moléculaire.....	38
II.A.5.Modes de vibration	38
II.A.5.1. les vibrations de valence ou d'élongation.....	38
II.A.5.1.les vibrations de déformation angulaire.....	38
II.B. RAMAN	39
II.B.1.Définition de spectroscopie Raman.....	39
II.B.2. Principe de spectroscopie Raman.....	39
II.B.3.Modes de vibration (phonon).....	41
II.B.4. Généralités technologiques.....	42
II.B.5. Les informations accessibles par spectroscopie Raman.....	43
II.B.6. Le spectroscope Raman à transformée de Fourier.....	43
II. Conclusion	45
Références bibliographiques.....	46

Chapitre III : comportements diélectriques des PLIS

III .1 . Phénomènes physiques dans les milieux diélectriques	47
III .2. Matériau diélectrique	47
III .3. Caractérisation diélectrique des matériaux.....	48
III .3.1. Polarisation diélectrique.....	48
III .3.2. Polarisation électronique.....	49
III .3.3. Polarisation ionique	49
III .3.4. Polarisation dipolaire	49
III .3.5. Polarisation interfaciale (Maxwell-Wagner).....	49
III .3.6 . Conduction	50
III .4.Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques.....	51
III .4.1.La permittivité relative.....	52
III .4.2.La constante diélectrique et les pertes diélectriques	52
III .4.3. La conductivité électrique	54
III .5.Distribution des temps de relaxation	55
III .5.1.1. Modèle de Cole-Cole	55
III .5.1.2. Relation de Davidson-Cole	55
III .5.1.3. Relation de Havriliak-Negami	56
III .5.2 Comportement d'Arrhenius	56
III .6. Principe	56

III .7.Conclusion	57
Références bibliographiques.....	58

Chapitre IV : élaboration des liquides ioniques et poly (liquides ioniques)

IV .introduction.....	60
IV. A. Techniques expérimentales.....	60
IV.1. Préparation d'échantillon de $([V(CH_2)IM^{2+}])(2I^-)$	60
IV.2.1. Appareil FTIR	60
IV.2.2.Dispositifs expérimentaux	61
IV.3.1. Principe de la mesure par spectroscopie diélectrique	61
IV.3.2.Dispositifs expérimentaux	62
IV.B. Résultats et discussions.....	63
IV.1.Etude d'un échantillon $([V(CH_2)IM^{2+}])(2I^-)$ dans la région $600-4000\text{ cm}^{-1}$	
IV.1.1.Etude dans la région spectral $600-1400\text{ cm}^{-1}$	63
IV.1.2.Etude dans la région spectral $1400-1800\text{ cm}^{-1}$	64
IV.1.3.Etude dans la région spectral $2400-3600\text{cm}^{-1}$	65
IV.2.Etude d'un échantillon poly $([V(CH_2)IM^{2+}])(2I^-)$ dans la région $600-4000\text{ cm}^{-1}$	66
IV.2.1.Etude dans la région spectral $50-500\text{ cm}^{-1}$	67
IV.2.2.Etude dans la région spectral $500-1200\text{cm}^{-1}$	67
IV.2.3.Etude dans la région spectral $1400-1800\text{cm}^{-1}$	68
IV.2.4.Etude dans la région spectral $2400-3600\text{cm}^{-1}$	69
IV.1. Variation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction	70
IV.2. Etude d'un échantillon $([V(CH_2)IM^{2+}])(2I^-)$	70
IV.2.1.L'évolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction la température à différents fréquences	70
IV.2.2. L'évolution de la partie réelle de la conductivité en fonction la température à différents fréquences	71
IV.3. Etude d'un échantillon de poly $([V(CH_2)IM^{2+}])(2I^-)$	72
IV.3.1.L'évolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction la température à différents fréquences	72

IV.3.2. L'évolution de partie réelle de la conductivité en fonction la température à différents fréquences	73
IV.4.Détermine l'énergie d'activation	74
IV.4.1. L'évolution de la conductivité en fonction la température à différents fréquences	74
IV.5. Conclusion	77
Références bibliographiques.....	78
Conclusion général	79

LIS: Liquides ioniques .

RTILS: Room temperature ionic liquids.

PLIS : Poly (liquides ioniques).

ILMS : Monomère de liquide ionique.

PEO : Oxyde de polyéthylène.

AIBN : Azobisisobutyronitrile.

[Vylm⁺][BF⁴⁻] : Tetrafluoroborate 3-vinylimidazolium.

°C : Degré Celsius.

λ : Longueur d'onde.

IR : Infrarouge.

ATR : Réflexion totale atténuée.

C₀ : Capacité dans le vide.

ϵ_0 : Permittivité dans le vide.

ϵ_r : Permittivité relative.

ϵ : Permittivité absolue.

C : Capacité.

$\tan\delta$: Angle de perte.

I_c : Courant de condensateur.

K_B=8,62.10⁻⁵ (eV)

Figure(I.1):représentatif des cations des liquides ioniques.

Figure(I.2):Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques.

Figure(I.3): Structure des liquides ioniques à motif 1-alkyl-3 méthylimidazolium .

Figure(I.4):Représentation du liquide ionique 1-hexyl 3méthylimidazolium hexafluorophosphate. Les zones en rouge représentent les zones chargées (cation imidazolium et anion PF_6^-) et celle en vert la chaîne latérale hexyl apolaire.

Figure(I.5.1): Monomère de liquide ionique (a) et polymère de liquide ionique (b).

Figure(I.5.2): Classification générale des poly (liquides ioniques) (PLIS).

Figure (I.6 .1.a) : Structures générales des cations utilisés dans la formation de PILs cationiques.

Figure(I.6.2.b) : Structures chimiques des PILs anioniques.

Figure(I.7) : Représentation des électrolytes polymères connus ainsi que ceux visés par H.Ohno[37] .

Figure(I.8) : Stratégies de synthèse de PLIS à base d'imidazolium.

Figure(I.9) : Les structures chimiques des PILs cationiques synthétisés par polymérisation en chaîne [60-61].

Figure(II.A.2):Le spectre électromagnétique(ATR).

Figure(II.A.3.1) : Schéma illustrant la loi de Beer Lambert [02 ,03].

Figure(II.A.5) : types des vibrations moléculaires.

Figure(II.B.2.a): Diagramme de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.

Figure(II.B.2.b):principe d'un spectromètre Raman.

Figure III .3.1 : Représentation schématique de la polarisation diélectrique [04].

Figure III .3.2 : Les différents types de polarisation [07].

Figure III .3.6 : Mécanisme de générations des charges dans un isolant entre électrodes sous l'effet d'un champ électrique [10].

Figure III .4.2 : Évolution de la permittivité réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' en fonction de la fréquence [11].

Figure III .4.3: Diagramme de Fresnel.

Figure (IV.1): Le principe de fonctionnement d'un appareil FTIR.

Figure (IV.2): Montage de l'échantillon entre les électrodes.

Figure (IV.3): Régulateur thermique relié avec l'impédance mètre GWINSTEK, LCR-821.

Figure (IV.4): le spectre FTIR de $([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-))$ dans le domaine spectral $600-4000cm^{-1}$.

Figure (IV.4.1): le spectre FTIR de $([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-))$ dans le domaine spectral $600-1400cm^{-1}$.

Figure (IV.4.2): le spectre FTIR de $([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-))$ dans le domaine spectral $1400-1800cm^{-1}$.

Figure (IV.4.3): le spectre FTIR de $([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-))$ dans le domaine spectral $2400-3600cm^{-1}$.

Figure (IV.5): le spectre FTIR de poly $(([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-)))$ dans le domaine spectral $600-4000cm^{-1}$.

Figure (IV.5.1): le spectre FTIR de poly $(([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-)))$ dans le domaine spectral $100-500cm^{-1}$.

Figure (IV.5.2): le spectre FTIR de poly $(([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-)))$ dans le domaine spectral $500-1200cm^{-1}$.

Figure (IV.5.3): le spectre FTIR de poly $(([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-)))$ dans le domaine spectral $1400-1800cm^{-1}$.

Figure (IV.5.4): le spectre FTIR de poly $(([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-)))$ dans le domaine spectral $2400-3600cm^{-1}$.

Figure (IV.6.1): variation de permittivité (ϵ') en fonction de la température de $([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-))$ à différent fréquence.

Figure (IV.6.2): variation de permittivité (ϵ'') en fonction de la température de $([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-))$ à différent fréquence.

Figure (IV.7): variation de $\text{Log}(\sigma')$ en fonction de la température de $([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-))$ à différent fréquence.

Figure (IV.8.1): variation de permittivité (ϵ') en fonction de la température de poly $([\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-))$ à différent fréquence.

Figure (IV.8.2): variation de permittivité (ϵ'') en fonction de la température de poly $([\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-))$ à différent fréquence.

Figure (IV.9): variation de $\text{Log}(\sigma')$ en fonction de la température de poly $([\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-))$ à différent fréquence.

Figure (IV.10): variation de $\text{Log}(\sigma)$ en fonction de la température de $([\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-))$ à différent fréquence.

Figure (IV.10): variation de $\text{Log}(\sigma)$ en fonction de la température de poly $([\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-))$ à différent fréquence.

Tableau I.1: Propriétés physiques de quelques liquides ioniques, à température ambiante.

Tableau (I.2): Propriétés du liquide ionique imidazolium [22 ,23].

Tableau (I.3): Propriétés du liquide ionique 1methylimidazolium [22,23]

Tableau IV.1 : tableau des liaisons et mode de vibration de $([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-))$.

Tableau IV.2 : tableau des liaisons et mode de vibration de poly $(([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-)))$.

Tableau IV.3 : l'énergie d'activation de $[V(CH_2)IM^{2+}](2I^-)$ et poly $([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-))$.

I .Introduction général :

Depuis quelques années, les liquides ioniques sont utilisés pour le remplacement des solvants organiques volatils (SOV) dans le cadre du développement durable. Ils constituent donc une nouvelle classe de solvants aux propriétés physico-chimiques remarquables parmi lesquelles leurs très faibles tensions de vapeur, leur grande stabilité thermique, leur non-inflammabilité et leur haut pouvoir solvant. Ces caractéristiques sont modifiables à souhait en faisant varier la structure de l'anion et du cation.

D'autre part, on peut élaborer des polymères par la répartition d'unités de liquide ionique qui donne un poly (liquide ionique). Ce sont des polymères conducteurs ioniques avec un potentiel croissant dans de nombreuses applications telles que les matériaux stimulables, les membranes de séparation de gaz, la catalyse, ou le stockage électrochimique indispensable à la montée en puissance des énergies alternatives. Au cours de ces vingt dernières années, l'intérêt croissant pour les PILs a conduit à des développements significatifs concernant leur diversité structurale ainsi que leur potentiel applicatif sur la base majoritaire de cinq grandes familles de PILs cationiques, i.e. les ammoniums, les imidazoliums, les pyridiniums, les phosphoniums et les pyrrolidiniums.

Dans le cadre de ce travail nous allons étudier les propriétés vibrationnelles et diélectriques des poly (liquides ioniques) à base d'imidazolium.

Dans le premier chapitre nous donnerons un aperçu général sur les liquides ioniques et les poly (liquides ioniques) ainsi que sur leurs applications.

Le deuxième chapitre propose une étude bibliographique sur le comportement vibrationnel des poly (liquides ioniques), nous avons utilisé dans ce cas les spectroscopies FTIR-ATR et Raman. Dans un premier volet, nous expliquerons le principe, les domaines IR et les types des vibrations moléculaires. Dans un second volet, nous discuterons le principe, les informations accessibles et les caractéristiques du Raman.

Le troisième chapitre est consacré à la théorie relative aux propriétés diélectriques des PILS.

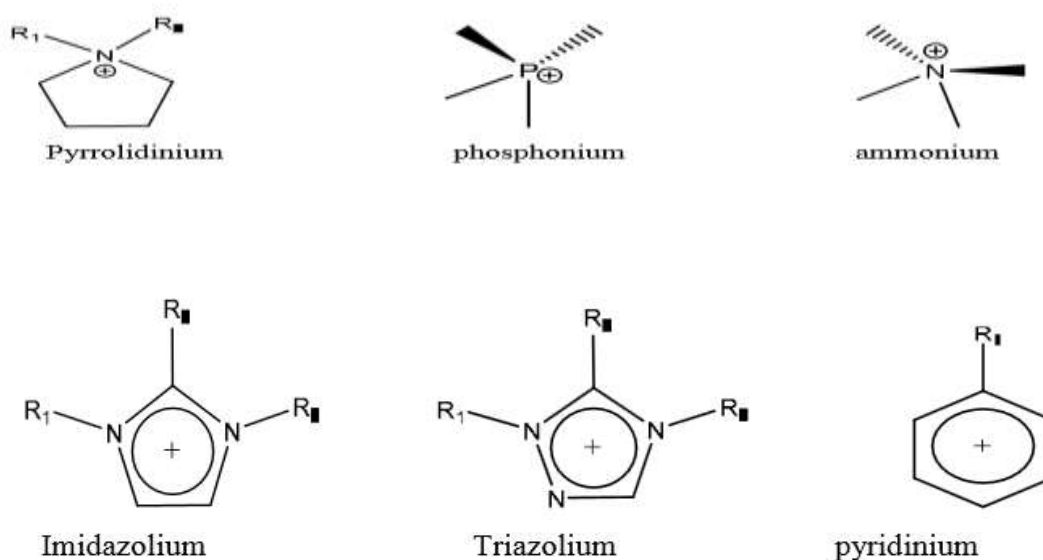
Le quatrième chapitre est réservé aux modes opératoires et aux techniques expérimentales utilisées tout au cours de ce travail. D'autre part, il est rassemble l'ensemble des résultats et discussions relatifs aux expériences réalisées.

A la fin de ce travail, une conclusion générale résume les résultats les plus importants.

I.1.Définition de liquide ionique:

Les liquides ioniques **LIS** sont connus sous différentes appellations, (sels fondus), (sels liquides organiques) ou (LIS à température ambiante), ces différentes appellations sont liées à leurs propriétés différenciant des sels fondus classiques comme le **NaCl**, telles que leurs capacités à jouer le rôle de solvant à température ambiante ou leurs fortes interactions intermoléculaires[01].

Les LIS sont constitués d'un cation souvent organique et un anion organique ou inorganique, généralement les cations sont volumineux et dissymétriques, les plus classiques étant à base de système aromatique comme : Alkylpyrrolidiniums [02],alkylpyridiniums[03 ,04]et l'imidazolium[05] .



Figure(I.1):représentatif des cations des liquides ioniques

Par contre la plupart des anions mis en œuvre sont des anions atomiques inorganiques comme (F^-), (Cl^-), (I^-) et (Br^-).

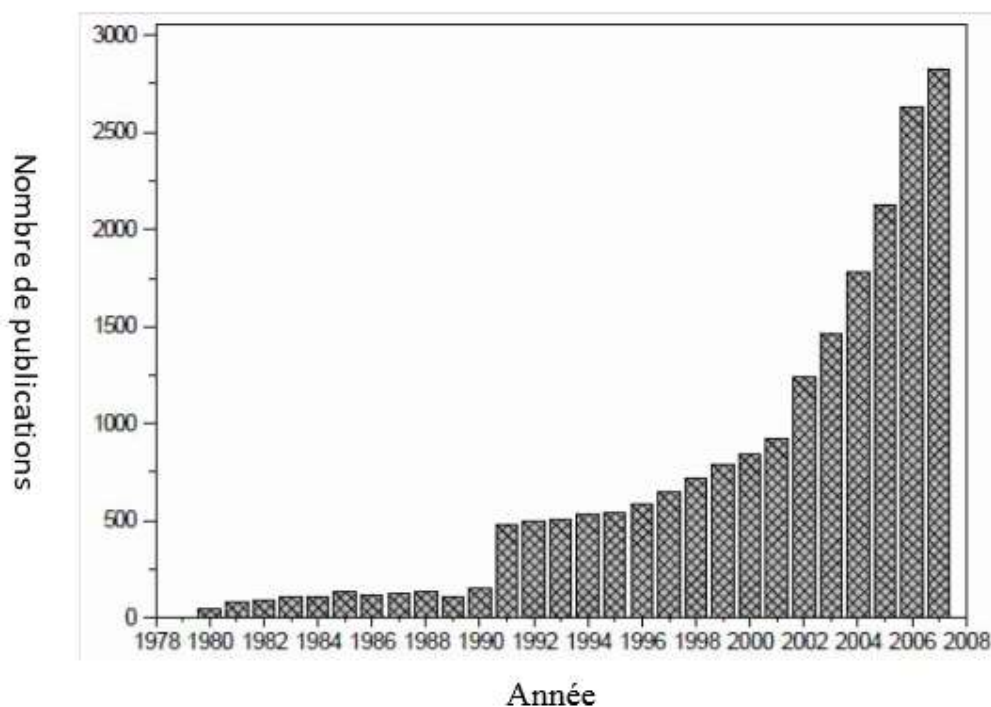
ainsi que des anions moléculaires inorganiques comme: (BF_4^-), (PF_6^-), (SCN^-), (SO_4^{2-}), (NO_3^-) .

on trouve aussi les anions organiques comme: ($CF_3SO_3^-$), ($C_4F_9SO_3^-$), ($CH_3SO_4^-$), ($C_6H_5SO_3^-$) [06,07].

I.2.Historique de liquide ionique :

Le nombre de publications portant sur les liquides ioniques a augmenté de façon quasi

exponentielle **Figure(I.2)** [08]. L'engouement que suscitent ces produits, sortis de l'ombre .depuis les années 70 va plus loin que la simple curiosité scientifique. Ces sels ont la particularité d'être à l'état liquide à température ambiante .de fait, ils constituent une nouvelle classe de solvants dont les propriétés intéressent de plus en plus les industriels.



Figure(I.2):Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques

Le premier liquide ionique a été rapporté il y a presque un siècle par Walden (1914)[09], qui a protoné l'éthylamine avec de l'acide nitrique pour conduire au nitrate d'éthylammonium (EtNH_3^+ , NO_3^-), qui a un point de fusion de 14°C . Un programme sera lancé pour développer ce type de composé 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 [10].

En 1992, des liquides ioniques stables à l'humidité et à l'air, basés sur le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium avec le tétrafluoroborate ou l'hexafluorophosphate comme anions ont été synthétisés par Wilkes et Zaworotko [11].

D'autres liquides ioniques basés sur des anions plus hydrophobes tels que (PF_6^-) trifluorométhanesulfonate : $(\text{CF}_3 \text{SO}_3^-)$, bis(trifluorométhanesulfonyl)amide $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ et tris(trifluorométhanesulfonyl)méthide $[(\text{CF}_3 \text{SO}_2)_3\text{C}^-]$ ont été

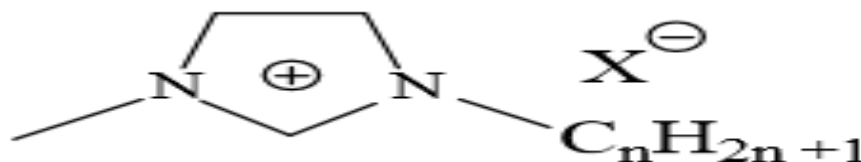
développés [12]. Ces liquides ioniques ont reçu une attention intense, non seulement en raison de leur faible réactivité avec l'eau, mais aussi pour leurs larges fenêtres de stabilité électrochimique.

I.3. Structure des liquides ioniques :

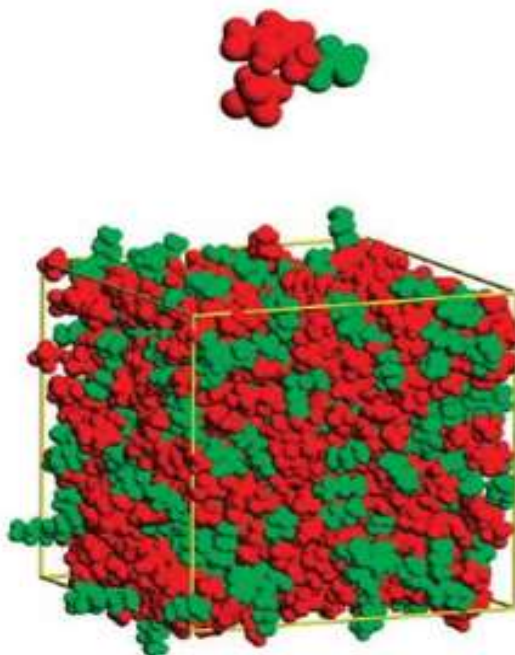
Les liquides ioniques sont des sels organiques liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante, appelée RTIL's («room temperature ionic liquids»). Ces solvants sont formés par l'association de cations organiques et d'anions; avec des variations presque infinies de structures aussi bien au niveau des anions que des cations. Parmi les cations les plus étudiés, on peut citer les ammoniums quaternaires et des composés aromatiques polycycliques tels que les noyaux imidazolium et pyrrolidinium, tandis que les cations alkyropyridinium, alkylphosphonium ou alkylsulfonium sont moins fréquemment rencontrés.

Les contre ions les plus couramment utilisés sont soit des anions inorganiques tels que (BF_4^-) , (PF_6^-) , (SCN^-) , (SO_4^{2-}) , (NO_3^-) , (F^-) , (Cl^-) , (I^-) et (Br^-) , ...etc soit des anions organiques: $(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$, $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-)$, $(\text{CH}_3\text{SO}_4^-)$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-)$ (etc...). Les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) sont très utilisés en chimie organique ou organométallique car ils confèrent une solubilité recherchée aux espèces ioniques qui sont à la base de très nombreux sels liquides.

Les liquides ioniques à base d'imidazolium (**Figure I.3& I.4**) ont de fortes stabilités thermiques ($> 400^\circ\text{C}$) et de faibles points de fusion, qui sont dues principalement à l'inefficacité de l'arrangement résultant du désordre de la position des cations dans leur structure cristalline [13].



Figure(I.3): Structure des liquides ioniques à motif 1-alkyl-3-méthylimidazolium



Figure(I.4):Représentation du liquide ionique 1-hexyl

3méthylimidazoliumhexafluorophosphate. Les zones en rouge représentent les zones chargées (cation imidazolium et anion PF_6^-) et celle en vert la chaîne latérale hexyl apolaire

I.4. Propriétés physico-chimique des liquides ioniques :

I. 4.1.le point de fusion :

La température de fusion est influencée par la répartition des charges sur les ions, la formation éventuelle de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van Der Waals. Il est néanmoins difficile d'établir des corrélations précises entre la structure du liquide ionique.

et le point de fusion dans la mesure où de nombreux points de fusion de liquides ioniques issus de la littérature sont déterminés avec une incertitude importante. Ceci est en partie dû à l'existence d'un phénomène de surfusion, mis en évidence par Ngo et collaborateurs sur de nombreux liquides ioniques contenant le cation imidazolium. Quelques tendances sont néanmoins observées : plus l'asymétrie du cation est importante, plus la valeur du point de fusion diminue.

L'effet de la nature de l'anion sur la température de fusion est plus difficile à expliquer. On note toutefois qu'avec les liquides ioniques de type alkylimidazolium associé aux anions triflates (TFO^-) ou bis (trifluorométhylsulfonyl) imide (NTf_2^-), les

faibles valeurs des points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation des charges sur l'anion et à une faible interaction par liaisons hydrogène [14].

I.4.2. Densité :

La majorité des liquides ioniques ont une densité supérieure à celle de l'eau, généralement comprise entre 1 et 1.6 g.cm⁻³. Dans le cas des liquides ioniques de type alkylimidazolium, la densité diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. L'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazolium provoque également une diminution de la densité. Pour un cation donné, la densité augmente avec l'augmentation de la masse molaire de l'anion [14].

I.4.3. la viscosité :

La viscosité d'un LI augmente avec l'allongement de la chaîne alkyle et ce pour un même anion.

Si les solvants traditionnels ont des viscosités autour de 1cP, les LI présentent des valeurs allant de 20 à plus de 600 cP. Il a été constaté que, tout comme pour les températures de fusion, la viscosité des LI est fortement dépendante de la nature des deux ions. Les viscosités élevées sont attribuées à la petite taille de l'anion, pour lequel les interactions électrostatiques et les liaisons d'hydrogène sont plus fortes [15, 16]. En plus, la symétrie de l'anion inorganique a été considérée comme un paramètre additionnel. la viscosité diminue dans l'ordre suivante :

$(Cl^-) > (PF_6^-) > (BF_4^-) > [TFSI]^-$ pour les anions et pyrroldinium > imidazolium pour les cations [17]. D'autre part, l'augmentation des interactions de Van Der Waals entraîne la diminution des interactions Coulombiennes provoquant ainsi la diminution de la fluidité (l'inverse de la viscosité) [18]. Des propriétés physiques pour quelques liquides ioniques, à température ambiante, sont récapitulées dans le **Tableau I.1.**

Tableau I.1: Propriétés physiques de quelques liquides ioniques, à température ambiante

Liquide ionique	Point de fusion (°C)	Densité (g.ml ⁻¹)	Viscosité (cP)	Température de décomposition (°C)
1-Butyl-3-methylimidazolium				
Hexafluorophosphate	10	1,373	450	349
Tetrafluoroborate	-81	1,208	219	403
Trifluoroacetate		1,209	73(20°C)	
Trifluoromethanesulfonate	16	1,290	90(20°C)	
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		1,429	52	
Octylsulfate		1,064	34	
1-Ethyl-3-methylimidazolium				
Trifluoroacetate	-14	1,285	35(20°C)	
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	-39	1,470	37	
Trifluoromethanesulfonate	-9	1,390	45(20°C)	
Trifluoroacetate	-14	1,285	35(20°C)	
Tetrafluoroborate	6	1,248 (20°C)	67(20°C)	
Ethylsulfate		1,238	98	
1-Hexyl-3-methylimidazolium				
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		1,377	71	
Hexafluorophosphate	-61	1,304	585	376

I.4.4.La stabilité thermique :

Les liquides ioniques sont liquides sur un large domaine de température, qui peut s'étendre sur près de 400°C, tandis que les solvants moléculaires classiques présentent une plage comparativement réduite (eau : de 0 à 100°C; dichlorométhane de -95°C à 40°C). La limite inférieure de ce domaine est caractérisée par la transition solide-liquide. La température associée à cette transition est souvent mesurée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) et il est important de noter que tous les liquides ioniques ne cristallisent pas et ne présentent qu'une phase vitreuse. Un grand nombre de ces sels, ayant un anion faiblement nucléophile, montre une stabilité thermique exceptionnelle permettant leur utilisation pour des applications à des températures supérieures à 250 °C et dans certains cas supérieures à 400 °C dans l'air ou dans une atmosphère inerte [19]. Pour des températures supérieures à 400 °C, par analyse calorimétrique différentielle, une tension de vapeur significative ou une décomposition thermique est observée. La nature des anions a une influence significative sur la stabilité thermique des liquides ioniques. Il apparaît que la température de décomposition diminue (PF₆-> NTf₂-≈BF₄-> ions halogénure) [20] quand le caractère hygroscopique de l'anion augmente.

I.5.Domaine liquide et surfusion :

Ils sont liquides sur une large gamme de températures; l'écart entre le point de fusion et le point d'ébullition du liquide ionique est en général très grand ce qui fait d'eux des composés non-volatils ou possédant une pression de vapeur saturante très faible. Ils auront ainsi un impact moindre que les solvants organiques volatils sur l'environnement mais aussi sur la santé des utilisateurs puisque, en théorie, ces derniers ne pourront pas en respirer les vapeurs. De plus puisqu'ils sont stables thermiquement et chimiquement, les risques d'explosion et/ou d'incendie sont faibles [21].

I.6. Propriétés de certains liquides ioniques principaux :

I.6.1. Imidazolium :

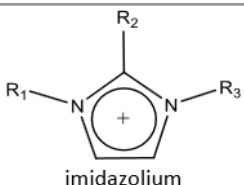
structure	formule	densité	Point d'ébullition	Masse molaire
	C ₃ H ₄ N ₂	1,23 g/cm ³	492,8 °F (256 °C)	68,077 g/mol

Tableau (I.2): Propriétés du liquide ionique imidazolium [22 ,23]

I.6.2.1 methyl imidazolium :

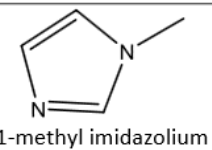
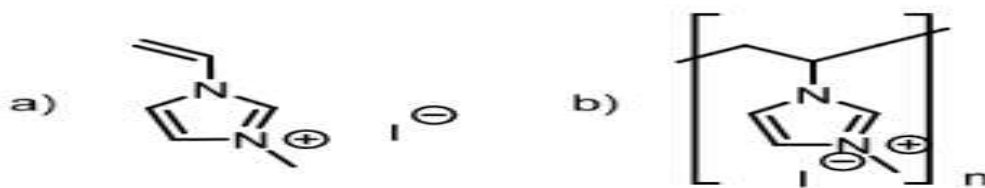
structure	formule	densité	Point d'ébullition	Masse molaire
	C ₄ H ₆ N ₂	1.03 g/ cm ³	388,4 °F (198 °C)	82,1 g/mol

Tableau (I.3): Propriétés du liquide ionique 1methylimidazolium [22,23]

I.7. Liquides ioniques polymérisés :

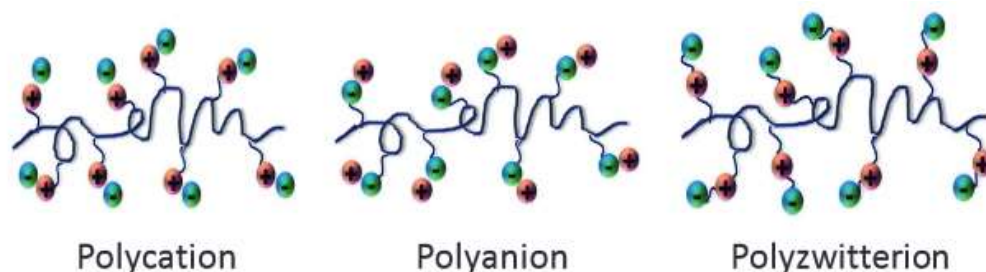
Les liquides ioniques polymérisés (PLIS, poly (ionic liquids)), aussi connus sous le nom de poly (liquides ioniques), sont une classe polymères contenant des ions d'LIS comme unité de répétition, nommés monomère. Dans le cas illustré ci-dessous, le monomère est un LI [24], l'iodure de 3-methyl-1-vinyl-1H-imidazolium (**Figure(I.5.a)**) est liquide en dessous de 100°C [25] et peut être utilisé comme monomère pour la synthèse d'un PLI (**Figure(I.5.b)**).



Figure(I.5.1): Monomère de liquide ionique (a) et polymère de liquide ionique (b)

Les PLIS peuvent être préparés de plusieurs façons différentes. Ces voies synthétiques sont séparées d'abord en deux grandes catégories : la modification chimique d'un polymère existant et la polymérisation directe d'un monomère de liquide ionique [26]. Par la suite, ces catégories sont également subdivisées en plusieurs classes, tout dépendamment de la méthode de polymérisation empruntée.

Les PLIS les plus couramment étudiés sont constitués d'un squelette polycationique associé à un contre-anion. Inversement, les PLIS à squelette polyanionique associés à un contre-cation sont beaucoup moins répandus du fait de leur synthèse plus compliquée. Notons qu'il existe aussi des PILs zwitterioniques, les cations et les anions sont tous les deux attachés de manière covalente à la chaîne principale, dont la conductivité ionique est moindre du fait de la mobilité réduite des porteurs de charge.



Figure(I.5.2): Classification générale des poly (liquides ioniques) (PLIS).

I.7.1 .Synthèse et structure de PLIS cationiques:

Les exemples les plus courants de PLIS cationiques sont généralement basés sur des cations de type mono-, di-, tri- ou tétra-alkyl d'ammonium, de pyridinium, d'imidazolium, de pyrrolidinium ou de phosphonium (**Figure(I.6.1.a)**). Les cationiques à base de cations di-PLIS ou tri-alkyl de piperidinium,[27] de guanidinium,[28]de thiazolium,[29] ou de 1,2,4-triazolium,[30]s'avèrent plus récents ou moins étudiés parmi la littérature abondante concernant les PLIS.

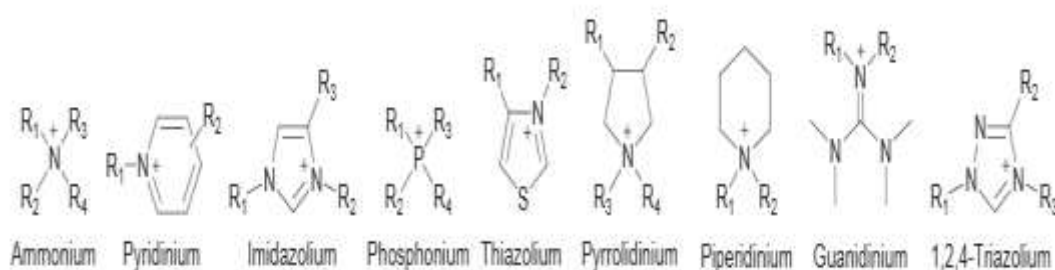


Figure (I.6.1.a) : Structures générales des cations utilisés dans la formation de PILs cationiques.

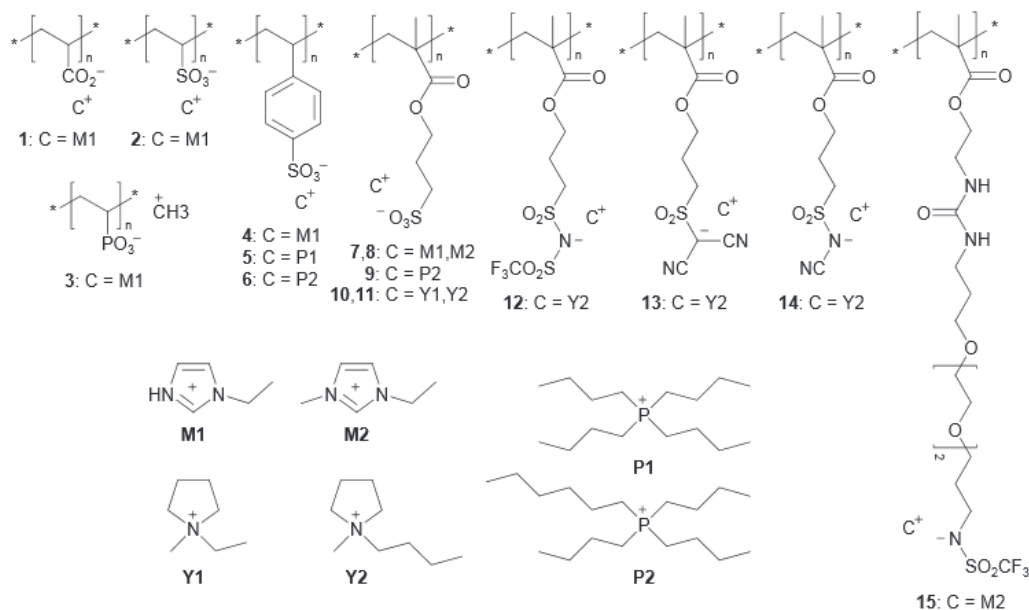
Les PILs cationiques peuvent être élaborés selon trois voies principales de synthèse. La polymérisation directe d'ILMs dont la variété a été largement développée en dérivant des monomères courants (acrylates, méthacrylates, styréniques, hétérocycles N-vinyls) avec par exemple des groupements imidazolium est la méthode la plus courante. On notera que la purification compliquée des ILMs les rend inappropriés pour les polymérisations anioniques ou cationiques qui sont très sensibles aux impuretés, la polymérisation radicalaire étant alors mieux adaptée.

La deuxième voie de synthèse est basée sur une modification chimique post-polymérisation qui consiste tout d'abord à obtenir un (co)polymère neutre, puis à le modifier avec des espèces chargées par le biais de réactions de N-alkylation ou de légation avec des ILs Fonctionnels [30].

I.7.2. Synthèse et structure de PILs anioniques :

Alors que comme vu précédemment, les PILs cationiques sont extrêmement courants, les PILs anioniques s'avèrent largement moins étudiés en raison de la difficulté des synthèses multi-étapes pour l'obtention d'ILMs anioniques. Ceci explique donc la variété structurale plus limitée de ce type de polymères conducteurs ioniques solides

Figure(I.6.1.b).



Figure(I.6.2.b) : Structures chimiques des PILs anioniques.

Les PILs anioniques peuvent présenter un groupement carboxylate, phosphonate ou sulfonate ou encore quand ils sont à base méthacrylate un anion asymétrique et hautement délocalisé tel que le bis(trifluorométhylsulfonyle)imide ou les répliques de tricyanométhanide et dicyanamide. Les contre-cations utilisés sont typiquement des imidazoliums, pyrrolidinium ou phosponium.

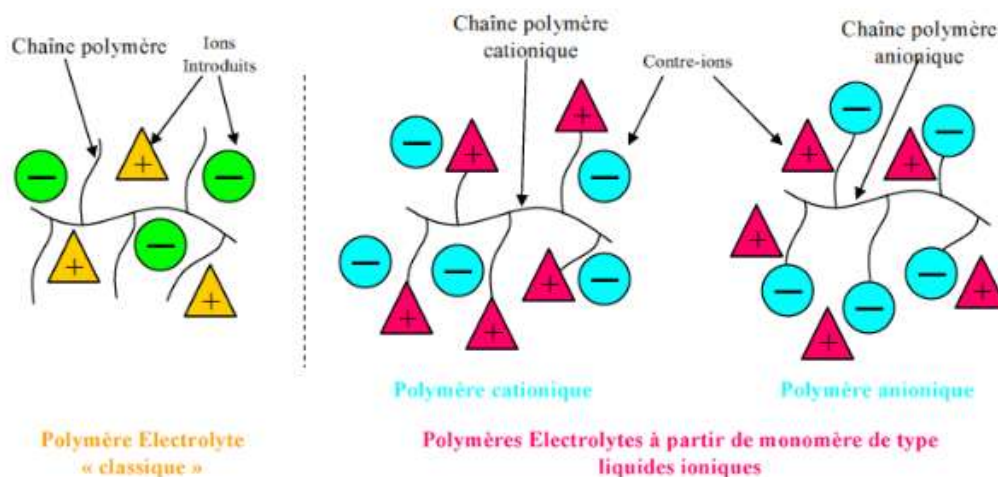
I.8. Préparation de nouveaux polymères électrolytes :

Une nouvelle application des liquides ioniques est la synthèse de polymères électrolytes qui ont une conductivité ionique élevée. Depuis le début des années 1980, les polymères électrolytes ont toujours constitué un domaine de recherche très actif et trouvent des applications allant des batteries au lithium rechargeables aux écrans électro-chromés flexibles et aux vitrages intelligents [31]. Généralement, Lis sont constitués de polymères de type Oxyde de Polyéthylène (PEO) dans lesquels sont dilués des sels alcalins menant à des solutions conductrices. Mais leur conductivité reste assez faible à température ambiante, c'est pourquoi les chercheurs essaient de trouver des moyens pour son amélioration. Lis procèdent généralement à des dopages de la structure polymère à l'aide de composés tels que des ions NTf_2^- [32,33] ou grâce à des sels plastifiants comme LiClO_4 , NaCF_3SO_3 et LiCF_3O_3 [34,35].

Récemment des polymères ont également été dope avec des liquides ioniques de type imidazolium et pyridinium [36]: la conductivité de ces composés est située aux alentours de $1\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. L'équipe de H. Ohno [37] a préféré synthétiser des polymères

porteurs de fonction ionique plutôt que d'utiliser le liquide ionique comme dopant

Figure(I.7).



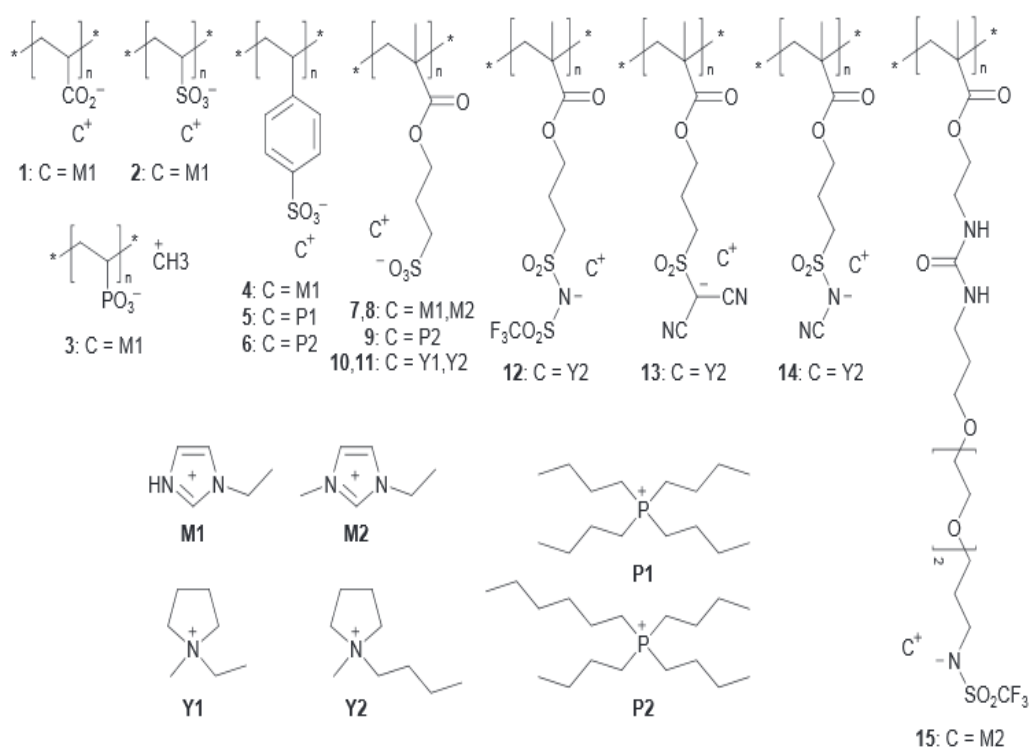
Figure(I.7) : Représentation des électrolytes polymères connus ainsi que ceux visés par H.Ohno[37]

Les polymères ioniques sont obtenus grâce à une polymérisation radicalaire en solution: l'AIBN (AzobisIso Butyro Nitrile) est employé comme initiateur radicalaire de polymérisation dans l'éthanol [38,39]. Les quantités d'initiateur utilisées changent en fonction du monomère à polymériser : pour le composé [Vylm⁺] [BF₄⁻], 5% mol sont introduits dans le réacteur alors que pour les autres composés seul 1%mol suffit.

I.9. Stratégies de synthèse de PLIs à base d'imidazolium :

La synthèse des PLIs est principalement obtenue par polymérisation de croissance de la chaîne directe de monomères LIs, ou par modification post-chimique des polymères préformés **Figure(I.8)**. Sur la base imidazolium, le PLI peut également être obtenu par polymérisation par étapes, Ces deux stratégies de synthèse peuvent être mises en œuvre par des techniques de polymérisation différentes, contrôlées (la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation) (RAFT)[40,41], La polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) [42,43], de la polymérisation radicalaire à médiation par le cobalt (PARM) [44], la polymérisation nitroxydes (NMP) [45] ou la polymérisation par ouverture de cycle métathèse (ROMP))[46]. La modification post-polymérisation est généralement réalisée par quaternisation entre le N-alcoylimidazole bloc de construction et le polymère portant un substituant d'alkyle d'halogénure, par exemple le poly(4-

chlorure de vinylbenzyle) **Figure(I.8)** .La détermination par des méthodes directes des deux masses PLI molaires de type imidazolium et dispersée en général, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ou assistée Par matrice de désorption avec laser, la spectrométrie de masse (MALDITOF), est le plus souvent peu concluante. Cela est dû à des interactions de ces polyélectrolytes avec des colonnes de la SEC. Très Récemment, cependant, Matyjaszewski et al .ont proposé une méthode «universelle» pour analyser les PLIs à base d'imidazolium avec contre-anions TFSI, en employant THF comme éluant en présence de LiTFSI (à savoir, le même anion) [47].



Figure(I.8) : Stratégies de synthèse de PLIS à base d'imidazolium

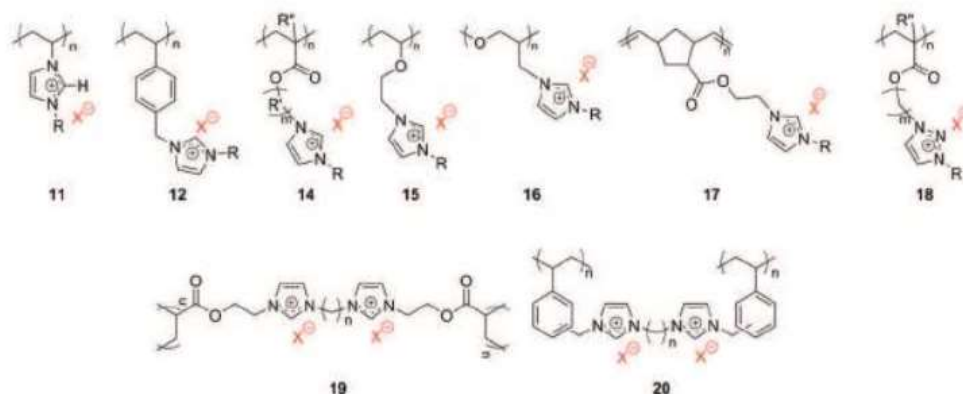
La méthode nécessite **Figure(I.8)** le plus souvent la synthèse et la purification de LI comme un monomère avant sa polymérisation. Sa modification post-chimique **Figure(I.8)** peut parfois faciliter le contrôle du poids moléculaire du précurseur de polymère, ou la synthèse de copolymères statistiques. Une limitation, cependant, est la réaction d'échange d'anions qui peuvent être incomplètes. [48,49]

I.10.Polymérisation radicalaire libre :

De nombreux exemples de synthèse de PLIs par polymérisation radicalaire (PRL) ont été rapportés (11, 12, 14, 18, **Figure(I.9)**). [50,51] La PRL peut être facilement

mise en œuvre à l'aide de radicalaire classique (par exemple AIBN ou azoinitiators). En plus des polymères linéaires, les réseaux réticulés PLI (52,53) ont également été obtenus par le PAF, en utilisant l'acrylate bi-ou trifonctionnel ou des monomères de type LIS-styrénique **Figure(I.9)** [54, 55]. PLI Linéaire peut supporter une grande variété de contre-anions tels que les halogénures, le tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, triflate, lenitrate, le bis (trifluorométhane) sulfonyl imide, alkylsulfonate, dicyanoamide, le tétrachlorure de fer et le perchlorate **Figure(I.9)**. En revanche, la plupart des réseaux de PLI signalés jusqu'ici sont principalement constitués d'halogénure et de bis (trifluorométhane) sulfonyl imide contre-anions.

En général, les monomères LIS avec des halogénures de contre-anions sont d'abord polymérisés, suivis par la métathèse d'anion. On a aussi recours à la PRL pour obtenir des copolymères constitués à la fois des unités de monomères LIS et non ioniques. [56,57] Cette stratégie de synthèse permet de diluer la densité de charge, et/ou augmenter la distance entre les unités de monomères LIS sur le squelette du polymère. Par exemple, un copolymère statistique d'hexyle (HMA) et le monomère LIS de méthacryloyle à base d'imidazolium, le 1-[2-méthacryloyloxy) éthyl] -3-butylimidazolium tétrafluoroborate, était synthétisé par copolymérisation radicalaire. [58] Une quantité importante de monomères non ioniques a permis l'augmentation de la conductivité ionique sur un ordre de grandeur. En effet, la présence de motifs HMA a diminué la température de transition vitreuse du copolymère et a donc augmenté la mobilité ionique. De toute manière, les (Co) polymères obtenus par PRL sont des composés polydispersés qui ne sont pas encore un problème pour des applications telles que la séparation des gaz par l'intermédiaire d'une synthèse de matériaux poreux [59].



Figure(I.9) : Les structures chimiques des PILs cationiques synthétisés par polymérisation en chaîne [60,61]

I.11 .Les applications potentielles des PLIS :

L'intérêt pour les PLIs comme électrolytes polymères à l'état solide est liée à leur forte conductivité ionique combinée à leur stabilité mécanique, la sécurité et le traitement simple [62, 63, 64, 65,66]. De toute évidence, les conductivités ioniques des PLIs sont le plus souvent inférieures à celles de leur Lis homologues. Généralement plus de deux ou trois ordres de grandeur [63], de conductivités ioniques PLIs sont dans la gamme de 10^{-3} à 10^{-6} S.cm⁻¹ ou moins. Cependant, il est important de noter quelques points essentiels pour comparer les PLIs comme matériaux conducteurs solides. La stratégie de synthèse, la purification, la préparation des échantillons et différentes manière de mesure significative. Par exemple, la conductivité ionique de poly (N-vinyl-3-éthylimidazolium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide) a été déterminée par trois différentes équipes de recherche. Le groupe de Ohno arapporté une valeur de $6,3 \times 10^{-7}$ S.cm⁻¹ à 25°C, [67] tandis que Mecerreyes et al. Indiquent une valeur de 5.10^{-5} S.cm⁻¹ à 30 °C ,et Vygodkii a mesuré une conductivité de $2,5 \times 10^{-11}$ S.cm⁻¹ à 25 °C [68]. Tous les composés PLIs n'ont pas été effectivement purifiés par la même façon et la présence de monomères résiduels et / ou des sels exogènes peuvent fortement influencer la mesure .L'échange d'anions du bromure avec TFSI a été réalisé avant ou après polymérisation, et aucune information précise sur les masses molaires polymères n'a été fournie Il est donc difficile de tirer des conclusions claires sur la conductivité ionique de PLIs à une température donnée. Outre le réglage fin de leurs propriétés

mécaniques, des contre-anions appropriés peuvent être sélectionnés pour cibler les applications des PLIs en utilisant leur conduction ionique. À cet égard, le bis(trifluorométhane) sulfonyl-imide (2N (CF₃SO₂), dénommé TFSI) anionique apparaît plus efficace non seulement en raison de sa grande taille diminuant de manière significative la température de transition vitreuse, mais aussi à la forte délocalisation de la charge négative fournissant une nature de coordination faible de l'anion. Les PLIs peuvent être dopés par des LI exogènes, de façon à améliorer la conductivité ionique [69, 70,71].

I.12.PLIS comme dispersants et stabilisants :

Les PLIS à base d'imidazolium ont été appliquées avec succès en tant que dispersants polymères pour la synthèse de polymères semi-conducteur et pour les nanomatériaux dans des solutions aqueuses et organiques. L'échange d'anions du bromure avec TFSI peut être appliqué sur les PLIs, précipite dans l'eau et piège les microparticules conductrices de polymère. Ainsi, les poudres récupérées peuvent être facilement dispersées dans divers solvants organiques, au moyen de la solubilité des PLIs. Le mélange PLIs/ PEDOT (poly (3,4-éthylènedioxythiophène) est actuellement utilisé dans dispositifs électrochimiques. [72].

I.13. Conclusion :

Cette étude bibliographique a souligné les poly (liquides ioniques) cationiques qui sont aujourd'hui les plus étudiés et développés même s'il existe une limitation structurale imposée par la nature chimique des cations existants.

Références bibliographiques

- [01] Traore, Y. (2012). 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).
- [02] MacFarlane, D.R., Forsyth, S.A., Golding, J., & Deacon, G.B. (2002). Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion. *Green Chemistry*, 4(5), 444-448.
- [03] Docherty, K.M., & Kulpa Jr, C.F. (2005). Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chemistry*, 7(4), 185-189.
- [04] Crosthwaite, J.M., Muldoon, M.J., Dixon, J.K., Anderson, J.L., & Brennecke, J.F. (2005). Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37(6), 559-568.
- [05] Fukumoto, K., & Ohno, H. (2006). Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids. *Chemical communications*, (29), 3081-3083.
- [06] J. Kiefer, J. Fries, et A. Leipertz, (2007), Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate», *Applied spectroscopy*, vol. 61, no 12, p. 1306–1311.
- [07] Kwong, W. K., & Moran, N.A. (2015). Evolution of host specialization in gut microbes: the bee gut as a model. *Gut microbes*, 6(3), 214-220.
- [08] L. Shucai, L. Xiaohua, L. Xingmei, Z. Suojiang, Z. Xiangping et Z. Qing, *Ionic liquids physicochemical properties*, First Edition. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands (2009).
- [09] P. Walden, Over the molecular size and electrical conductivity of some melted salts, *Bull. Acad. Imper. Sci.*, 8, (1914), 405-422.
- [10] J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids - from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.*, 4, (2002), 73-80.
- [11] P. Bonhôte, A-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts, *Inorg. Chem.*, 35, (1996), 1168-1178.

- [12] J. Fuller, R. T. Carlin, in *Molten Salts*, ed. P. C. Trulove, H. De Long, G. R. Stafford, S. Deki, PV 98-11, The Electrochem. Soc. Proceedings Series Pennington, NJ, (1998), 227-228.
- [13] B. Guezzen, Thèse de doctorat: Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'exaction liquide – liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II); 2014, Université de Tlemcen, Algérie.
- [14]: A. Messadi, Thèse de doctorat: Coordination du Cu(II) et Ni(II) avec un ligand polydenté azoté et Synthèse de liquides ioniques dérivés de la bétaine : Application à l'extraction liquide-liquide de métaux, 2013, Université de Reims champagne-ardenne, France.
- [15] C. Chiappe, D. Pieraccini, *Ionic liquids : solvent properties and organic reactivity*, *J. Phys. Org. Chem.*, 18, (2005), 275-297.
- [16] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, C. A. M. Afonso, Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids, *Chem. Eur. J.* 8, (2002), 3671 - 3677.
- [17] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green chemistry*, 3, (2001), 156-164.
- [18] C. A. Angell, N. Byrne, J. P. Belieres, *Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids : Physical Chemistry and Applications*, *Accounts of chemical Research*, 40, (2007), 1228-1236.
- [19] Qian Zhou. « Thermophysical Properties of Ionic Liquid” *Chemical Engineering* Raleigh, North Carolina .2009.
- [20] Milen G. Bogdanov. Willi Kantlehner. “Simple Prediction of Some Physical Properties of Ionic Liquids: The Residual Volume Approach” publication. Faculty of Chemistry, University of Sofia, Bulgaria . July 8, 2008.
- [21]: T. Zaiz, Mémoire de master académique: Etude comparative de l'utilisation des liquides ioniques et solvants organiques pour l'extraction des composés aromatiques, 2014, Université d'Oran, Algérie.
- [22] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2002, 182–183, 419
- [23] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, R. G. Compton, *ChemPhysChem* 2004, 5, 1106

- [24] Yuan, J., & Antonietti, M. (2011). Poly (ionic liquid) s: Polymers expanding classical property profiles. *Polymer*, 52(7), 1469-1482.
- [25]. Salamone, J. C., Israel, S. C., Taylor, P., & Snider, B. (1973) Synthesis and homopolymerization studies of vinylimidazolium salts. *Polymer*, 14(12), 639-644.
- [26] W. Ogihara, S. Washiro, H. Nakajima, H. Ohno, *Electrochim. Acta* 2006,51, 2614.
- [27] Y. Jin, S. Fang, S. Hirano and K. Tachibana, *J. Power Sources* 2011,196, 10658
- [28] K. Grygiel, J. S. Lee, K. Sakaushi, M. Antonietti, J. Yuan, *ACS Macro Lett.* 2015,4, 1312.
- [29] A. T. De La Hoz, K. M. Miller, *Polymer* 2015,72, 1.
- [30] H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, *Electrochim. Acta* 2004,50, 255.
- [31] M. A. Ratner et D. F. Shriver, «Ion transport in solvent-free polymers», *Chemical Reviews*, vol. 88, o1, p. 109–124, 1988.
- [32] A. M. Christie, S. J. Lilley, E. Staunton, Y. G. Andreev, et P. G. Bruce, «Increasing the conductivity of crystalline polymer electrolytes», *Nature*, vol. 433, no7021, p. 50–53, 2005.
- [33] A. Reiche, T. Steurich, B. Sandner, P. Lobitz, et G. Fleischer, «Ion transport in gel electrolytes», *Electrochimica acta*, vol. 40, no13, p. 2153–2157, 1995.
- [34] D.R. MacFarlane, J. Sun, P. Meakin, P. Fasoulopoulos, J. Hey, et M. Forsyth , «Structure-property relationships in plasticized solid polymer electrolytes», *Electrochimica acta*, vol.40, no13, p. 2131–2136, 1995.
- [35] M. Forsyth, D. R. MacFarlane, P. Meakin, M. E. Smith, et T. J. Bastow, «An nmr investigation of ionic structure and mobility In plasticized solid polymer electrolytes», *Electrochimica acta*, vol.40, no13, p. 2343 – 2347, 1995.
- [36] A. Noda et M. Watanabe, «Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts», *Electrochimica Acta*, vol. 45, no8, p. 1265–1270, 2000.
- [37] H. Ohno, «Molten salt type polymer electrolytes», *Electrochimica Acta*, vol. 46, no10, p.1407–1411, 2001.
- [38] S. Washiro, M. Yoshizawa, H. Nakajima, et H. Ohno, «Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids», *Polymer*, vol.45, no 5, p. 1577–1582, 2004.
- [39] H. Nakajima et H. Ohno, «Preparation of thermally stable polymer electrolytes

from imidazolium-type ionic liquid derivatives», *Polymer*, vol. 46, no25, p. 11499–11504, 2005.

[40] M. Destarac, «On the critical role of RAFT agent design in reversible addition-fragmentation chain Transfer (RAFT) polymerization», *Polymer Reviews*, vol. 51, no2, p. 163–187, 2011.

[41] G. Moad, E. Rizzardo, et S. H. Thang, «End-functional polymers, thiocarbonylthio group removal/transformation and reversible addition-fragmentation-chain transfer (RAFT) polymerization», *Polymer International*, vol. 60, no1, p. 9 – 25, 2011.

[42] K. Matyjaszewski et J. Xia, «Atom transfer radical polymerization», *Chemical reviews*, vol. 101, no9, p. 2921–2990, 2001.

[43] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, et T. Higashimura «Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine) ruthenium (II)/methylaluminum bis (2, 6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization», *Macromolecules*, vol. 28, no5, p. 1721–1723, 1995.

[44] A. Debuigne, J.-R. Caille, et R. Jérôme, «Highly Efficient Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate», *Angewandte Chemie*, vol. 117, no7, p. 1125–1128, 2005.

[45] C. J. Hawker, A. W. Bosman, et E. Harth, «New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations», *Chemical Reviews*, vol. 101, no12, p. 3661–3688, 2001.

[46] C. W. Bielawski et R. H. Grubbs, «Living ring-opening metathesis polymerization», *Progress in Polymer Science*, vol. 32, no1, p. 1–29, 2007.

[47] H. He, M. Zhong, B. Adzima, D. Luebke, H. Nulwala, et K. Matyjaszewski, «A simple and universal gel permeation chromatography technique for precise molecular weight characterization of well-defined poly(ionic liquid) s», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no11, p. 4227–4230, 2013.

[48] F. Li, F. Cheng, J. Shi, F. Cai, M. Liang, et J. Chen, «Novel quasi-solid electrolyte for dye-sensitized solar cells», *Journal of Power Sources*, vol. 165, no2, p. 911–915, 2007.

[46] Y. Zhang, L. Zhao, P. K. Patra, D. Hu, et J. Y. Ying, «Colloidal poly-imidazolium salts and derivatives», *Nano Today*, vol. 4, no1, p. 13–20, 2009.

- [48] Y. Zhang, L. Zhao, P. K. Patra, D. Hu, et J. Y. Ying, «Colloidal poly-imidazolium salts and derivatives», *Nano Today*, vol. 4, no1, p. 13–20, 2009.
- [49] O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, et M. A. Firestone, «The design of polymeric ionic liquids for the preparation of functional materials», *Polymer Reviews*, vol. 49, no4, p. 339–360, 2009.
- [50] J. Yuan, D. Mecerreyes, et M. Antonietti, «Poly(ionic liquid)s: An update», *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no7, p. 1009–1036, 2013.
- [51] A. Szyllabel-Godala, S. Madhavan, J. Rudiński, M. H. O’Leary, et P. Paneth, «Nitrogen and deuterium kinetic isotope effects on the Menshutkin reaction», *Journal of physical organic chemistry*, vol. 9, no1, p. 35–40, 1996.
- [52] Q. Liu, M. H. Janssen, F. van Rantwijk, et R. A. Sheldon, «Room-temperature ionic liquids that dissolve carbohydrates in high concentrations», *Green Chemistry*, vol. 7, no1, p. 39–42, 2005.
- [53] J. Yuan et M. Antonietti, «Poly(ionic liquid) latexes prepared by dispersion polymerization of ionic liquid monomers», *Macromolecules*, vol. 44, no4, p. 744–750, 2011.
- [54] J. E. Bara, E. S. Hatakeyama, D. L. Gin, et R. D. Noble, «Improving CO₂ permeability in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through the formation of a solid composite with a room-temperature ionic liquid», *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 19, no10, p. 1415–1420, 2008.
- [55] E. Bezdushna et H. Ritter, «Microwave and ionic liquids: Inverse temperature dependence of viscosity in aqueous medium of grafted copolymers», *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 3, no9, p. 516–521, 2009.
- [56] K. Matsumoto, B. Talukdar, et T. Endo, «Methacrylate-based ionic liquid: radical polymerization/copolymerization with methyl methacrylate and evaluation of molecular weight of the obtained homopolymers», *Polymer Bulletin*, vol. 66, no2, p. 199–210, 2011.
- [57] R. Marcilla, J. Alberto Blazquez, J. Rodriguez, J. A. Pomposo, et D. Mecerreyes, «Tuning the solubility of polymerized ionic liquids by simple anion-exchange reactions», *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 42, no1, p. 208–212, 2004.
- [58] W. Ogihara, S. Washiro, H. Nakajima, et H. Ohno, «Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from

- polymerizable ionic liquids», *Electrochimica Acta*, vol. 51, no13, p. 2614–2619, 2006.
- [59] M. D. Green et T. E. Long, «Designing imidazole-based ionic liquids and ionic liquid monomers for emerging technologies », *Polymer Reviews*, vol. 49, no4, p. 291–314, 2009.
- [60] A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, et Y. S. Vygodskii, «Polymer ionic liquids: synthesis, design and application in electrochemistry as ion conducting materials», *Electrochemical Properties and Applications of Ionic Liquids*, p. 203–298, 2010.
- [61] A.-L. Pont, R. Marcilla, I. De Meazza, H. Grande, et D. Mecerreyes, «Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids as mechanically and electrochemically stable polymer electrolytes», *Journal of Power Sources*, vol. 188, no2, p. 558–563, 2009.
- [62] B. Qiu, B. Lin, Z. Si, L. Qiu, F. Chu, J. Zhao, et F. Yan, «Bis-imidazolium-based anion-exchange membranes for alkaline fuel cells», *Journal of Power Sources*, vol. 217, p. 329–335, 2012.
- [63] U. H. Choi, Y. Ye, D. Salas de la Cruz, W. Liu, K. I. Winey, Y. A. Elabd, J. Runt, et R. H. Colby, «Dielectric and Viscoelastic Responses of Imidazolium-Based Ionomers with Different Counterions and Side Chain Lengths», *Macromolecules*, vol. 47, no2, p. 777–790, 2014.
- [64] H. Ohno, «Molten salt type polymer electrolytes», *Electrochimica Acta*, vol. 46, no10, p. 1407–1411, 2001.
- [65] Y. S. Vygodskii, O. A. Mel'nik, E. I. Lozinskaya, A. S. Shaplov, I. A. Malyshkina, N. D. Gavrilova, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, D. G. Golovanov, A. A. Korlyukov, et others, «The influence of ionic liquid's nature on free radical polymerization of vinyl monomers and ionic conductivity of the obtained polymeric materials», *Polymers for advanced technologies*, vol. 18, no1, p. 50–63, 2007.
- [66] R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J. A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo, et D. Mecerreyes, «Tailor-made polymer electrolytes based upon ionic liquids and their application in all-plastic electrochromic devices», *Electrochemistry communications*, vol. 8, no3, p. 482–488, 2006.
- [67] M. D. Green, D. Wang, S. T. Hemp, J.-H. Choi, K. I. Winey, J. R. Heflin, et T. E. Long, «Synthesis of imidazolium ABA triblock copolymers for electromechanical transducers », *Polymer*, vol. 53, no17, p. 3677–3686, 2012.

- [68] M. Hamed, L. Herlogsson, X. Crispin, R. Marcilla, M. Berggren, et O. Inganäs, «Fiber-Embedded Electrolyte-Gated Field-Effect Transistors for Textiles», *Advanced materials*, vol. 21, no 5, p. 573–577, 2009.
- [69] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, et T. Aida, «Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes», *Science*, vol. 300, no 5628, p. 2072–2074, 2003.
- [70] R. Marcilla, E. Ochoteco, C. Pozo-Gonzalo, H. Grande, J. A. Pomposo, et D. Mecerreyes, «New organic dispersions of conducting polymers using polymeric ionic liquids as stabilizers », *Macromolecular rapid communications*, vol. 26, no 14, p. 1122–1126, 2005.
- [71] R. Marcilla, C. Pozo-Gonzalo, J. Rodríguez, J. A. Alduncin, J. A. Pomposo, et D. Mecerreyes, «Use of polymeric ionic liquid as stabilizers in the synthesis of polypyrrole organic dispersions», *Synthetic metals*, vol. 156, no 16, p. 1133–1138, 2006.
- [72] T. Kim, M. Suh, S. J. Kwon, T. H. Lee, J. E. Kim, Y. J. Lee, J. H. Kim, M. Hong, et K. S. Suh, «Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) Derived from Poly(ionic liquid) for the Use as Hole-Injecting Material in Organic Light-Emitting Diodes», *Macromolecular rapid communications*, vol. 30, no 17, p. 1477–1482, 2009.

II.A. Spectroscopie IR :

II.A.1. Définition de spectroscopie IR :

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.[01]

II.A.2. Principe :

Tout d'abord, notons qu'en spectroscopie IR on fera plus souvent référence au nombre d'onde d'un rayonnement qu'à sa fréquence ou sa longueur d'onde. Il faut dès lors savoir que le nombre d'onde (ν) représente le nombre d'oscillations de l'onde par unité de longueur et est ainsi défini comme : $\nu = 1 / \lambda$ avec la longueur d'onde dans le vide exprimée en cm. L'unité du nombre d'onde est donc le cm^{-1} .

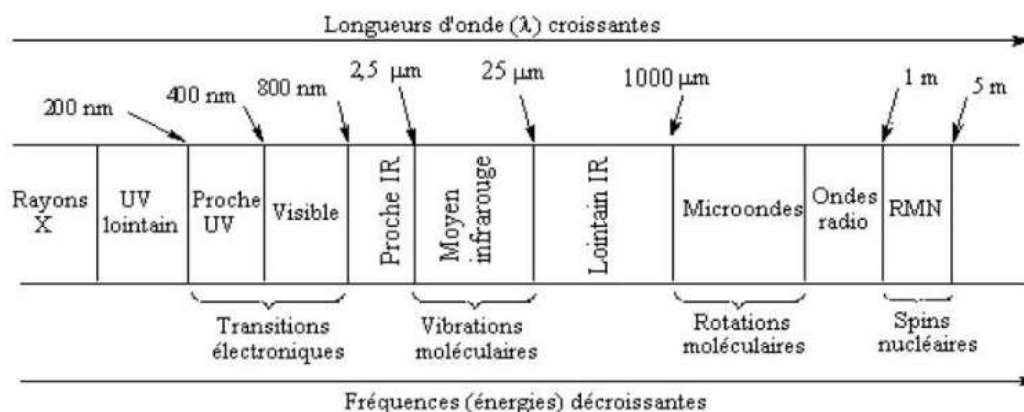
Rappelons à présent que la région IR du spectre comprend la région de longueur d'onde comprise entre environ 0,8 et 1000 μm (ou de nombre d'onde de 12 800 à 10 cm^{-1}). Il est utile, tant sur le plan des applications que sur le plan de l'instrumentation, de diviser cette zone du spectre en trois régions :

-L'infrarouge proche : 0,8 à 2,5 μm 12 800 à 4000 cm^{-1}

-L'infrarouge moyen : 2,5 à 25 μm 4000 à 200 cm^{-1}

-L'infrarouge lointain : 25 à 1000 μm 200 à 10 cm^{-1}

Notons également dès à présent que la zone la plus intéressante sur le plan analytique se situe entre 4000 et 670 cm^{-1} . La spectroscopie IR trouve des applications très étendues sur le plan des analyses tant qualitatives que quantitatives. Son utilisation la plus courante est l'identification de composés organiques parce que le spectre d'un composé organique, généralement complexe, représente une de ses propriétés physiques caractéristiques : si l'on excepte le cas des isomères optiques, deux substances ne possèdent jamais de spectres identiques.[01]



Figure(II.A.2):Le spectre électromagnétique(ATR).

II. A.3.Méthode d'analyse :

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. On peut le faire avec un faisceau monochromatique, avec une modification de la longueur d'onde dans le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier afin de mesurer toutes les mesures d'onde simultanément. On peut alors produire les spectres en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'onde d'absorption. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon.

Cette technique fonctionne quasiment exclusivement sur les échantillons présentant des liaisons covalentes. Des spectres simples sont obtenus à partir d'échantillons avec peu de liaisons actives dans l'infrarouge et avec de hauts degrés de pureté. Les structures moléculaires plus complexes conduisent à plus de bandes d'absorption et donc à des spectres plus complexes. Cette technique a cependant été utilisée pour la caractérisation de mélanges très complexes.[01]

II. A.3.1. L'Infrarouge permet une analyse :

Transmission :

Principe : les mesures de transmission sont intuitives et simples. Cependant, la majorité des échantillons sont trop épais pour être directement mesurés et nécessitent une préparation préalable. Ces méthodes de préparation sont dans la plupart des cas destructrices. Les échantillons sous forme liquide ou pâte sont généralement les plus

faciles à mesurer. Les échantillons gazeux nécessitent une cellule à gaz possédant une longueur de trajet suffisante pour détecter le(s) composant(s) cible(s). Les échantillons solides (à l'exception des films minces) sont ceux qui nécessitent la plus grande préparation préalable (la méthode la plus connue étant celle de la pastille de KBr). Lors des mesures en transmission on mesure la quantité d'énergie I sortant de l'échantillon par rapport à la quantité d'énergie initiale I_0 du faisceau IR. On définit ainsi le facteur de transmission T par :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

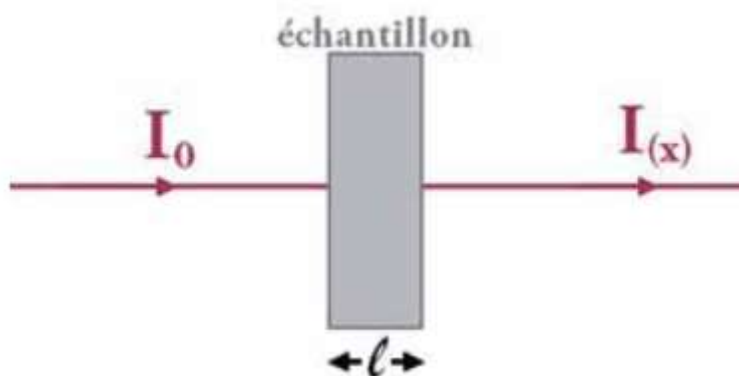
La mesure de la transmittance n'est pas une fonction linéaire de la concentration. Cependant, la transmittance peut être convertie en temps réel en absorbance par tous les instruments FTIR selon la relation suivante [02,03]:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Analyse quantitative :

Le principe de l'analyse quantitative par absorption IR repose (comme dans le cas de l'absorption atomique et de l'absorption UV-Vis) sur la loi de Beer-Lambert. Cette loi fournit une relation mathématique entre le rayonnement infrarouge absorbé par l'échantillon et la concentration de l'échantillon.

$$A = \varepsilon \ell C$$



Figure(II.A.3.1) : Schéma illustrant la loi de Beer Lambert [02 ,03]

Avec A l'absorbance, ε le coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), ℓ la longueur du trajet optique (cm) et C la concentration molaire ($mol \cdot L^{-1}$)

II. A.3.2. Préparation de l'échantillon :

Les échantillons liquides peuvent être placés entre deux plaques d'un sel très pur (habituellement le chlorure de sodium, ou sel de table, bien qu'un nombre important d'autres sels comme le bromure de potassium ou le fluorure de calcium soient aussi utilisés). Les plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent donc pas de bandes supplémentaires dans le spectre. Cependant, comme de nombreux sels sont très solubles dans l'eau, les échantillons et agents de lavage doivent être anhydres. [01]

II.A.4. Vibration moléculaire :

La molécule, assemblage non rigide d'atomes, ressemble à un système de balles (les atomes), liées les unes aux autres par des ressorts de constante de raideur plus ou moins grande (les liaisons) dont les vibrations apparaissent à des fréquences déterminées ν_0 .

Pour une liaison covalente A-B modélisée par deux balles de masses m_A et m_B , liées par un ressort de constante de raideur K , la fréquence de vibration ν_0 vérifie :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \text{ Avec } \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \text{ la masse réduite du système}$$

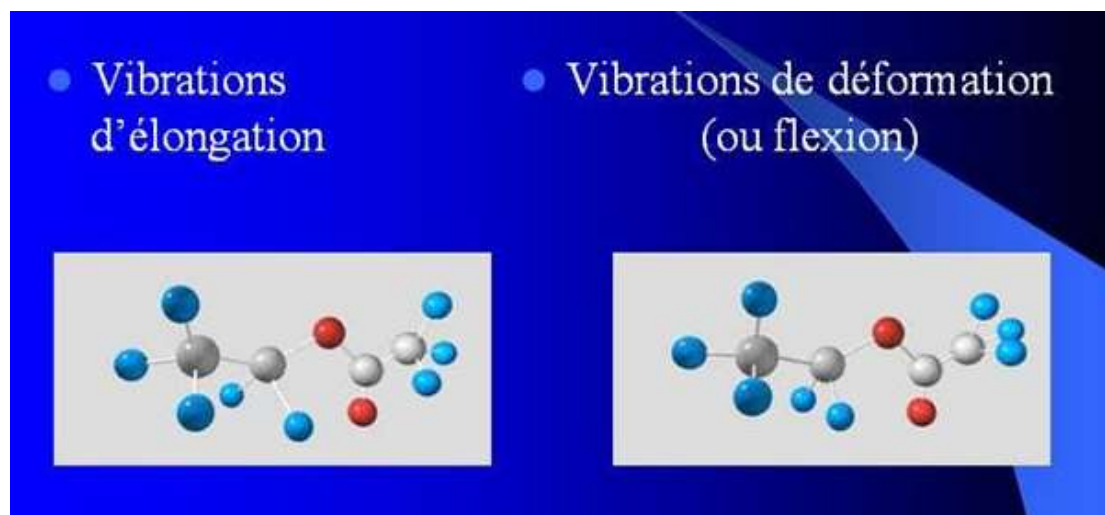
Quand un rayonnement infrarouge de l'une des fréquences de vibration μ_0 de la molécule la frappe, il y a résonance ; l'amplitude de la vibration s'accroît et de l'énergie est absorbée. Le spectre d'absorption IR de la molécule comporte ainsi des bandes d'absorption, assez larges, qui correspondent aux transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle (et rotationnelle).[04]

II.A.5. Modes de vibration :

En première approximation, on peut considérer qu'il existe deux types de vibrations fondamentales dans la molécule :

II.A.5.1. les vibrations de valence ou d'élongation: vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison.

II.A.5.1.les vibrations de déformation angulaire: vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie.[04]



Figure(II.A.5) : types des vibrations moléculaires

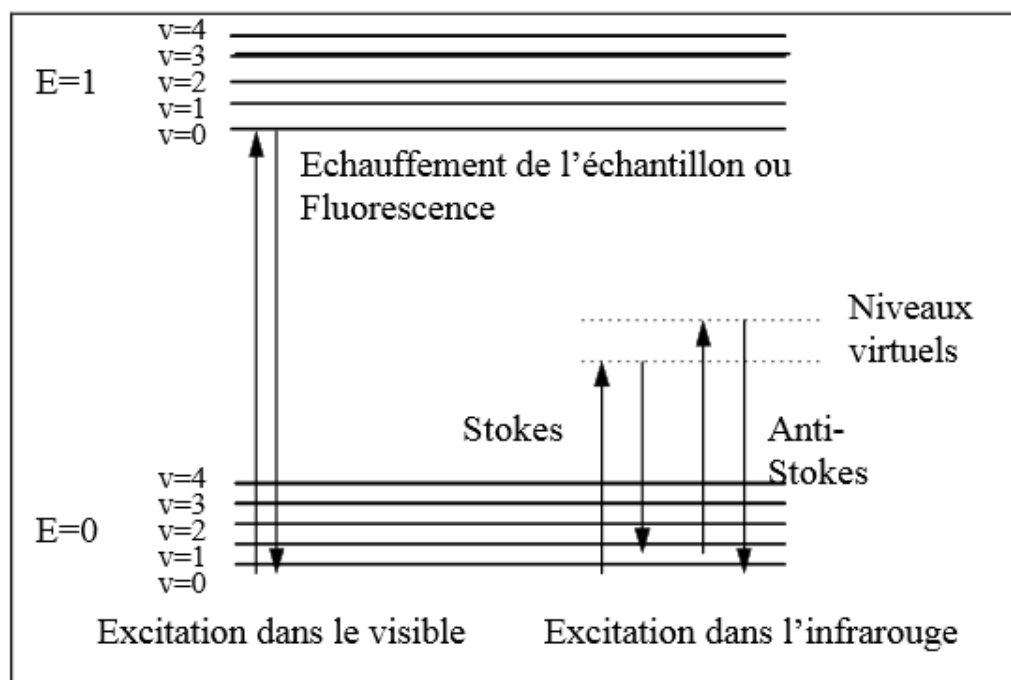
II.B. RAMAN :

II.B.1.Définition de spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman (ou *spectrométrie Raman*) sont des méthodes *non destructives* d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau, qui exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence dit l'effet Raman correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même. La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée [01].

II.B.2. Principe de spectroscopie Raman :

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.[05]

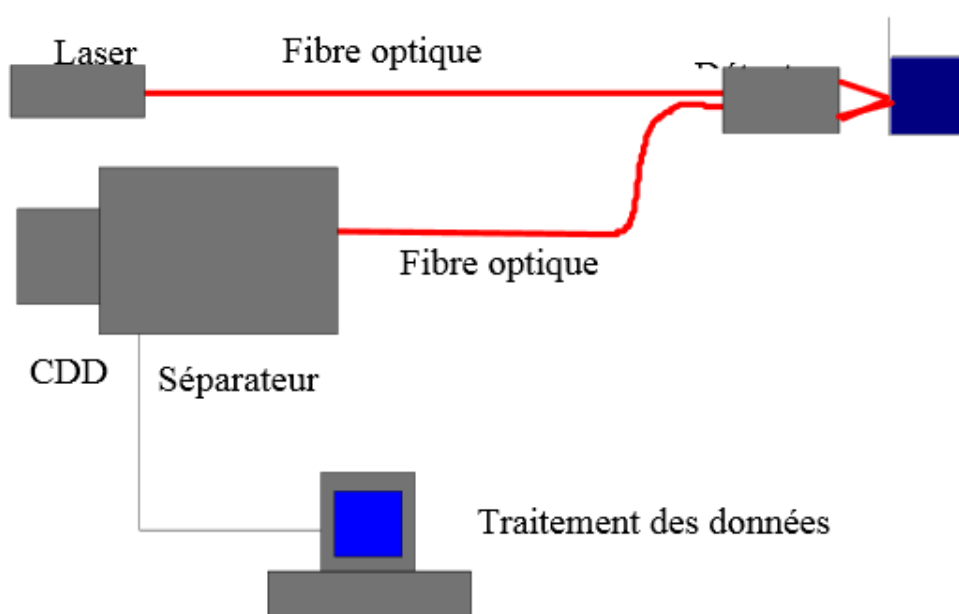


Figure(II.B.2.a): Diagramme de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.

Dans le cadre de la spectrométrie Raman, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation, très faibles, en comparaison de celles des photons incidents. Comme l'indique le schéma ci dessus cette dernière ne correspond pas à un saut entre deux niveaux énergétiques et l'explication du phénomène Raman doit faire intervenir des niveaux énergétiques virtuels. Pourtant une molécule ne peut à priori absorber un photon pour passer à un état plus excité que si l'énergie de ce dernier correspond à l'écart entre le niveau énergétique actuel de la molécule et un autre niveau "permis". C'est le système de la quantification des niveaux d'énergie. or, ici, on observe que la molécule absorbe quand même une partie du rayonnement incident, juste ce qu'il faut pour sauter sur un niveau d'énergie possible. Du point de vue quantique, on peut l'expliquer en utilisant la relation d'incertitude d'Heisenberg: $\Delta E \cdot \Delta t \geq h/2\pi$

Comme le laps de temps pendant lequel la molécule s'approprie l'énergie nécessaire est très court, l'incertitude sur l'énergie est très grande. La molécule peut donc utiliser une partie de l'énergie incidente. Le photon qui a cédé une fraction de son énergie a maintenant une énergie $h\nu - \Delta E$, où ΔE représente un saut énergétique entre deux niveaux d'énergie permis (de rotation ou de vibration translation). Il est donc caractérisé par une fréquence plus faible (raies Stokes) Le phénomène aboutissant à la formation des raies Anti-Stockes est similaire:

Lorsqu'une molécule est dans un état excité-ce qui est très peu probable - elle peut se désexciter en donnant de l'énergie à un photon incident. Le photon a alors l'énergie $h\nu + \Delta E$. Ce qui se traduit en terme spectral par l'apparition de raies symétriques à celles de Stokes (par rapport à celle de Rayleigh la longueur d'onde incidente). Leur amplitude est Toute fois faible (inférieure à celle des raies Stokes notamment) car conformément à la loi de répartition de Boltzmann la probabilité de présence des états excités est très faible.[05]



Figure(II.B.2.b):principe d'un spectromètre Raman

II.B.3.Modes de vibration (phonon) :

Une application de la spectroscopie Raman est la mesure des fréquences de vibration d'un réseau cristallin ou d'une molécule (phonons). Les modes de vibration qu'il est possible de mesurer par spectroscopie Raman sont :

- les modes de vibration dont le vecteur d'onde est quasi nul (ou la longueur d'onde quasi infinie). Ceci est imposé par la conservation de la quantité de mouvement dans le processus de diffusion. Dans les solides, on ne peut donc avoir accès qu'au centre de la première zone de Brillouin ;
 - les modes de vibration qui provoquent une variation de la polarisabilité du milieu.
- Ces modes de vibration sont dits « actifs ».

De plus, parmi les modes actifs, certains ne sont détectables que dans une géométrie de diffusion donnée. Une analyse des symétries du cristal ou de la molécule permet de

prédire quels modes de vibration seront détectables.[06]

II.B.4. Généralités technologiques :

Sources :

Dans la spectroscopie Raman, on irradie l'échantillon par une source laser, qui est très intense, et où la longueur d'onde d'excitation peut être choisie dans un domaine assez large. On distingue les lasers continus et les lasers pulsés. Il faut trouver un compromis entre l'intensité de la source et la sélection en fréquence. Pour cela sont placés après la source laser une lentille et un filtre, qui est généralement un filtre interférentiel passe-bande en fréquence ou un prisme monochromateur. On désire en effet une grande transmission du laser, mais 99.9 % au moins de rejet des raies dont la fréquence n'est pas dans le domaine voulu.

A. Sources continues :

Celle qui est la plus utilisée est la source hélium / néon, source continue d'une puissance de 50 mW, dont la radiation se produit autour de 632.8 nm. Il existe des raies parasites d'intensité plus faible qui accompagnent la raie principale; elles ne sont pas amplifiées par le laser car elles sont par exemple décalées en angle. On les supprime grâce à des filtres. On peut aussi les éliminer en augmentant la distance entre la source et la fente d'irradiation, car les raies parasites divergent plus vite que le laser.

On cherche à diminuer la longueur d'onde d'entrée pour augmenter l'intensité de la source. Par exemple, on utilise aussi de plus en plus les lasers argon (ou krypton), avec des raies à 488 et 514.5 nm, surtout quand on a besoin d'une plus grande sensibilité. En effet, pour la même puissance d'entrée, on obtient des raies qui sont trois fois plus intenses que si la source était un laser hélium / néon. Ces lasers sont pratiques car les raies sont alors dans la région visible du spectre. Un autre laser utilisé ici d'une manière limitée est le Nd-YAG laser (Nd: Néodyme) émettant à 532 nm.

B.Sources pulsées, ou "modulées" :

Elles trouvent par exemple leur utilité pour la spectroscopie Raman en résonance UV. Notons qu'alors, au lieu de mesurer directement les fréquences Raman, on mesure les modulations du signal UV. Celles-ci permettent de supprimer du bruit et de calculer les fréquences Raman par transformée de Fourier. Au contraire des sources continues

qui ne permettent pas de voir l'évolution au cours du temps, puisque l'excitation est constante, les lasers pulsés permettent de mesurer les régimes transitoires, en effectuant une série de mesures distinctes et rapprochées. De plus en plus est utilisé le laser Nd-YAG, qui émet presque dans l'infrarouge, à 1.064 μm . Il peut être utilisé en continu ou en pulsé. Il a deux avantages:

- il peut être utilisé à une puissance supérieure à 50 W sans causer la photo décomposition de l'échantillon.
- il n'y a pas de phénomène de fluorescence, car cette source n'est pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques. Il faut alors utiliser un spectromètre à transformée de Fourier pour enregistrer les signaux faibles.

Quand il est utilisé en pulsé, certaines applications requièrent un intervalle de 10 ns entre deux pulsations. D'autres nécessitent plutôt un intervalle de 20 à 30 ms.[05]

II.B.5. Les informations accessibles par spectroscopie Raman :

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues:

- identification de phases ou de composés chimiques
- caractérisation des matériaux
- détermination de la structure moléculaire
- étude des systèmes amorphes et cristallins

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman d'un composé indique donc aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline.

Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée. [05]

II.B.6. Le spectroscope Raman à transformée de Fourier :

Le spectroscope Raman à transformée de Fourier, plus récent, permet la séparation des rayonnements. En effet, il faut avant tout enlever le bruit de fond dû à la fluorescence, qui masque les signaux intéressants.

La fluorescence provient de l'échantillon ou de ses impuretés. Par exemple, pour un flux de 10 millions de photons, seul 1 sera diffusé par effet Raman, alors que pour des

impuretés, 10 photons proviendront de la fluorescence. Donc des impuretés très fluorescentes ou un échantillon moyennement fluorescent peuvent causer un bruit de fond important. On a d'abord pensé à utiliser les lasers Nd-YAG, émettant à $1.06 \mu\text{m}$, c'est-à-dire au-dessous du seuil d'apparition de la fluorescence, mais par cette méthode, la section efficace (ou probabilité de diffusion) de lumière diffusée par effet Raman diminue considérablement par rapport à l'utilisation d'un autre laser. De plus, on manque de détecteurs efficaces comme un photomultiplicateur dans ce domaine de longueur d'onde.

On utilise alors un spectromètre à transformée de Fourier identique à ceux utilisés en infrarouge. On applique alors aux éléments spectraux une modulation sinusoïdale de fréquence différente pour chacun des N éléments spectraux. Le récepteur reçoit N signaux sinusoïdaux d'une amplitude proportionnelle au flux qu'ils transportent. On peut alors faire une analyse harmonique du signal reçu pour reconstituer la distribution d'intensité parmi les N éléments.[05]

II. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons donné quelques détails concernant la spectroscopie infrarouge et Raman.

La première partie est consacrée à la spectroscopie infrarouge, Principe, Méthode d'analyse, modes de vibration et l'analyse quantitative et qualitative.

La deuxième partie concerne la spectroscopie Raman. On a décrit le principe, les généralités technologiques et les informations accessibles par cette technique.

Ces techniques ont été utilisées pour caractériser les matériaux étudiés.

Références bibliographiques

[01] cours spectroscopie 1 Mastre.

[02] Shigeyuki Tanaka, "Sekigai-Raman Bunseki (Infrared and Raman Analysis)," Kyoritsu Shuppan Co., Ltd. (1978).

[03]infrared Analysis, Inc., Catalog 92

[04]http://www.uel.education.fr/consultation/reference/chimie/spectro/infra_rouge/index.htm

[05] spectroscopie RAMAN Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne pages4,5,6 ,8,9,10.

[06] John R. Ferraro, *Introductory Raman Spectroscopy*, United Kingdom 2003.

III .1 . Phénomènes physiques dans les milieux diélectriques :

Les électrons présents dans un milieu diélectrique ne peuvent pas, par définition, se déplacer sur des grandes distances. Ils peuvent par contre présenter des mouvements d'amplitude très petite à notre échelle, mais qui peuvent être à l'origine de nombreux phénomènes. Ces mouvements sont souvent des mouvements d'oscillation autour du noyau : le nuage électronique peut être déformé et ainsi créer un dipôle électrostatique. Il en va de même pour le déplacement global des atomes au sein du matériau (ils créent également des dipôles). [01]

III .2. Matériau diélectrique :

Les matériaux diélectriques peuvent être assimilés aux matériaux isolants. L'isolation électrique est rattachée à une grandeur physique mesurable appelée résistivité, qui s'exprime en ohms multiplié par l'unité de longueur ($\Omega.m$). à la différence d'un milieu conducteur, les matériaux diélectriques idéaux ne contiennent pas de charges libres dans leur volume car les atomes impliqués dans ces matériaux partagent leurs électrons et sont donc liés structurellement par des forces électriques. Ces charges liées ne sont pas susceptibles d'effectuer que de faibles déplacements par rapport à leur position d'équilibre. Les matériaux diélectriques sont regroupés en deux catégories selon la structure des charges dans la molécule. On trouve les diélectriques polaires constitués de molécules qui possèdent une distribution asymétrique. Dans ce cas, même en absence de champ électrique externe, la molécule possède un moment dipolaire permanent. L'eau pure étant la plus courante qui absorbe très fortement l'énergie de micro-ondes [02, 03]. Il existe une autre gamme de matériaux diélectriques présentant des caractéristiques non polaires qui possèdent une haute résistivité et qui ne se chauffe pas de manière significative dans un champ micro-ondes. Ces matériaux sont caractérisés par un arrangement moléculaire symétrique du fait que les centres de gravité des charges positives et négatives coïncident avec le centre de symétrie, en absence du champ électrique. Ils sont employés dans de nombreux secteurs industriels tels que les domaines de l'électronique et de l'électrotechnique. Les meilleurs isolateurs les plus courants sont le quartz, l'alumine, le polycarbonate, le polyéthylène et le polypropylène.

III .3. Caractérisation diélectrique des matériaux :

III .3.1. Polarisation diélectrique :

La polarisation est un phénomène physique résultant de l'application d'un champ électrique sur des charges électriques liées. Elle correspond à des modifications dans l'organisation des charges électriques notamment par le déplacement des charges et la réorientation des dipôles électriques. En effet, le champ électrique pénètre au cœur du diélectrique et y induit une séparation des barycentres de charges positives et négatives, initialement confondus. Cela se traduit par la formation d'un dipôle électrique. Ainsi, ces dipôles induits tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique \vec{E} . Cette orientation dépend de la direction du champ électrique (**Figure III .3.1**). Si le champ électrique varie, les dipôles changeront leur alignement afin de suivre les variations du champ.

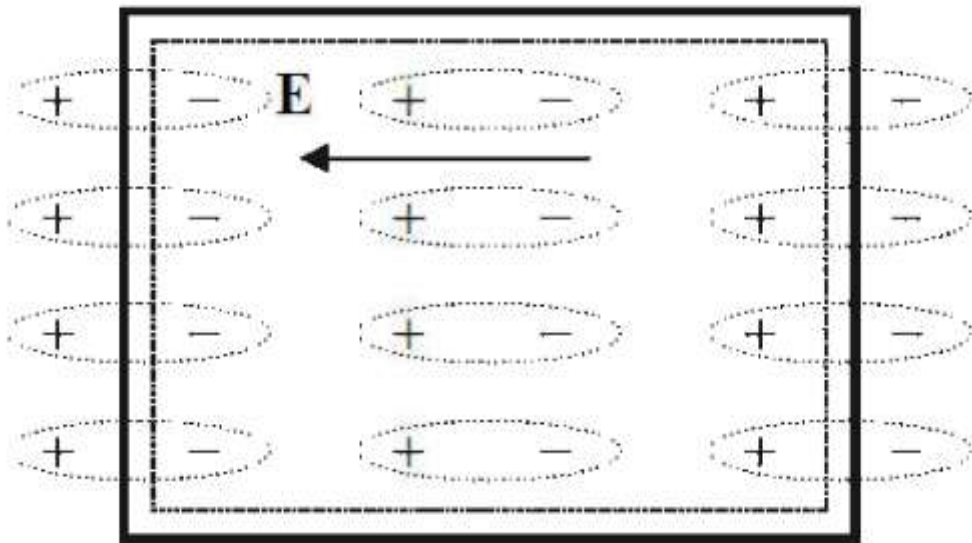


Figure III .3.1 : Représentation schématique de la polarisation diélectrique [04]

On peut distinguer différents types de polarisation pouvant prendre place dans un diélectrique : polarisation électronique P_e , polarisation ionique P_i , polarisation dipolaire P_d et polarisation inter-faciale P_{in} (ou du type Maxwell -Wagner). De manière générale, la polarisation totale P d'un matériau résulte de la contribution de ce différent mécanisme (**III .3.1**) :

$$P_t = P_e + P_i + P_d + P_{in} \dots \dots \dots (III .3.1)$$

III .3.2. Polarisation électronique :

Cette polarisation est due au déplacement du nuage d'électrons par rapport au noyau positif, sous l'action d'un champ électrique. Elle a lieu dans un atome neutre et lui confère un moment dipolaire (**Figure III .3.2**). Les électrons ont des masses très petites, ils suivent donc les oscillations du champ électrique jusqu'à des fréquences élevées de l'ordre de 10^{15} Hz [05, 06]

III .3.3. Polarisation ionique :

Ce processus de polarisation est lié au déplacement relatif des ions par rapport à leurs positions d'équilibre au sein de la molécule. Sous l'effet d'un champ électrique, le cristal ionique est soumis à des forces qui s'exercent sur les ions de signes opposés, de sorte que les ions tendent à s'écarter les uns des autres. Ainsi, la distance inter-ionique change et un dipôle induit apparaît (**Figure III .3.2**). Vu que l'inertie des ions est relativement lourde par rapport à celle des électrons, la polarisation ionique s'établit en environ 10^{-13} s donc plus lentement que la polarisation électronique. La fréquence de coupure se situe dans le domaine des fréquences optiques infrarouges (vers 10^{12} Hz)[05,06].

III .3.4. Polarisation dipolaire :

Cette polarisation apparaît lorsqu'une molécule ou un groupement d'atomes possède un moment dipolaire permanent. En absence du champ électrique, les moments dipolaires permanents ne présentent pas d'orientation particulière, du fait de l'agitation thermique (**Figure III .3.2**). Lorsqu'un champ électrique est appliqué au diélectrique, les dipôles ont tendance à s'orienter dans la direction du champ appliqué, donnant naissance à une polarisation appelée polarisation dipolaire [03, 05, 06]. La polarisation dipolaire est caractérisée par l'apparition du phénomène de relaxation dû à l'amortissement des mouvements de réorientation des dipôles électriques.

Ce phénomène a été expliqué par Debye. Lorsque la fréquence du champ électrique est suffisamment élevée, les dipôles ne peuvent plus suivre les variations du champ électrique, ce qui donne naissance au phénomène de relaxation. Celui-ci correspond à une augmentation de la partie imaginaire de la permittivité électrique, traduisant des pertes plus importantes.

III .3.5. Polarisation inter-faciale (Maxwell-Wagner) :

Ce type de polarisation apparaît dans les diélectriques hétérogènes dont les permittivités (ϵ_1 'et ϵ_2 ') et les conductivités (σ_1 et σ_2) des matériaux constitutants 1 et 2 sont différentes. En absence du champ électrique, les charges libres sont dispersées uniformément dans chaque région.

Lorsqu'on applique un champ électrique, une accumulation de ces charges peut se produire aux interfaces des différentes phases constituant le matériau comme les joints de grains (**Figure III .3.2**)

Chaque grain de matériau devient alors un dipôle où les charges s'accroissent sur les parois opposées [05, 06].

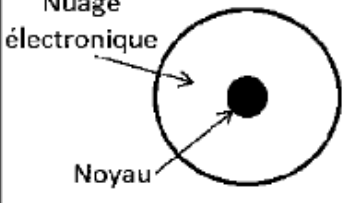



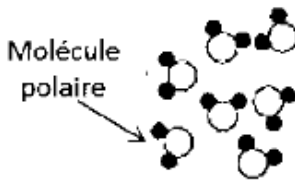
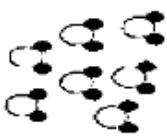

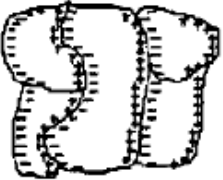
Type de polarisation	$\vec{E} = 0$	$\vec{E} \neq 0$
Électronique		
Ionique		
Dipolaire		
Interfaciale		

Figure III .3.2 : Les différents types de polarisation [07]

III .3.6 . Conduction :

Les matériaux diélectriques réels contiennent un certain volume de charges libres. Ainsi, dans les diélectriques, on peut également observer une très légère conduction, détectable surtout à basses fréquences. Cette conduction est due aux mouvements des ions et des électrons. Leur origine peut être classée en deux catégories [08]:

- Les charges intrinsèques sont des ions contenus initialement dans l'isolant ou générés soit par électro dissociation d'espèces neutres, soit par ionisation des constituants du solide par interactions avec des rayonnements énergétiques ou des particules [09].
- Les charges extrinsèques sont des électrons, des trous ou des ions injectés à partir des électrodes métalliques vers l'isolant sous l'action d'un champ électrique (**Figure III .3.6**)

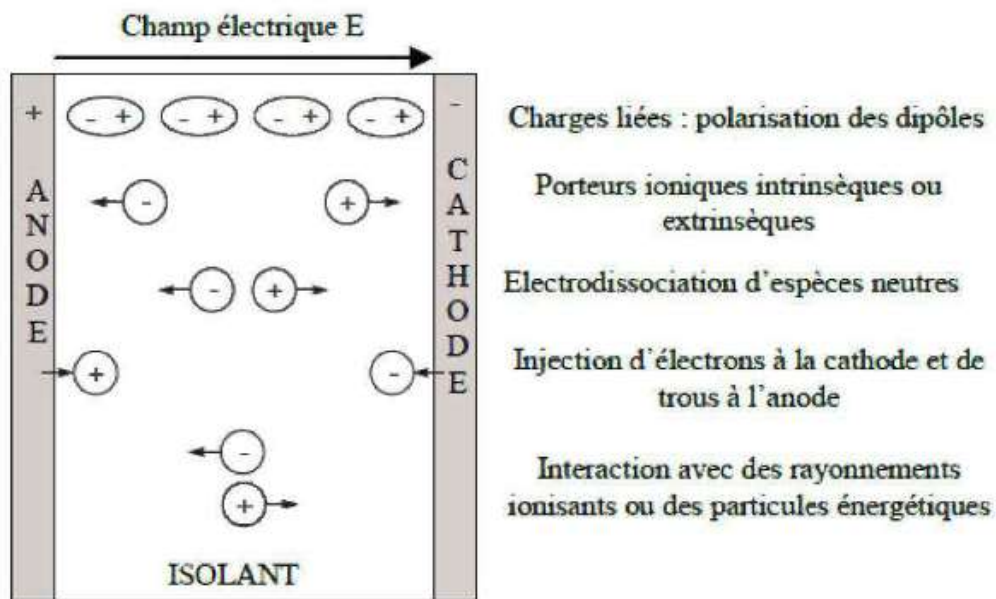


Figure III .3.6 : Mécanisme de générations des charges dans un isolant entre électrodes sous l'effet d'un champ électrique [10]

III .4. Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques :

Les paramètres permettant de caractériser les matériaux diélectriques sont nombreux. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à certains de ces

paramètres notamment la permittivité relative, le constant diélectrique, le facteur de perte, le facteur de dissipation diélectrique et la conductivité électrique.

III .4.1.La permittivité relative

Chaque mécanisme de polarisation a une traduction dans la réponse en fréquence du matériau diélectrique. Cette réponse en fréquence s'exprime par la permittivité diélectrique reliant la polarisation P et le champ électrique \vec{E} suivant la formule

$$\vec{P} = \epsilon \vec{E}$$

La permittivité est donc une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné sous l'action d'un champ électrique. Elle peut être exprimée par une quantité adimensionnelle : la permittivité relative ϵ_r normalisée par rapport à la permittivité du vide ϵ_0

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad \text{avec } \epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$$

Dans le cas d'un diélectrique parfait, ϵ_r est facile à mesurer en termes de capacité, de sorte qu'elle est habituellement définie comme le rapport entre la capacité d'un condensateur donné avec le matériau diélectrique

C et la capacité du même condensateur à vide C_0

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0}$$

ϵ_r est toujours supérieur à 1 'unité (> 1)

III .4.2.La constante diélectrique et les pertes diélectriques :

Dans un champ électrique alternatif, la polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée et le retard se traduit par une perte d'énergie.

Ainsi, la permittivité relative est alors remplacée par une grandeur complexe appelée « la permittivité relative complexe ». Elle est présentée par l'équation suivante

$$\epsilon^* = \epsilon' -j \epsilon'' \dots\dots\dots(III .4.2)$$

La composante réelle ϵ' est appelée constante diélectrique.

La composante imaginaire ϵ'' est appelée facteur de perte.

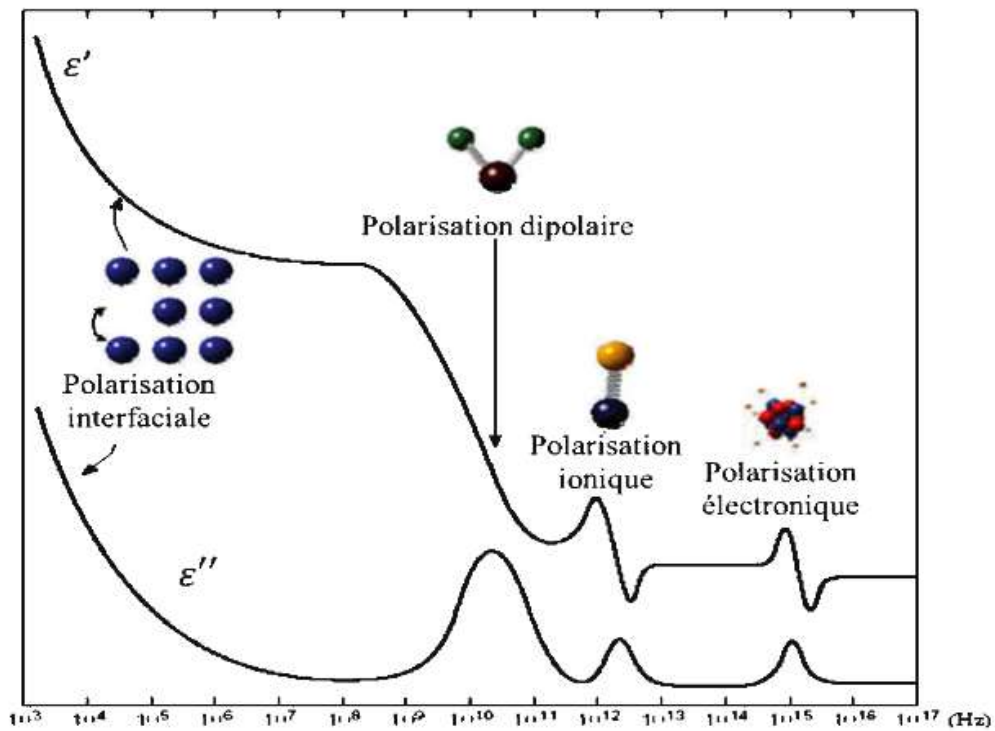


Figure III .4.2 : Évolution de la permittivité réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' en fonction de la fréquence [11]

La notion de pertes diélectriques peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel (**Figure III .4. 3**).

Lorsqu'on applique une tension alternative $U = U_0 \cdot e^{i\omega t}$ aux bornes d'un condensateur parfait, le courant est en quadrature avance sur la tension et s'écrit sous la forme suivante (**III .4. 3**) :

$$I = W \epsilon_r C_0 U_0 \cdot e^{i(Wt + \frac{\pi}{2})} = iW \epsilon_r C_0 U \dots \dots \dots (III .4. 3)$$

Tenant compte du phénomène des pertes diélectriques qui réduisent le pouvoir du condensateur à emmagasiner les charges électriques et en intégrant l'équation (**III .4. 3**) on obtient :

$$I = iW \epsilon_r C_0 U = iW (\epsilon_r' - i\epsilon_r'') C_0 U = W \epsilon_r'' C_0 U + iW \epsilon_r' C_0 U \dots \dots (III .4. 4)$$

Selon cette expression, le circuit est traversé par un courant qui possède deux composantes :

Une composante I_p appelée courant de perte : $I_p = W \epsilon_r'' C_0 U$

Une composante I_c appelée courant de charge : $I_c = W \epsilon_r' C_0 U$

Ce diagramme met en évidence le déphasage existant entre ces deux

Grandeurs

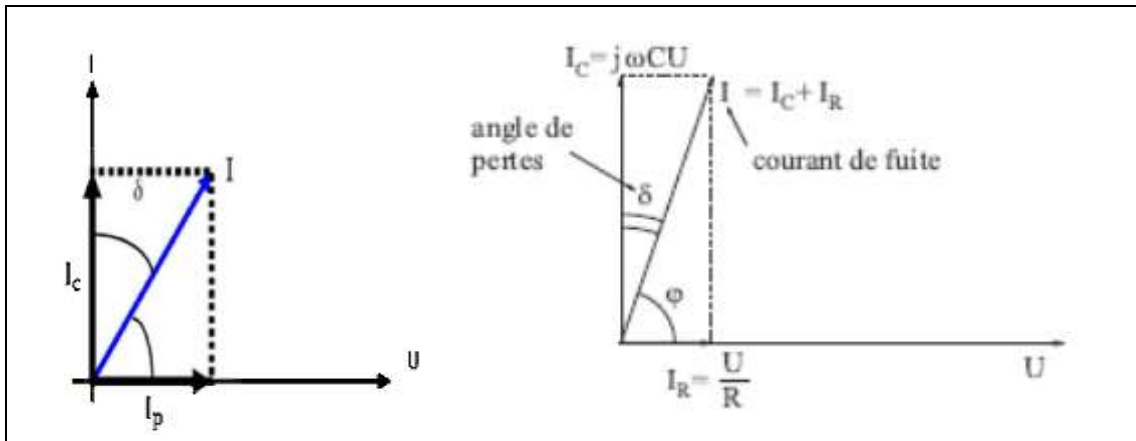


Figure III .4.3: Diagramme de Fresnel

L'angle δ , appelé angle de perte diélectrique, constitue l'écart angulaire entre les courants pour un diélectrique parfait et pour un diélectrique réel [12, 13]. La tangente de l'angle de perte est appelée le facteur de dissipation diélectrique. Elle est donnée par la relation suivante (III .4.5) :

$$\tan\delta = \frac{|I_p|}{|I_c|} = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \dots \dots \dots (III .4.5)$$

Ce terme définit le degré d'absorption de l'énergie électrique convertie en chaleur d'un matériau diélectrique à une fréquence donnée. Il représente le ratio de l'énergie dissipée dans le diélectrique sur l'énergie accumulée.

L'angle de pertes caractérise la qualité d'un isolant :

Bon isolant \rightarrow résistance d'isolement R élevée \rightarrow δ faible

Mauvais isolant \rightarrow R faible \rightarrow δ élevé

En pratique, le facteur de dissipation $\tan\delta$ varie entre 10^{-2} et 10^{-4}

III .4.3. La conductivité électrique :

La conductivité électrique est une grandeur physique liée aux courants de conduction créés par le mouvement des charges libres. Elle traduit l'aptitude du matériau à laisser ces charges circuler sous l'effet d'un champ électrique. Ce déplacement est accompagné par des pertes d'énergie responsables de l'atténuation des ondes électromagnétiques dans le milieu de propagation [14].

La conductivité électrique, notée σ^* , est une grandeur complexe mesurée en Siemens par mètre [S/m]. Elle est donnée par la formule suivante :

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \dots\dots\dots(III .4.3.1)$$

Avec

– σ' est la partie réelle de la conductivité. Elle représente le transfert d'énergie par migration des charges.

- σ'' est la partie imaginaire de la conductivité. Elle représente la dissipation d'énergie due au déplacement des porteurs de charges.

La conductivité électrique est définie par rapport à la permittivité complexe par la relation (III .4.3.2) :

$$\sigma^* = i\omega\varepsilon_0\varepsilon_r^* \dots\dots\dots (III .4.3.2)$$

Par superposition des expressions (III .4.2),(III .4.3.1),(III .4.3.2) on obtient

$$\sigma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon_r''$$

$$\sigma'' = \omega\varepsilon_0\varepsilon_r'$$

Avec $\omega = 2\pi f$ la pulsation

III .5.Distribution des temps de relaxation :

Dans le cas où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation mais qu'un pic de relaxation est visible, on parle de distribution des temps de relaxation DRT (Distribution of Relaxation Time). Il existe plusieurs modèles empiriques permettant de décrire correctement ces types de relaxation. Ces modèles sont tous dérivés de l'équation de Debye.

III .5.1.1. Modèle de Cole-Cole :

Lorsqu'un matériau est caractérisé par un seul temps de relaxation, la permittivité diélectrique complexe (ε^*) est donnée par la relation de Debye [15]

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \dots\dots\dots (III .5.1)$$

Où ε_0 est le constant diélectrique, ε_∞ est la valeur de la permittivité à très haute fréquence et τ est le temps de relaxation.

III .5.1.2. Relation de Davidson-Cole :

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + i.\omega.\tau]^\beta} \dots\dots\dots (III .5.2)$$

Avec $0 < \beta \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, qui suit la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences. Il est assez souvent utilisé dans des diélectriques liquides. [16]

III .5.1.3. Relation de Havriliak-Negami :

Cette relation s'écrit:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1+(i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \dots\dots\dots (III .5.3)$$

Avec $0 < \alpha \leq 1$ et $\alpha.\beta \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, α et β permettant de régler les pentes en haute et basse fréquences. On peut remarquer que pour $\alpha=\beta=1$ on retrouve une réponse du type Debye. [17] Citons aussi les modèles empiriques de Fuoss-Kirkwood [18] et de Jonscher [19] qui sont légèrement plus complexes et qui permettent de paramétrer indépendamment le comportement en haute fréquence de celui en basse fréquence.

III .5.2 Comportement d'Arrhenius :

Ce comportement a été interprété à partir de la théorie des bandes ou celle d'Eyring [20]. Pour la théorie des bandes, les forces d'interaction entre une molécule et ses voisines peuvent être représentées par une courbe d'énergie potentielle. L'apport au système d'une fluctuation thermique suffisante permet à la molécule de franchir la barrière de potentiel pour occuper une autre position d'équilibre [21]. La théorie d'Eyring envisage la rotation des dipôles comme une réaction chimique et l'état d'équilibre de la réaction est considéré comme l'état dans lequel le dipôle a une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel. La conductivité est finalement déterminé par :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_B T}\right) E_q \dots\dots\dots (III .5.2)$$

Avec σ_0 une constante, E_a l'énergie d'activation et K_B la constante de Boltzmann. Le tracé $\log\sigma$ de en fonction de $1/T$ est linéaire et le calcul de la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation E_a .

III .6. Principe :

Les mesures diélectriques sont basées sur la détermination des propriétés électriques d'un matériau soumis à l'action d'un champ électrique alternatif de fréquence variable. L'orientation des dipôles et l'étude de leurs mouvements sous l'effet d'un champ alternatif permettent d'avoir des informations sur le temps de relaxation de leurs orientations.

III .7.Conclusion :

Ce chapitre explique le comportement diélectrique des liquides ioniques et poly (liquide ionique). Les trois paramètres principaux étudiés dans le matériau diélectrique sont la constante diélectrique ou permittivité réelle (ϵ'), les pertes diélectrique et permittivité imaginaire (ϵ'') et la conductivité électrique (σ). D'autre part, nous avons utilisé différents modèles pour expliquer les propriétés diélectriques telles que le modèle de Cole-Cole, la relation de Davidson Cole et la loi d'Arrhenius pour déterminer les énergies d'activation.

Références bibliographiques

- [01] cours Matériaux diélectriques 2 Master
- [02] Meredith, R. J. (1998). "Engineers' handbook of industrial microwave heating." The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom. 363 p.
- [03] Martinez-Vega, J. (2010). "Dielectric materials for electrical engineering." John Wiley & Sons, Hoboken, USA. 580 p
- [04] Bodeux, R. (2009). "Rôle des interfaces sur les propriétés diélectriques de condensateurs à base de CCTO déposé par PLD." Thèse de doctorat, Université François-Rabelais. 168p
- [05] Torgovnikov, G. I. (1993). "Dielectric Properties of Wood-Based Materials." Springer Berlin Heidelberg. 169 p.
- [06] Dubois, J. C. (1998). "Propriétés diélectriques des polymères". Techniques de l'ingénieur, E 1 850, 1 -15.
- [07] Orłowska, S. (2003). "Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale". Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon. 134 p.
- [08] Dissado, L. A. et Fothergill J.C. (1992). "Electrical Degradation and Breakdown in Polymers". Peter Peregrinus Ltd, London, United Kingdom. 605 p.
- [09] Laurent, C. (1999). "Diélectriques solides et charge d'espace." Techniques de l'Ingénieur, Génie électrique: D2305, 1-13
- [10] Melle, S. (2005). "Analyse et modélisation des phénomènes de chargement de diélectriques dans les MEMS RF : application à la fiabilité de microcommutateurs électromécaniques micro-ondes." Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse. 167 p
- [11] Debye, P. J. W. (1929). "Polar Molecules." Chemical Catalog CO, New York. 83 p.
- [12] Grossin, D. (2006). "Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières." Thèse de doctorat, Université de Caen. 187 p
- [13] Sahraoui, K. (2008). "Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type BaTiO₃-CaTiO₃." Maitrise en physique, Université Mentouri-Constantine. 98 p.

- [14] Filali, B., Rhazi, J. E. et Ballivy, G. (2006). "Mesure des propriétés diélectriques du béton par une large sonde coaxiale à terminaison ouverte." *Canadian journal of physics*, 84 (5), 365-379.
- [15] E. A. Davis et N. F. Mott, *Phil. Mag.*, 22, 903(1970).
- [16] 'Dielectric relaxation in Glycole, Propylene Glycol and n-Propanol' D.W. Davidson and R.H. Cole, *Journal of Chemical Physics*, 19, pp. 1484–1490, 1951.
- [17] 'A complex plane analysis of α -dispersion in some polymer systems' S. Havriliak and S. Negami, *Journal of Polymer Science*, 14, pp. 99–117, 1966.
- [18] 'Electrical properties of solids.VIII. Dipole moments in polyvinyl chloride-diphenyl systems' R. Fuoss and J. G. Kirkwood.. *J.Am. Chem. Soc.* 63, pp.385, 1941.
- [19] 'Dielectric relaxation in solids', A.K. Jonscher, Chelsea Dielectrics Press,London, 1983.
- [20] N. Zouzou, «Etude de la mobilité moléculaire du P EN destiné à la fabrication des condensateurs: influence de la microstructure»,Toulouse3, 2002.
- [21] P. J. W. Debye, *Polar molecules*. Chemical Catalog Company, Incorporated, 1929.

IV. Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les principales propriétés vibrationnels et diélectriques de l'iodure de méthylène bis-vinyle imidazolium di-cationique avant et après la polymérisation.

IV. A. Techniques expérimentales :

IV.1. Préparation d'échantillon de $[V(CH_2) IM^{2+}] (2I^-)$:

Dans un ballon de 100 ml, le 1- vinyle imidazolium (9,07 ml ,100 mmol) et le 1-2-di-iodométhane (5,07 ml, 50 mmol) ont été dissouts dans le toluène (15ml) et le mélange à été agité à 70°C pendant 5 heures, le mélange réactionnel à été évaporé sous vide et le produit lavé avec l'éther di- éthylique (5×20ml).

IV.2.1. Mesures par Spectrophotomètre FTIR :

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR a pour avantage une sensibilité, une résolution et une vitesse d'acquisition des données particulièrement élevées.

Ces avantages sont compensés par la complexité des appareils et leur coût élevé

La partie la plus importante d'un spectromètre FTIR est l'interféromètre, basé sur le modèle réalisé par Michelson en 1891, il est constitué par [1,2]:

- Une source IR.
- Deux miroirs l'un fixe, et l'autre mobile.
- Une lame séparatrice placée au centre du montage.
- Un indicateur.

La figure (IV.1) présente le principe de l'appareil FTIR, le faisceau IR provenant de la source frappe une lame séparatrice semi-réfléchissante. Il est divisé en deux, une moitié est déviée sur un miroir fixe, l'autre sur miroir mobile. Ces deux faisceaux sont réunis sur la séparatrice, impose au faisceau une différence de marche x connue, puis ils entrent en interférences. Après avoir traversé l'échantillon, le signal optique est recueilli sur le détecteur, son intensité est fonction de la différence de marche x , l'interféro gramme est à nouveau traduit en un spectre par une opération dite transformation de Fourier [1,3].

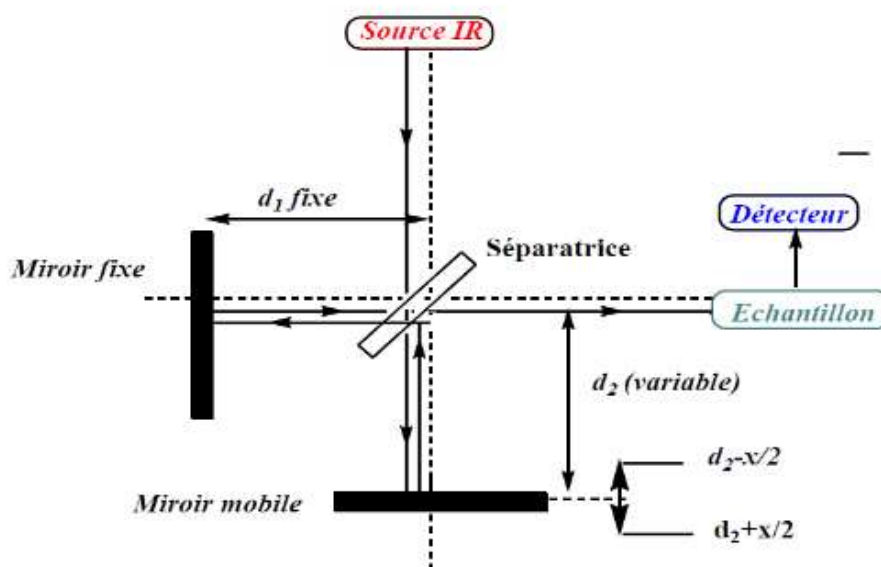


Figure (IV.1): Le principe de fonctionnement d'un appareil FTIR.

IV.2.2. Spectre IR :

Le spectre IR représente la variation de la transmission en % d'un échantillon en fonction du nombre d'onde en cm^{-1} de l'onde incidente. Il est un moyen de déterminer les groupes caractéristiques d'une molécule par utilisation de la Table de données. En d'autres termes, les molécules au passage du rayonnement IR, subissent des mouvements de vibration internes (d'élongation et de déformation).

Dans le spectre IR existe deux zones principales :

- La première correspond à un nombre d'onde supérieur à 1400 cm^{-1} où se trouvent les bandes caractéristiques des liaisons de la molécule.
- Le deuxième zone correspondant à un nombre d'onde inférieur à 1400 cm^{-1} , appelée «empreinte digitale» que nous ne pourrions pas analyser à cause de sa complexité.

Les échantillons sont analysés à l'état solide sous forme de pastilles fines, ces pastilles sont obtenues par pression de 10 tonnes/cm^2 sur l'échantillon pendant deux minutes, Le spectre utilisé dans l'analyse de l'iodure de méthylène bis-vinyle imidazolium et de poly (l'iodure de méthylène bis-vinyle imidazolium) dans la gamme $600\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

IV.3. Mesures diélectriques

IV.3.1. Principe de la mesure par spectroscopie

diélectrique :

Quand un isolant est soumis à un champ électrique $E(t)$ dépendant du temps, un courant $I(t)$ traverse le matériau. Ce courant est une image de la polarisation mais également de la conduction du matériau. La densité de courant $J(t)$ est la somme des densités du courant de conduction $\sigma_0 E(t)$ et du courant de déplacement [4], le courant de diffusion est négligeable devant les autres courants :

$$J(t) = \sigma_0 E(t) + \frac{dD(t)}{dt} \dots \dots \dots (IV.3.1)$$

σ_0 : Représente la conductivité qui correspond au courant de conduction. Aux basses fréquences, la conductivité résulte de la contribution de plusieurs mécanismes de conduction. Dans de nombreux matériaux isolants, la conduction est dominée par le transport des ions libres. La conduction ne provoque pas d'accumulation de charge ni de stockage d'énergie dans le matériau. Aux basses fréquences, l'effet de la conductivité ionique se traduit par une variation de ϵ'' proportionnelle à $1/f$.

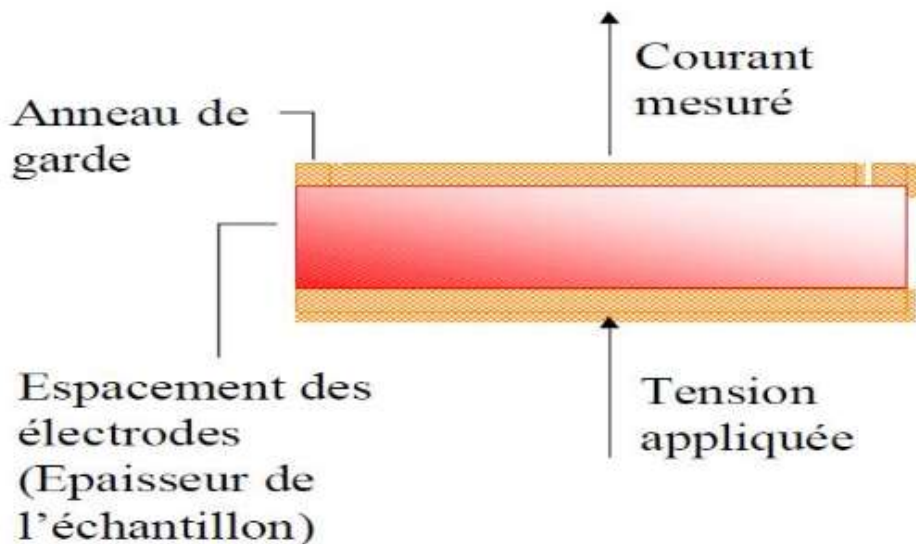


Figure (IV.2): Montage de l'échantillon entre les électrodes [5].

IV.3.2. Dispositifs expérimentaux des mesures diélectriques:

Les mesures diélectriques sont réalisées à l'aide d'un impédance-mètre de type GWINSTEK, LCR-821 sur les deux échantillons :

- L'iodure de méthylène bis-vinyle imidazolium.
- Poly (L'iodure de méthylène bis-vinyle imidazolium).

L'échantillon a un aspect solide sous formes des pastilles, il doit être mis entre deux électrodes.



Figure (IV.3):Banc de mesures diélectriques (Régulateur thermique relié avec l'impédance-mètre GWINSTEK, LCR-821).

IV.B. Résultats et discussions:

IV.1. Etude vibrationnelle du liquide ionique ([V(CH₂)IM²⁺](2I⁻)) dans la région 600-4000 cm⁻¹:

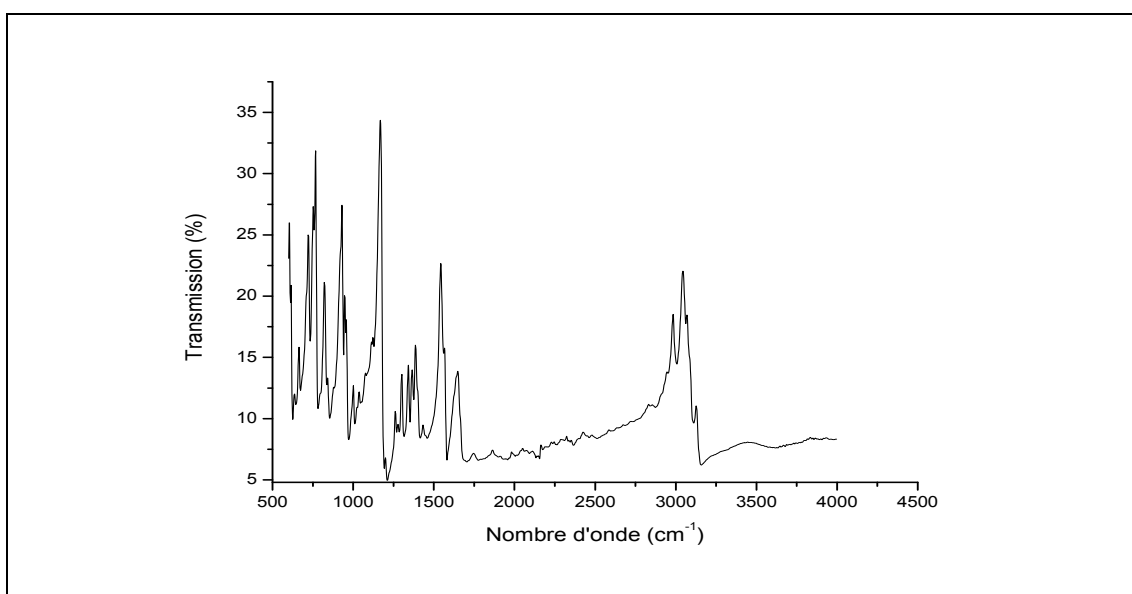


Figure (IV.4): le spectre FTIR de $([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-))$ dans le domaine spectral $600-4000\text{cm}^{-1}$.

IV.1.1. Etude dans la région spectral $600-1400\text{cm}^{-1}$:

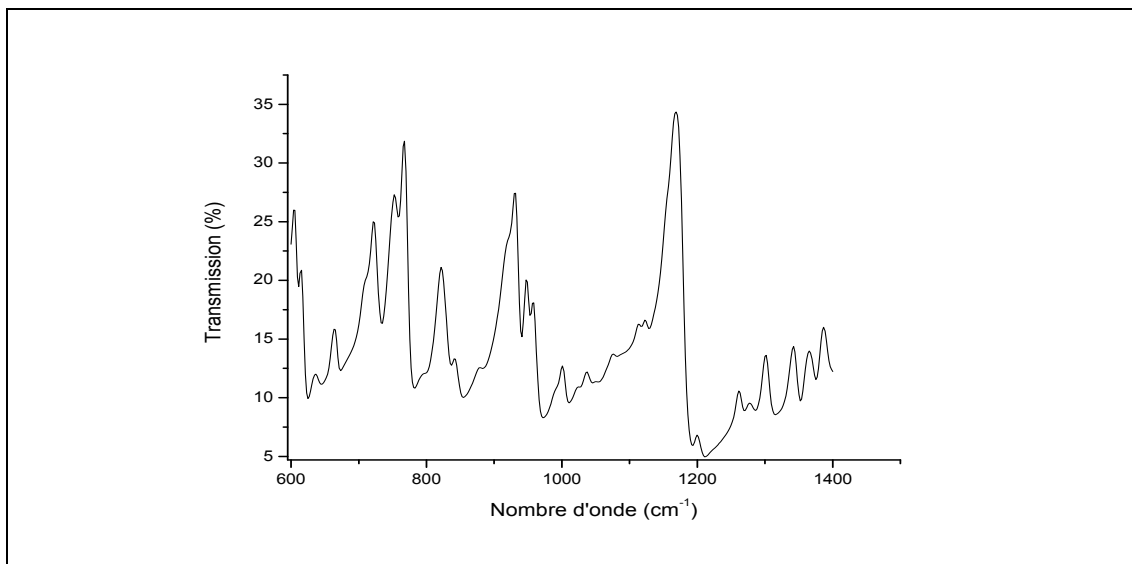


Figure (IV.4.1): le spectre FTIR de $([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-))$ dans le domaine spectral $600-1400\text{cm}^{-1}$.

L'étude de dans la région spectral $600-1400\text{cm}^{-1}$ donne 5 groupes de vibration caractéristique en IR :

Le premier représente la liaison C–H dans le groupe des alcanes avec la prédominance $723, 1366$ et 1387cm^{-1} à vibration de déformation la seule différence est la classe moléculaire.

La deuxième est les aromatiques à la liaison C–H vibre de déformation déterminer la prédominance de 2 modes 751 et 767cm^{-1} dans la gamme $740-770\text{cm}^{-1}$ et 821 et 840cm^{-1} dans la gamme $800-860\text{cm}^{-1}$ mais dans ce cas existe deux types d'adjacents sont 2H et 4H.

Le troisième groupe est alcools et phénols ROH à la liaison O–H vibre de déformation avec la prédominance de 3 modes $1262, 1300$ et 1342cm^{-1} .

Le quatrième est éthers ROR' à la liaison C–O avec la prédominance de 7 modes $930, 946, 956, 1001, 1036, 1168$ et 1199 .elle vibre d'élongation.

Le cinquième ces des alcènes à la liaison C–O vibre de déformation avec prédominance de 2 modes 635 et 664cm^{-1} .

IV.1.2. Etude dans la région spectral 1400-1800 cm^{-1} :

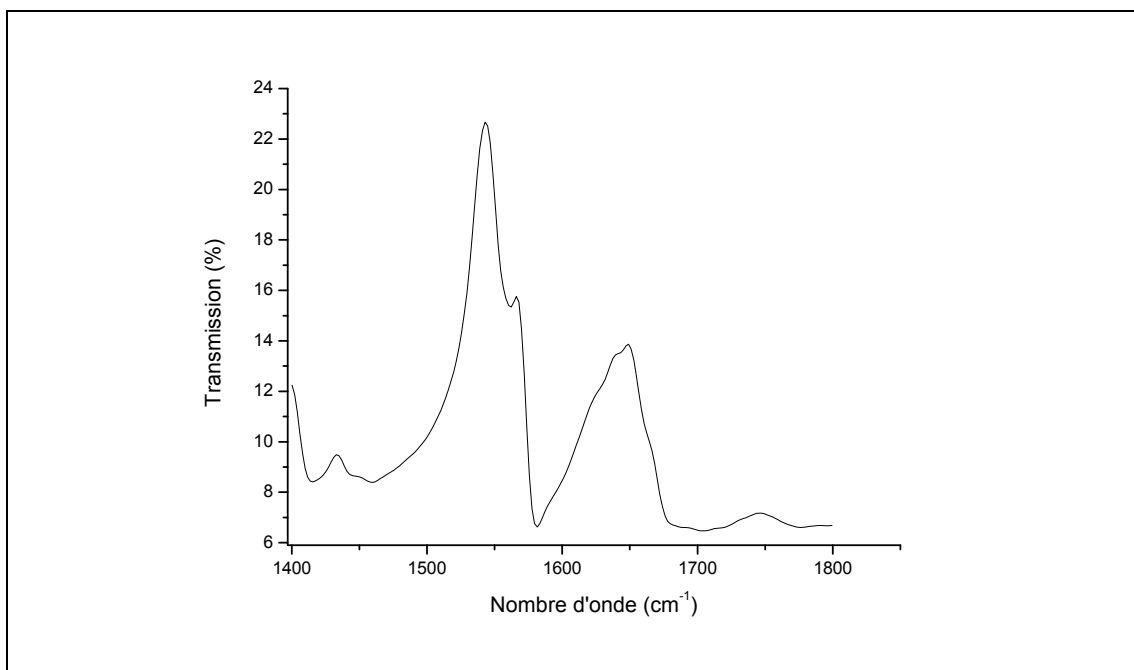


Figure (IV.4.2): le spectre FTIR de $([\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-))$ dans le domaine spectral 1400-1800 cm^{-1} .

En remarque dans cette région 4 groupes des liaisons :

La première donne une liaison C–H vibre de déformation avec une fréquence 1432 cm^{-1} , il est les alcanes.

La deuxième ces amides RCONR'_2 à la liaison N–H vibre de déformation avec la prédominance de 2 modes 1542 et 1565 cm^{-1} .

Le troisième groupe est des alcènes avec une fréquence 1648 cm^{-1} , il est présente la liaison double C=C vibre d'élongation.

Le quatrième est le groupe des cétones présentes la liaison double d'un C=O vibre d'élongation à prédominance 1745 cm^{-1} .

IV.1.3. Etude dans la région spectral 2400-3600 cm^{-1} :

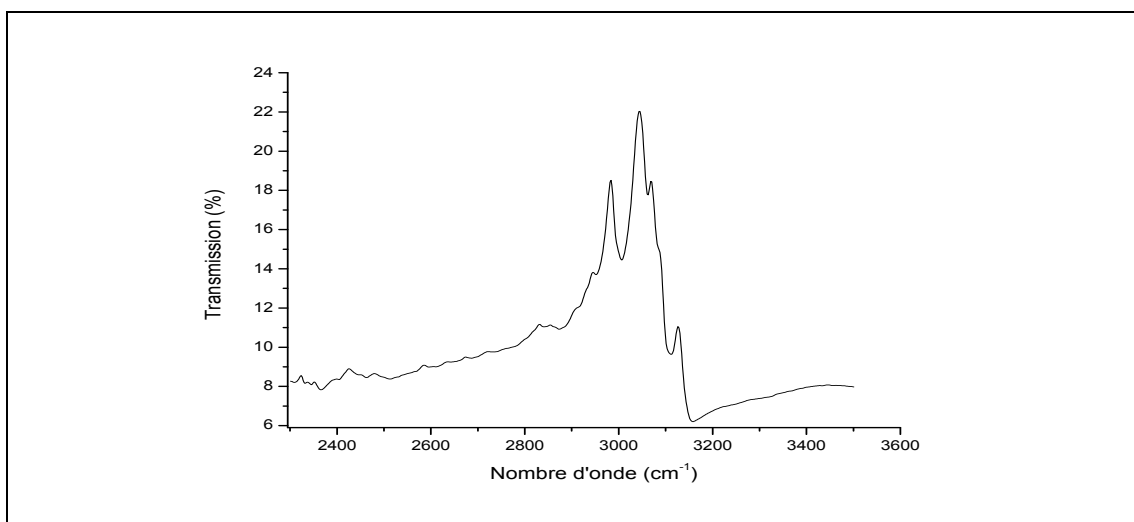


Figure (IV.4.3): le spectre FTIR de $([V(CH_2)IM^{2+}])(2I^-)$ dans le domaine spectral $2400-3600\text{cm}^{-1}$.

Dans cette zone spectrale on observe le groupe des alcools et phénols ROH à la liaison O–H d’une vibration d’élongation, avec prédominance de 6 modes 2829, 2944, 2985, 3043, 3070 et 3124cm^{-1} dans la gamme $2500-3200\text{cm}^{-1}$.

Tableau IV.1 : tableau des liaisons et mode de vibration de $([V(CH_2)IM^{2+}])(2I^-)$.

les liaisons	Mode de vibration	Référence
C–H	Vibration de déformation et d’élongation	[6]
O–H	Vibration de déformation et d’élongation	[6]
C–O	Vibration de déformation et d’élongation	[6]
N–H	Vibration de déformation	[6]
C=C	Vibration d’élongation	[6]
C=O	Vibration d’élongation	[6]

IV.2. Etude de l'échantillon poly ($[(V(CH_2)IM^{2+})](2I^-)$) dans la région $600-4000\text{ cm}^{-1}$:

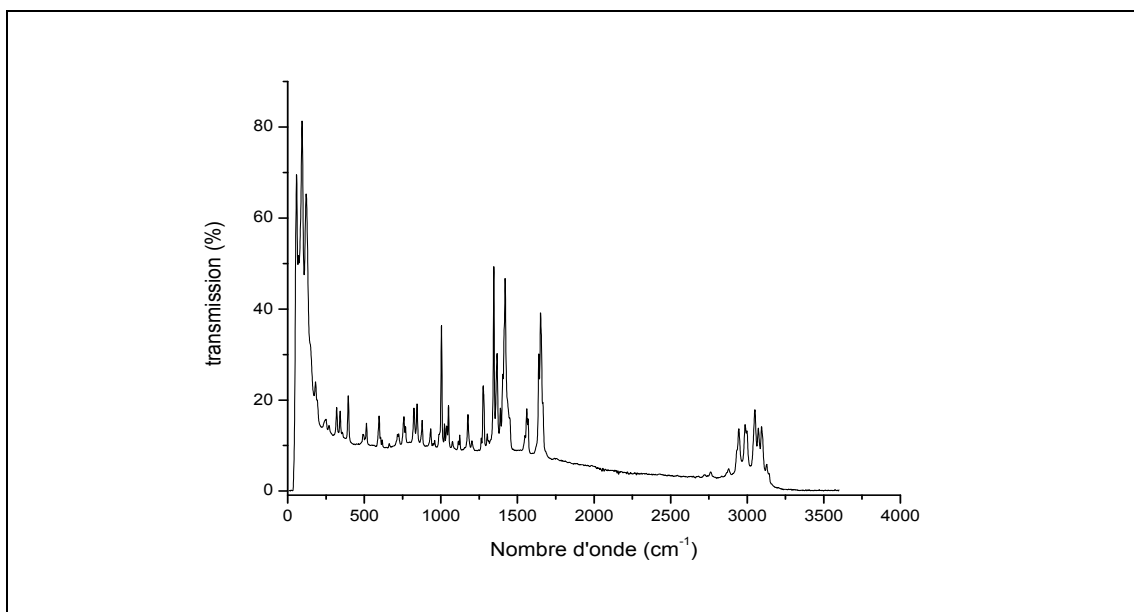


Figure (IV.5): le spectre FTIR de poly ($[(V(CH_2)IM^{2+})](2I^-)$) dans le domaine spectral $600-4000\text{cm}^{-1}$.

IV.2.1. Etude dans la région spectral $50-500\text{ cm}^{-1}$:

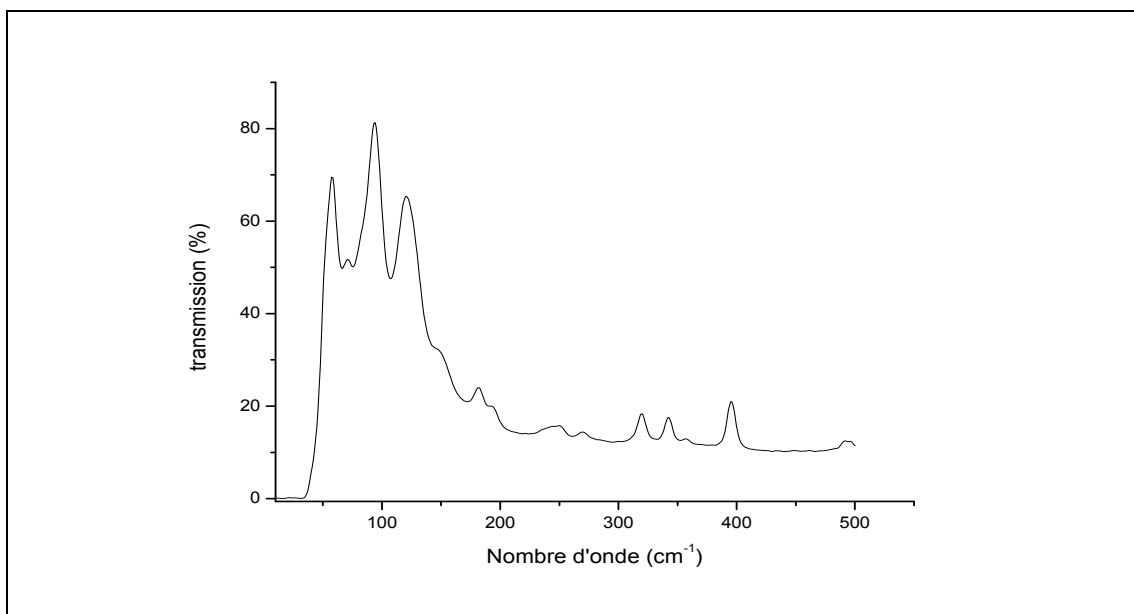


Figure (IV.5.1): le spectre FTIR de poly ($[(V(CH_2)IM^{2+})](2I^-)$) dans le domaine spectral $100-500\text{cm}^{-1}$.

Dans cette région en remarque deux groupes des liaisons vibrationnels sont :

La première est éthylène, il est donnée 3 bandes de vibration sont 45-105, 110-180, 125-335 vibre d'élongation d'une liaison C-H.

Le deuxième est éthers, il est déterminé la liaison O-C-C avec prédominance de 2 modes 342 et 396 vibre de déformation.

IV.2.2. Etude dans la région spectral 500-1200cm⁻¹ :

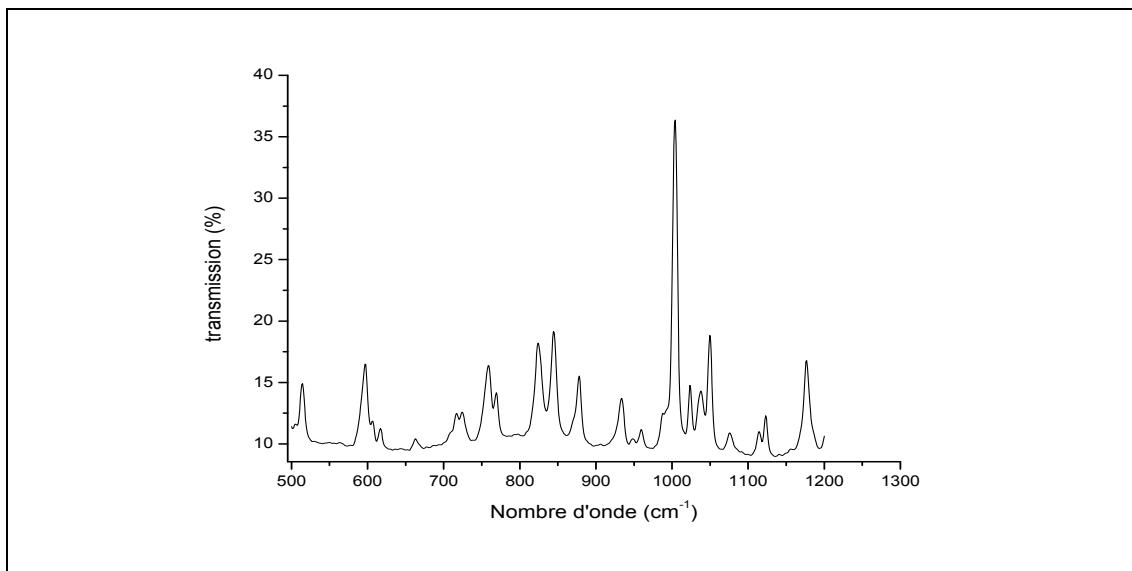


Figure (IV.5.2): le spectre FTIR de poly $(([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-)))$ dans le domaine spectral 500-1200cm⁻¹.

L'étude de poly $(([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-)))$ dans la région 500-1200 représente 3 groupes principale :

La première donne une liaison C-Br avec la prédominance de 2 modes 512 et 596cm⁻¹ dans la gamme 500-600cm⁻¹, d'autre part existe la gamme 600-800cm⁻¹ d'une liaison C-Cl avec la prédominance de 5 modes 615, 663, 722, 759 et 768 cm⁻¹. Les deux liaisons sont vibrée d'élongation, elles sont composees halogènes.

La deuxième est les aromatiques à la liaison C-H vibre de déformation déterminer la prédominance de 2 modes 822 et 843 cm⁻¹. d'autre terme la gamme 835-910cm⁻¹ à prédominance 879 cm⁻¹ mais dans ce cas existe deux types d'adjacents sont 2H et 1H.

Le troisième groupe est des anhydrides RCO-O-COR' avec la prédominance de 6 modes 1023, 1038, 1051, 1076, 1122 et 1177 cm⁻¹. la liaison existe est C-O vibre d'élongation.

IV.2.3. Etude dans la région spectral 1400-1800cm⁻¹ :

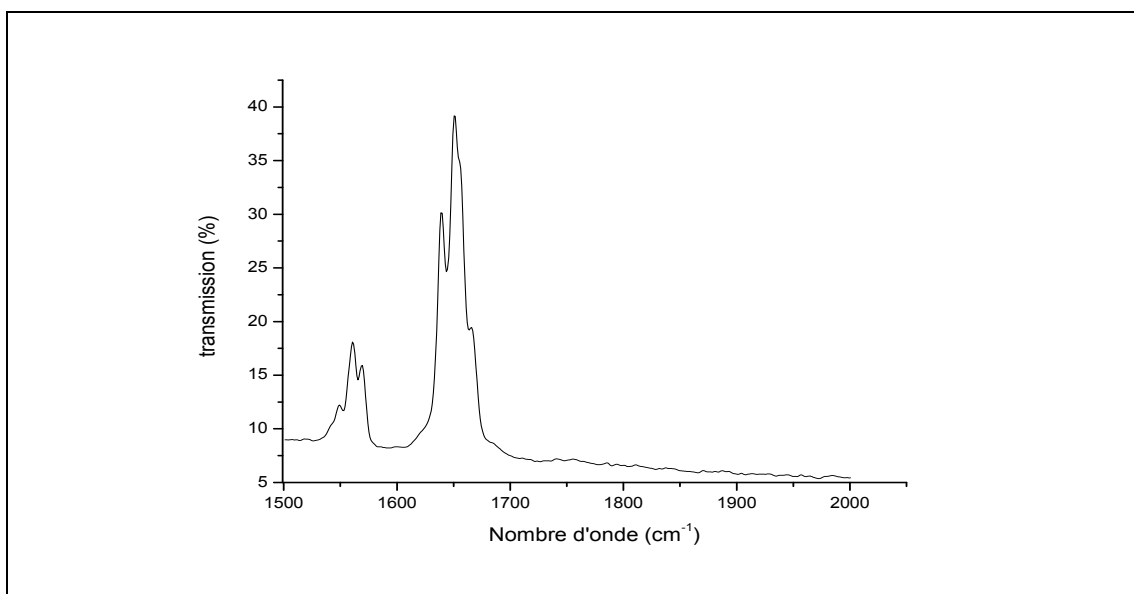


Figure (IV.5.3): le spectre FTIR de poly $(([V(CH_2)IM^{2+}])(2I^-))$ dans le domaine spectral $1400-1800\text{cm}^{-1}$.

Dans ce cas existe un seule groupe est amides RCONR'2 mais à deux classes :

La première classe est amide secondaire à la liaison N–H vibre de déformation avec la prédominance de 3 modes $1548, 1561$ et 1569cm^{-1} .

La deuxième classe est amide tertiaire à la liaison double C=O vibre d'élongation avec la prédominance de 2 modes 1638 et 1650cm^{-1} .

IV.2.4. Etude dans la région spectral $2400-3600\text{cm}^{-1}$:

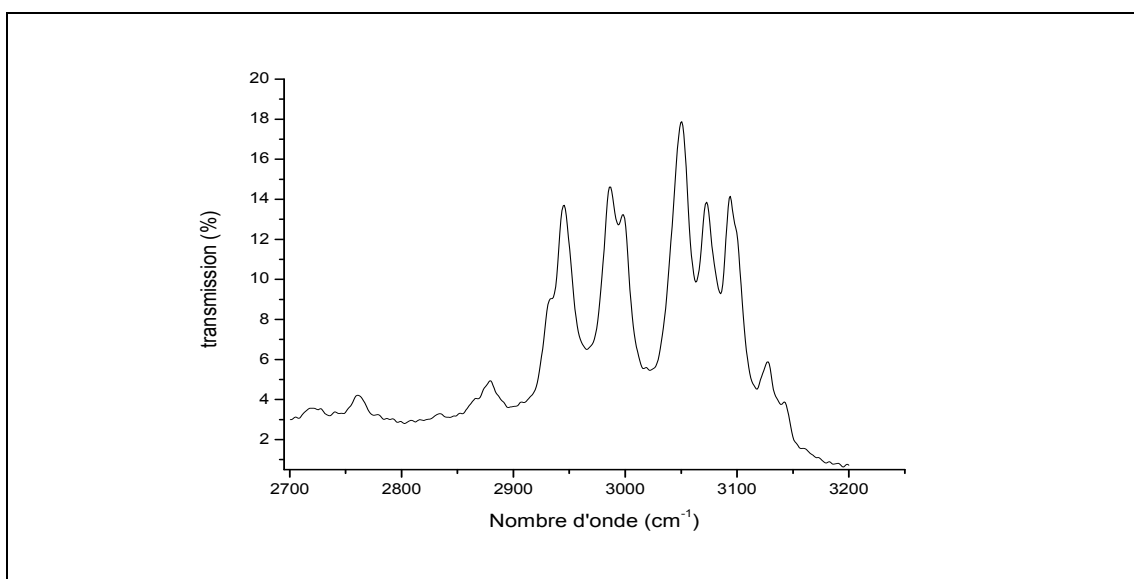


Figure (IV.5.4): le spectre FTIR de poly $(([V(CH_2)IM^{2+}])(2I^-))$ dans le domaine spectral $2400-3600\text{cm}^{-1}$.

En remarque dans cette région 3 groupes des liaisons :

La première groupe est des aldéhydes à la liaison C–H vibre d'élongation avec la prédominance de 2 modes 2761 et 2878 cm^{-1} .

La deuxième est les allènes avec prédominance de 2 modes 2985 et 3049 cm^{-1} . Elle est une liaison C–H vibre d'élongation.

Le troisième groupe est des amines à la liaison N–H vibre d'élongation avec la prédominance de 3 modes 3072, 3094 et 3127 cm^{-1} .

Tableau IV.2 : tableau des liaisons et mode de vibration de poly $([\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-))$.

les liaisons	Mode de vibration	Référence
C–H	Vibration de déformation et d'élongation	[6,7]
O–C–C	Vibration de déformation	[7]
C–Br	Vibration d'élongation	[6]
C–Cl	Vibration d'élongation	[6]
C–O	Vibration d'élongation	[6]
N–H	Vibration de déformation et d'élongation	[6]
C=O	Vibration d'élongation	[6]

IV. Partie II: mesure diélectrique de $([\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-))$ et poly $([\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-))$.

IV.1. Variation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction la température:

La permittivité, plus précisément permittivité diélectrique, est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué [5] Dans cette partie nous présentons les figures de l'évolution de la permittivité réelle et imaginaire en fonction de température à des différentes fréquences d'un échantillon de L'iodure de méthylène bis-vinyle imidazolium avant et après la polymérisable.

IV.2. Etude d'un échantillon $([\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-))$:

IV.2.1.L'évolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction la température à différents fréquences :

On fait varier la température de 295 K à 400 K par un pas de mesure égale 5K, la

géométrie d'échantillon est cylindrique à épaisseur 0,9mm avec une tension de mesure 300mv.

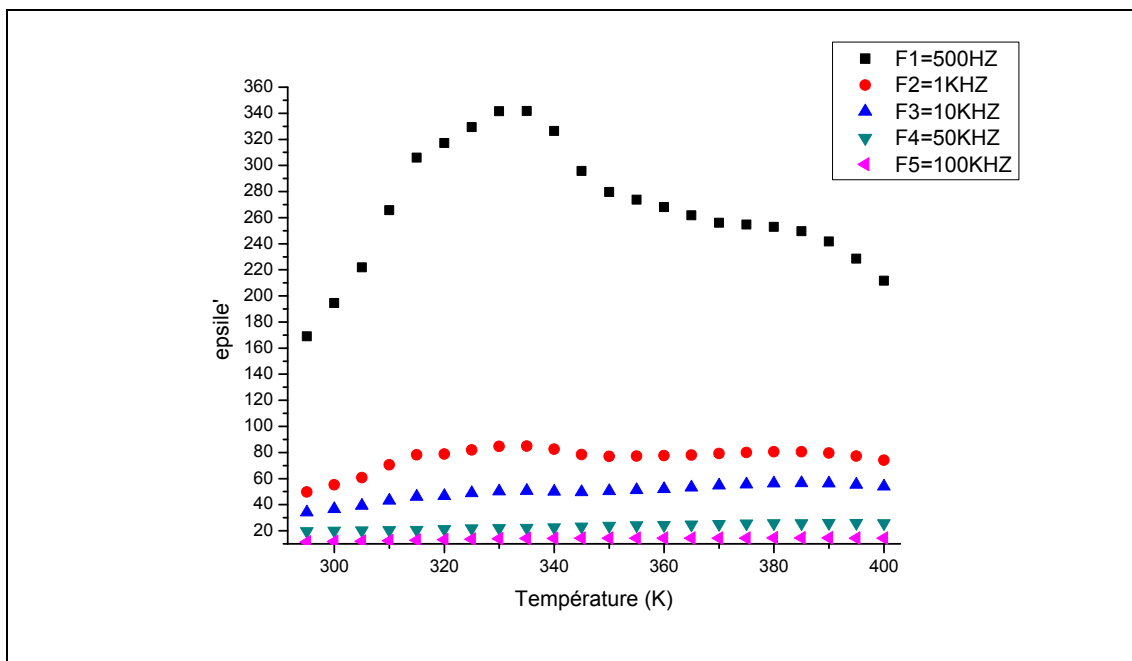


Figure (IV.6.1): variation de permittivité (ϵ') en fonction de la température de $[\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-)$ à différentes fréquences.

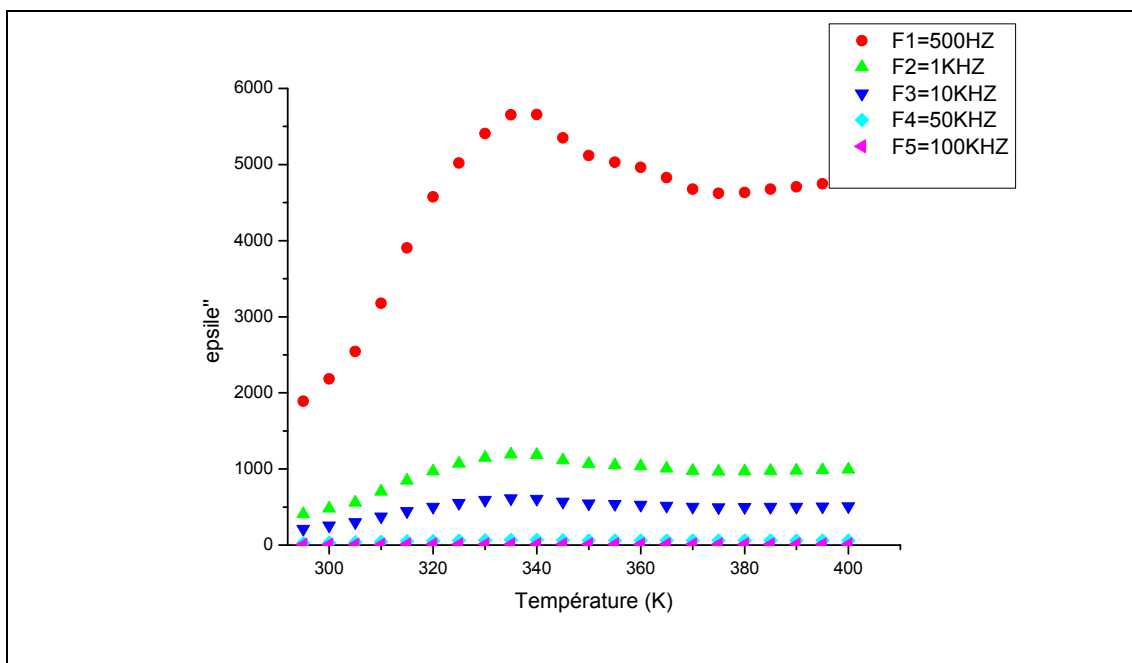


Figure (IV.6.2): variation de permittivité (ϵ'') en fonction de la température de $[\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-)$ à différentes fréquences.

IV.2.2. L'évolution de la partie réelle de la conductivité en fonction la température à différents fréquences :

De chapitre III la partie réelle de la conductivité est $\sigma' = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''$

Avec $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ et $\omega = 2\pi f$

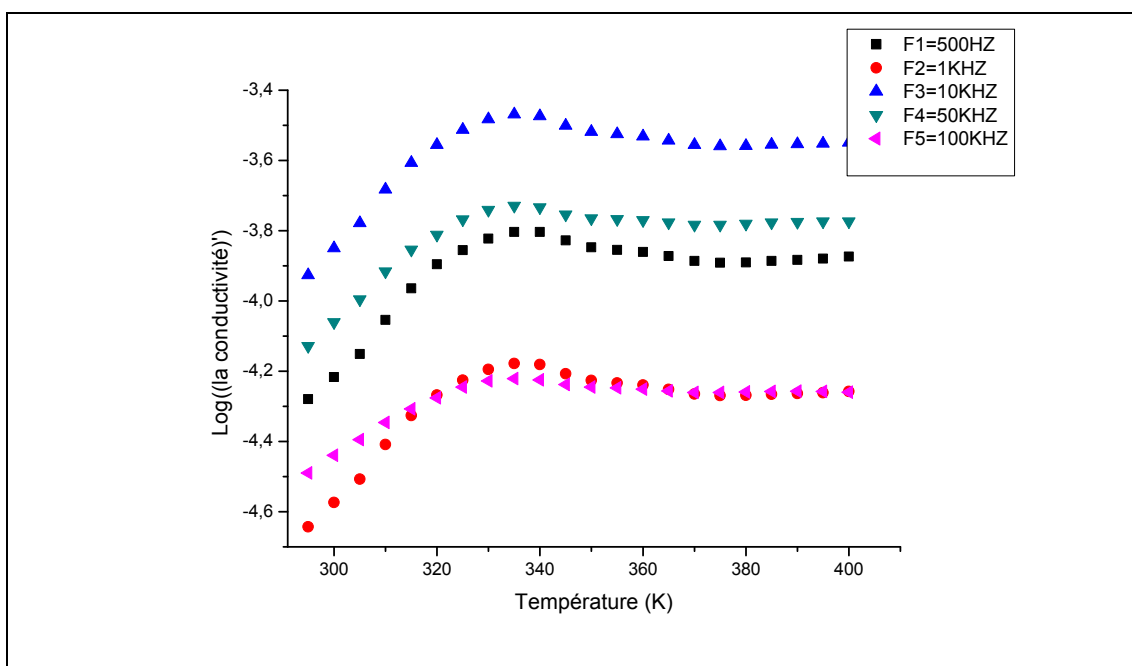


Figure (IV.7): variation de $\text{Log}(\sigma')$ en fonction de la température de $([\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-))$ à différent fréquence.

A partir des deux figures (Figure (IV.6.1) et (IV.6.2)) nous remarquons une augmentation importante des permittivités relatives réelle (ε') et imaginaire (ε'') pour les fréquences suivante 10KHZ, 1KHZ, 500HZ et 100HZ au voisinage la température de début de fusion (334K).

D'autre part, nous remarque aussi que logarithme la partie réelle de la conductivité $\text{Log}(\sigma'(\Omega^{-1}\text{m}^{-1}))$ est augmente pour les fréquences 100KHZ, 50KHZ, 10KHZ, 1KHZ et 50HZ et de manière un peu faible pour la fréquence à 100HZ au voisinage point de fusion.

IV.3. Etude d'un échantillon de poly ($([\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-))$) :

IV.3.1. L'évolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction la température à différents fréquences :

On fait varier la température de 296 K à 401 K par un pas de mesure égale 5K, la géométrie d'échantillon est cylindrique à épaisseur 1mm avec une tension de mesure 300mv.

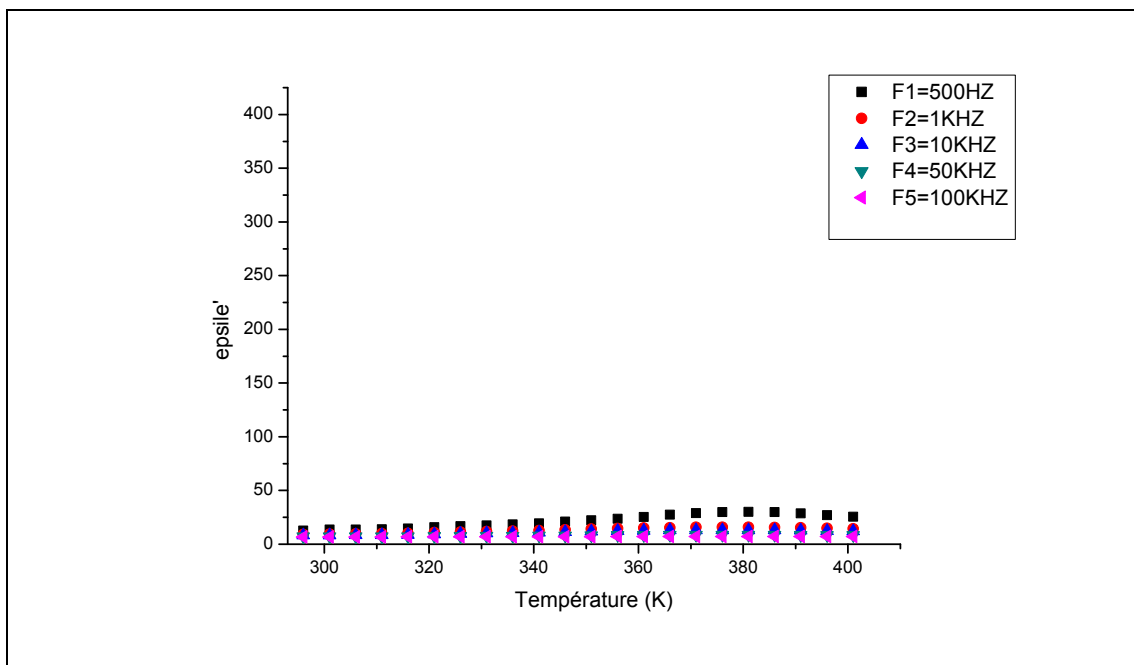


Figure (IV.8.1): variation de permittivité (ϵ') en fonction de la température de poly ($[(V(CH_2)IM^{2+})_2(I^-)]$) à différentes fréquences.

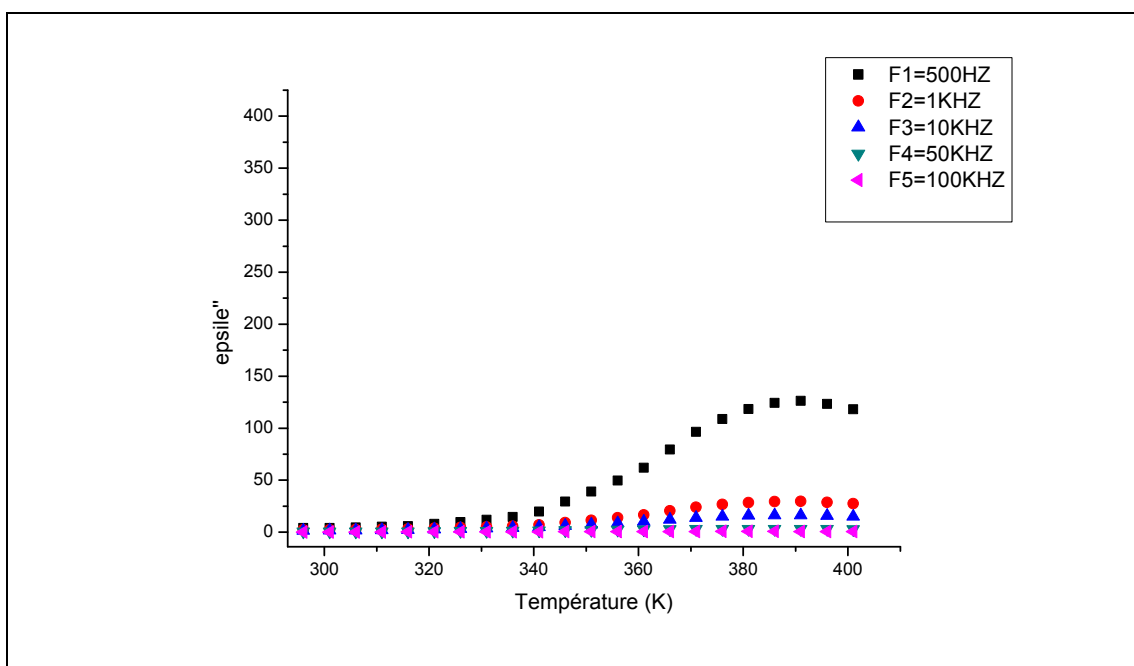


Figure (IV.8.2): variation de permittivité (ϵ'') en fonction de la température de poly ($[(V(CH_2)IM^{2+})_2(I^-)]$) à différentes fréquences.

IV.3.2. L'évolution de partie réelle de la conductivité en fonction la température à différents fréquences :

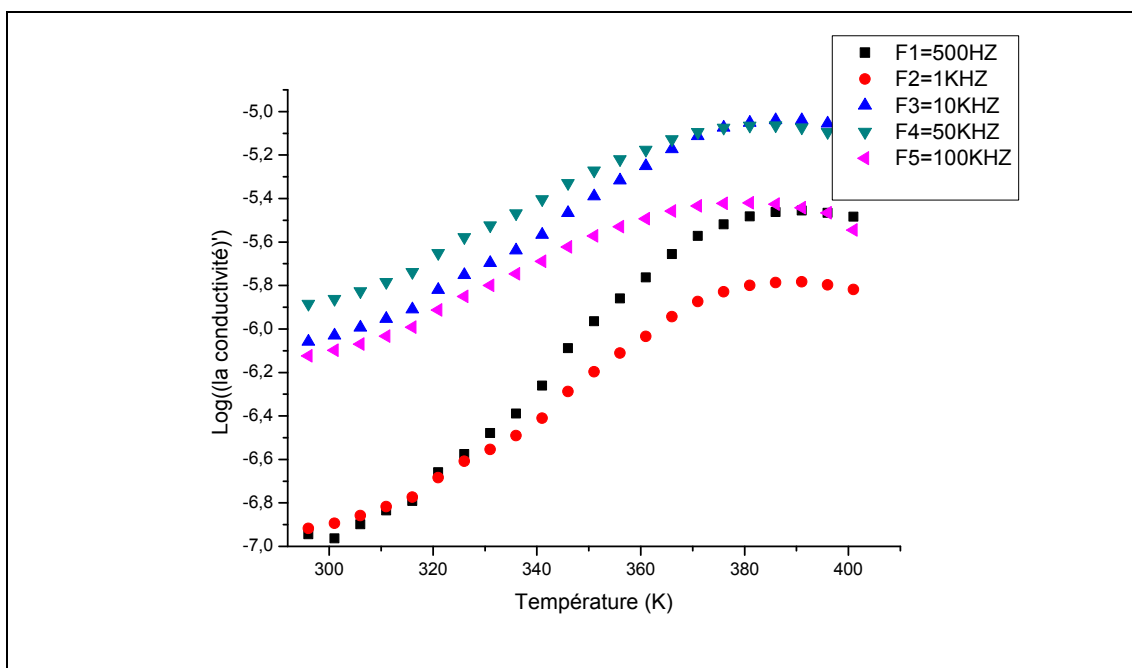


Figure (IV.9): variation de $\text{Log}(\sigma')$ en fonction de la température de poly ([V (CH₂)IM²⁺](2I⁻)) à différent fréquence.

A partir les deux courbes $\varepsilon' = f(T)$ et $\varepsilon'' = f(T)$ nous remarquons une augmentation importante des permittivités imaginaires. Par contre les permittivités réelle, elles sont un peu faible après le point de fusion pour les fréquences 100KHZ, 50KHZ, 10KHZ, 1KHZ et 500HZ.

D'autre part, la variation du logarithme la partie réelle de la conductivité $\text{Log}(\sigma'(\Omega^{-1}m^{-1}))$ présente une augmentation après le point de fusion pour les 5 fréquences 100KHZ, 50KHZ, 10KHZ, 1KHZ et 500HZ.

IV.4. Détermination de l'énergie d'activation :

On détermine l'énergie d'activation d'après la loi d'Arrhenius décrite dans le chapitre III :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/K_B T}$$

Par conséquent, on a :

$$\text{Log}(\sigma) = \text{Log}(\sigma_0) - \frac{E_a}{K_B T}$$

Alors :

$$\text{Log}(\sigma) = \text{Log}(\sigma_0) - \frac{E_a \times 1000}{1000 \times K_B T}$$

Donc on assimile les courbes à des droites d'équation :

$$y = ax + b$$

On déduit la pente de la droite :

$$a = \frac{-E_a}{1000 K_B}$$

D'où l'énergie d'activation déterminée par :

$$E_a = -1000 a K_B$$

IV.4.1. L'évolution de la conductivité en fonction la température à différents fréquences :

Les deux figures représentent respectivement la variation de logarithme la conductivité $\text{Log}(\sigma(\Omega^{-1}m^{-1}))$ en fonction la température à différent pour $([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-))$ et $\text{poly}([V(CH_2)IM^{2+}](2I^-))$.

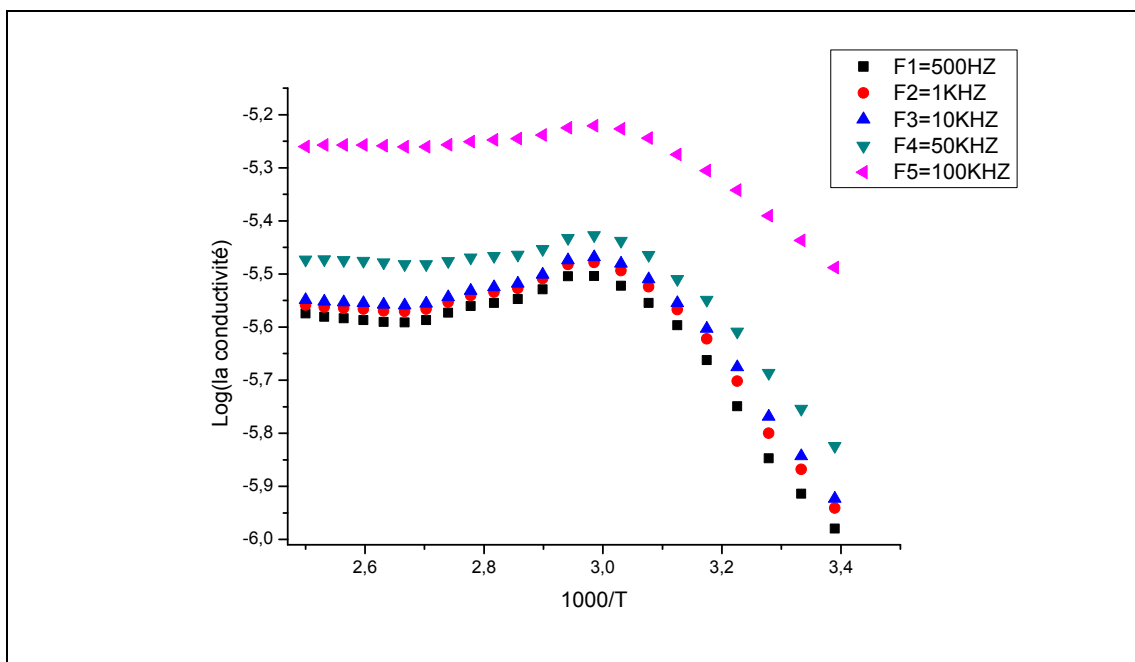


Figure (IV.10): variation de $\text{Log}(\sigma)$ en fonction de la température de ([V (CH₂)IM²⁺])(2I⁻) à différent fréquence.

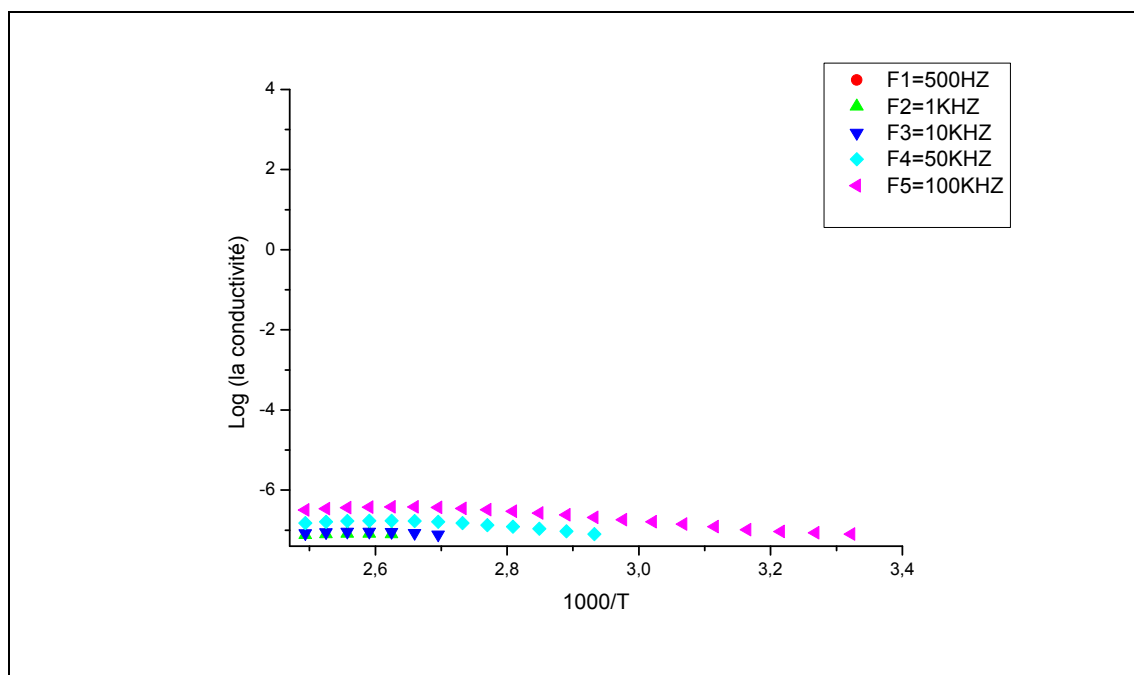


Figure (IV.10): variation de $\text{Log}(\sigma)$ en fonction de la température de poly ([V (CH₂)IM²⁺])(2I⁻) à différent fréquence.

Tableau IV.3 : l'énergie d'activation de [V (CH₂)IM²⁺])(2I⁻) et poly ([V (CH₂)IM²⁺])(2I⁻) .

L'énergie E_a (eV)	F2=500HZ	F3=1 KHZ	F4=10 KHZ	F5=50 KHZ	F6=100K HZ	moyenne E_a (eV)
([V (CH ₂)IM ²⁺])(2I ⁻)	0.027	0.024	0.023	0.023	0.015	0.033
poly (([V (CH ₂)IM ²⁺])(2I ⁻))	0.000	0.014	0.013	0.058	0.077	0.049

IV.5. Conclusion :

Ce chapitre propose une étude expérimentale sur le comportement vibrationnel et diélectrique d'un liquide ionique ($[\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-)$) et son polymère le poly ($[\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}](2\text{I}^-)$) par la spectroscopie FTIR et les mesures diélectriques. Dans une première partie, nous avons expliqué les résultats IR. Nous avons étudié la région $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ pour déterminer les liaisons. Nous avons étudié aussi les paramètres diélectriques $\varepsilon' = f(T)$, $\varepsilon'' = f(T)$ et $\text{Log}(\sigma') = f(T)$. Nous avons pu déterminer à partir de ces mesures, le point de fusion de l'iodure méthylène bis-vinyle imidazolium qui est de 334 K environ et l'augmentation des ε' , ε'' et σ' est associée à l'apparition du phénomène de polarisation des électrodes.

Références bibliographiques

- [01] G. Lagaly, M. Ogawab, I. Dékány, « Clay mineral–organic interactions », *Developments in Clay Science*, vol. 5, p. 435-505, 2013.
- [02] A. Zazoua, I. Kazane, N. Khedimallah, C. Dernane, A. Errachid, et N. Jaffrezic-Renault, « Evidence of ammonium ion-exchange properties of natural bentonite and application to ammonium detection », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, no. 8, p. 5084–5089, 2013.
- [03] L. I. Min, W. Li, J. CHEN, Y. JIANG, et W. WANG, « Adsorption performance and mechanism of bentonite modified by ammonium bromide for gas-phase elemental mercury removal », *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 42, no. 10, p. 1266–1272, 2014.
- [04] Z. Li, W.-T. Jiang, P.-H. Chang, G. Lv, et S. Xu, « Modification of a Ca-montmorillonite with ionic liquids and its application for chromate removal », *Journal of hazardous materials*, vol. 270, p. 169–175, 2014.
- [05] Courtney, W. E. (1970). Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability microwave insulators. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 18(8), 476-485.
- [06] Université Mohammed V-Agdal/Faculté des Sciences/SMC5/SPECTROSCOPIE / TABLES IR.
- [07] *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies* by John Wiley & Sons Ltd page 76, 2001.

Conclusion générale

Notre travail a été basé sur l'étude des propriétés vibrationnelles et diélectriques des liquides ioniques et poly (liquides ioniques) par le spectre FTIR et l'effet diélectrique.

Nous avons choisi pour notre étude un liquide ionique di-cationique, nous préparons un échantillon solide de l'iodure de méthylène bis-vinyle imidazolium ($[\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}] (2\text{I}^-)$), nous avons analysé l'échantillon avant et après la polymérisation.

La première partie de ce travail, nous a permis d'expliquer les résultats expérimentaux d'un spectre FTIR, nous utilisons la gamme $[600-4000 \text{ cm}^{-1}]$ pour déterminer les groupes et les liaisons. Nous remarquons dans cette partie la liaison la plus sensible est C-H.

Dans la deuxième partie, l'étude des mesures diélectriques nous a permis de montrer l'évolution de la partie réelle, la partie imaginaire de la permittivité et la conductivité en fonction de la température à différentes fréquences. Dans ce cas, nous avons utilisé ces résultats pour déterminer l'énergie d'activation. L'énergie d'activation du poly ($[\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}] (2\text{I}^-)$) est supérieure par rapport à celle du liquide ionique correspondant ($[\text{V}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}] (2\text{I}^-)$). Ceci est une conséquence logique du changement de structure qui devient de plus en plus rigide en fonction de la polymérisation. Le point de fusion a été déduit à partir des mesures diélectriques.

Résumé :

Ce travail mémoire de master a pour objectifs de l'étude des caractéristiques vibrationnelles et diélectriques de $([V(CH_2) IM^{2+}] (2I^-))$ et poly $(([V(CH_2) IM^{2+}] (2I^-)))$.

Une comparaison d'analyse FTIR entre $([V(CH_2) IM^{2+}] (2I^-))$ et poly $(([V(CH_2) IM^{2+}] (2I^-)))$. Dans ce cas, le spectre Raman plus remarquons par rapport le poly $(([V(CH_2) IM^{2+}] (2I^-)))$.

D'autre comparaison des comportements diélectriques $([V(CH_2) IM^{2+}] (2I^-))$ et poly $(([V(CH_2) IM^{2+}] (2I^-)))$ détermine les permittivités relatives réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'') et logarithme de la conductivité. nous confirmons que la conductivité du liquide ionique est plus élevée que celle du poly (liquide ionique).

المخلص:

تهدف مذكرة التخرج هذه إلى دراسة المميزات الاهتزازية والعازل ل $([V(CH_2) IM^{2+}] (2I^-))$ و poly $(([V(CH_2) IM^{2+}] (2I^-)))$

نعطى مقارنة بتحليل طيف الأشعة فوق الحمراء لفوريي بين $([V(CH_2) IM^{2+}] (2I^-))$ و poly $(([V(CH_2) IM^{2+}] (2I^-)))$ في هذه الحال، الطيف ريمان جد ملاحظ في poly $(([V(CH_2) IM^{2+}] (2I^-)))$.

مقارنة أخرى في القياسات العازلة $([V(CH_2) IM^{2+}] (2I^-))$ و poly $(([V(CH_2) IM^{2+}] (2I^-)))$ يحدد السماحية النسبية الحقيقية (ϵ') والخيالية (ϵ'') و $\text{Log}(\sigma)$. نحن نوكد أن الناقله السوائل الأيونية اكبر من ناقل متعدد السوائل الأيونية.