



Application de la métathèse à la dégradation contrôlée de polydiènes pour la synthèse de copolymères et à l'élaboration d'ionogels

Ronan Le Coz Botrel

► To cite this version:

Ronan Le Coz Botrel. Application de la métathèse à la dégradation contrôlée de polydiènes pour la synthèse de copolymères et à l'élaboration d'ionogels. Chimie organique. Normandie Université, 2019. Français. NNT : 2019NORMC261 . tel-02520014v1

HAL Id: tel-02520014

<https://theses.hal.science/tel-02520014v1>

Submitted on 26 Mar 2020 (v1), last revised 27 Mar 2020 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Application de la métathèse à la dégradation contrôlée de polydiènes pour la synthèse de copolymères et à l'élaboration d'ionogels.

**Présentée et soutenue par
Ronan LE COZ BOTREL**

**Thèse soutenue publiquement le 16/12/2019
devant le jury composé de**

Mme SOPHIE GUILLAUME	Directeur de recherche au CNRS, Université Rennes 1	Rapporteur du jury
M. ERIC LEROY	Directeur de recherche, Université de Nantes	Rapporteur du jury
Mme ANNIE-CLAUDE GAUMONT	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Président du jury
M. NASREDDINE KEBIR	Maître de conférences, INSA de Rouen Normandie	Membre du jury

Thèse dirigée par ISABELLE DEZ et JEAN-FRANCOIS PILARD, Laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique (Caen)



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



Normandie de Chimie



Remerciements

En premier lieu, je remercie les membres du jury, Sophie Guillaume, Eric Leroy, Nasseddine Kebir et Annie-Claude Gaumont d'avoir accepté de juger mes travaux de thèse. Je remercie aussi ma directrice de thèse, Isabelle Dez, et mon codirecteur, Jean-François Pilard, de m'avoir fait confiance pour cette thèse.

Merci à Valérie Pralong pour sa collaboration. Merci Audric pour le temps passé à analyser mes échantillons et à m'expliquer les mesures.

Saloua et Sami, je souhaite vous remercier particulièrement pour votre bienveillance et pour l'importance que vous avez eue dans le cadre de cette thèse. Je vous souhaite le meilleur pour la suite.

Merci à l'équipe LLP. Merci Honoré et Ronan (Le Goff, pas moi bien sûr) pour votre aide lors de mon arrivée. Nhàn, merci pour ta gentillesse et ta confiture. Loïc, je garde espoir de te battre un jour aux pronostics. Merci d'avoir contribué à la bonne ambiance dans ton équipe. Cyprien, merci et bonne continuation. David, merci d'avoir partagé ton intérêt pour la bande dessinée. Romuald, Florian, Julie, Bidur, Yoga, Mohammad, c'était un plaisir de passer de temps en temps discuter avec vous au CNRT. Romuald, heureusement que tu es là pour expliquer comment utiliser les appareils. Merci pour ton aide et tes conseils. Julie, Florian, j'espère qu'on restera en contact. Je garde d'excellents souvenirs du « congrès » à Montpellier et des quelques soirées passées avec vous.

Je remercie parmi les permanents des autres équipes ceux qui ont une bonne raison d'être remerciés, en particulier Jean-Luc et Manu.

Merci aux doctorants, post-doctorants et techniciens d'avoir rendu ces trois années plus facilement supportables. Thomas et Éléonore, j'ai eu de la chance de partager ces trois années avec vous. Merci pour votre soutien. Di, merci encore pour les soirées barbecue et raviolis chinois. Nathalie, tu es une sainte. Merci pour tous les services que tu rends. Alya, merci d'avoir été à l'initiative de nombreuses sorties. Bonne chance pour le reste de ta thèse. Mallaury et Alexis, j'envie sincèrement votre franchise, particulièrement envers les personnes que vous n'appréciez pas. J'ai beaucoup aimé tester des restaurants avec vous. Fatima et Clémence, merci d'avoir partagé mon intérêt pour les livres : cela me permet de vous adresser un remerciement sincère sans trop d'impudeur. Fatima, tu as un livre dont les initiales sont LPP et dont le chapitre XXI résume bien notre amitié. Clémence, dans L'ILDL'Ê, le § 5 du chapitre 9 de la 5^e partie indique la raison globale pour laquelle je suis heureux de te connaître.

Pour finir, j'embrasse ma famille, dont je suis très fier de faire partie.

Liste des abréviations

[BF ₄] ⁻ , tétrafluoroborate	PBMA, poly(méthacrylate de benzyle)
[C _n C ₁ im] ⁺ , 1-alkyl-3-méthylimidazolium	PDMS, polydiméthylsiloxane
[C _n C ₁ pyrr] ⁺ , 1-alkyl-1-méthylpyrrolidinium	PEGMEMA, poly(éthylène glycol) éther de méthacrylate de méthyle
[C _n py] ⁺ , 1-alkylpyridinium	PEO, <i>poly(ethylene oxide)</i> (poly(éthylène glycol))
[N(CN) ₂] ⁻ , dicyanamide	PHEMA, poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle)
[N _{k,l,m,n}] ⁺ , tétraalkylammonium	PIPAA, poly(<i>N</i> -isopropyl acrylamide)
[NTf ₂] ⁻ , bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	PMMA, poly(méthacrylate de méthyle)
[OTf] ⁻ , trifluorométhylsulfonate	PS, polystyrène
[PF ₆] ⁻ , hexafluorophosphate	PTFE, polytétrafluoroéthylène
[P _{k,l,m,n}] ⁺ , tétraalkylphosphonium	PVC, poly(chlorure de vinyle)
ADMET, <i>acyclic diene metathesis</i> (métathèse de diène acyclique)	RAFT, <i>reversible addition-fragmentation chain transfer</i> (polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation)
AIBN, azobisisobutyronitrile	RCM, <i>ring-closing metathesis</i> (métathèse par fermeture de cycle)
ATC, agent de transfert de chaîne	RMN, résonance magnétique nucléaire
BDO, <i>cis</i> -2-butène-1,4-diol	ROM, <i>ring-opening metathesis</i> (métathèse par ouverture de cycle)
CH ₂ Cl ₂ , dichlorométhane	ROMP, <i>ring-opening metathesis polymerization</i> (polymérisation par métathèse par ouverture de cycle)
CM, <i>cross metathesis</i> (métathèse croisée)	RTIL, <i>room temperature ionic liquid</i> , liquide ionique à température ambiante
CNT, <i>carbon nanotubes</i> , nanotubes de carbone	SBR, <i>styrene-butadiene rubber</i> , poly(styrène-co-butadiène)
<i>D</i> , dispersité	SBS, poly(styrène- <i>b</i> -butadiène- <i>b</i> -styrène)
DBTDL, dilaurate de dibutylétain	SEC, <i>size exclusion chromatography</i> (chromatographie d'exclusion stérique)
DSC, <i>differential scanning calorimetry</i> (calorimétrie différentielle à balayage)	SiO ₂ , dioxyde de silicium
EtOAc, acétate d'éthyle	<i>T_g</i> , température de transition vitreuse
EtOH, éthanol	TGA, <i>thermogravimetric analysis</i> (analyse thermogravimétrique)
<i>f_{li}</i> , fraction massique en liquide ionique	THF, tétrahydrofurane
G1, catalyseur de Grubbs de 1 ^{re} génération	TMPTA, triacrylate de triméthylolpropane
G2, catalyseur de Grubbs de 2 ^{de} génération	UCST, <i>upper critical solution temperature</i> (température de solution critique supérieure)
G3, catalyseur de Grubbs de 3 ^e génération	
HG2, catalyseur d'Hoveyda-Grubbs de 2 ^{de} génération	
HOAc, acide acétique	
LCST, <i>lower critical solution temperature</i> (température de solution critique inférieure)	
MeOH, méthanol	
<i>M_n</i> , masse molaire moyenne en nombre	
P(IPAA-co-MBAA), poly(<i>N</i> -isopropylacrylamide-co- <i>N,N'</i> -méthylènebisacrylamide)	
P(VdF-co-HFP), poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène)	

Sommaire

Sommaire	11
Introduction générale	15
Chapitre I. Étude bibliographique	
1. Le caoutchouc	21
1.1. Historique	21
1.2. Recyclage des déchets de caoutchouc	25
1.2.1. Réutilisation des déchets sans modification chimique préalable	25
1.2.2. Recyclage par dévulcanisation.....	26
1.2.3. Recyclage par dépolymérisation	28
1.2.4. Métathèse du polyisoprène	31
2. Les ionogels	42
2.1. Définition.....	42
2.2. Les liquides ioniques.....	43
2.1.1. Définition	43
2.1.2. Repères historiques	45
2.1.3. Propriétés.....	47
2.3. Les ionogels à matrice inorganique.....	53
2.4. Les ionogels à matrice polymère	55
2.5. Les ionogels en tant qu'électrolytes solides	60
2.5.1. Introduction	60
2.5.2. Les actionneurs.....	60
2.5.3. Les capteurs.....	62
2.5.4. Les batteries lithium-ion	62
2.5.5. Les piles à combustible	64
2.5.6. Les cellules solaires.....	65
Chapitre II. Synthèse de copolymères par métathèse du polyisoprène et de dérivés du norbornène	
1. Généralités sur la métathèse croisée du polyisoprène et la polymérisation par métathèse par ouverture de cycle de norbornènes.....	71
1.1. Métathèse croisée du polyisoprène.....	71
1.2. Polymérisation par métathèse par ouverture de cycle de dérivés du norbornène.....	72

1.2.1. Choix du norbornène.....	72
1.2.2. La diversité des dérivés du polynorbornène.....	74
1.3. Objectifs.....	79
2. Synthèse de copolymères à partir du polyisoprène et de dérivés du norbornène porteurs de fonctions uréthane.....	80
2.1. Contexte.....	80
2.2. Monomères porteurs de fonctions uréthane.....	81
2.2.1. Introduction.....	81
2.2.2. Synthèse.....	84
2.3. Synthèse et étude des polynorbornènes fonctionnalisés par des groupes uréthane.....	86
2.3.1. Étude de la ROMP du norbornène 1	86
2.3.2. Extension de la réaction aux autres monomères.....	89
2.4. Synthèse et caractérisation des copolymères d'isoprène et de dérivés du norbornène porteurs de fonctions uréthane.....	91
2.4.1. Poly(isoprène- <i>co</i> - 1).....	91
2.4.2. Poly(isoprène- <i>co</i> - 2) et poly(isoprène- <i>co</i> - 3).....	101
2.4.3. Valorisation des déchets de pneumatiques.....	104
3. Conclusion.....	107
Chapitre III. Élaboration d'ionogels par métathèse de dérivés du norbornène dans des liquides ioniques	
1. Introduction.....	113
1.1. Rappels bibliographiques.....	113
1.2. Utilisation de la ROMP pour la préparation d'ionogels.....	121
1.3. Synthèse d'ionogels par réticulation physique ou chimique.....	122
2. Structure des matrices polymères.....	124
2.1. Synthèse des monomères.....	124
2.2. Synthèse des polymères linéaires.....	129
3. Élaboration des ionogels.....	132
3.1. Choix du liquide ionique.....	132
3.2. Élaboration d'ionogels physiques.....	133
3.3. Élaboration des ionogels chimiques.....	135
3.3.1. Influence du liquide ionique.....	135
3.3.2. Influence du monomère.....	139
3.4. Étude de la stabilité thermique et de la conductivité des ionogels.....	144
4. Conclusion et perspectives.....	149
4.1. Conclusion.....	149
4.2. Perspectives.....	151
4.2.1. Ajustement de la densité de réticulation.....	151
4.2.2. Utilisation d'un amorceur sans métal.....	153
Conclusion générale.....	159
Partie expérimentale	
1. General information.....	165
2. Synthesis.....	166

2.1. Synthesis of norbornene derivatives bearing a urethane group.....	166
2.2. Copolymerisation of polyisoprene and norbornene derivatives bearing a urethane group	168
2.3. Synthesis of norbornene derivatives from carbic anhydride	169
2.4. Synthesis of [C ₂ C ₁ im][BF ₄].....	171

Introduction générale

De nos jours, plusieurs dizaines de millions de tonnes de déchet caoutchouc usagés sont générées chaque année dans le monde dont plusieurs centaines de milliers de tonnes en France. La directive européenne 1999/31/CE du 26 avril 1999 interdit la mise en décharge des pneumatiques usagés, ce qui oblige à reconsidérer leur cycle de vie en envisageant des voies de recyclage et de valorisation innovantes et performantes. Ces obligations ont conduit à la mise en place d'une filière d'élimination et de recyclage de ces déchets, par les différents producteurs de pneumatiques, Aliapur, afin de développer des innovations dans ce domaine d'activité. Les trois grandes voies de valorisation actuellement mises en œuvre sont la valorisation énergétique (incinération), la valorisation chimique (pyrolyse, dévulcanisation), et la transformation mécanique (production de poudrettes ou granulés). Aucune de ces méthodologies n'offre une solution satisfaisante tant d'un point de vue environnemental qu'économique. Les travaux de recherche autour de cette problématique doivent prendre en compte les enjeux environnementaux et sociétaux en s'inscrivant dans les principes de la loi de 2015 relative à la transition énergétique pour une croissance verte. Les solutions de valorisation proposées doivent, par conséquent, présenter un faible impact environnemental et sociétal mais également aboutir à l'élaboration d'un modèle industriel adapté.

Dans ce contexte, notre équipe développe depuis plusieurs années de nouvelles voies de valorisation chimique permettant de convertir les déchets pneumatiques en oligomères fonctionnels pouvant être utilisés dans le développement de nouveaux polymères. Le procédé utilisé est basé sur une réaction de dégradation par métathèse du caoutchouc naturel en présence d'un catalyseur au ruthénium et d'un agent de transfert de chaîne pour générer des oligomères téléchéliques. Afin de répondre aux enjeux écologiques, la réaction a été effectuée dans liquide ionique, permettant de recycler jusque sept

fois la phase catalytique utilisée pour la réaction, limitant le coût du procédé et la contamination des produits formés par le métal. De plus, ces conditions permettent de moduler la masse molaire du polymère téléchélrique obtenu tout en conservant une bonne dispersité. Finalement, ce procédé a été appliqué efficacement aux déchets pneumatiques pour obtenir des oligomères téléchélriques. Néanmoins, l'hétérogénéité du matériau et la forte densité de réseau limite le rendement de la réaction à 25%.

Le projet de recherche développé dans ce travail a pour objectif d'étendre l'application du procédé de dégradation des élastomères pour la synthèse de copolymères, et de les appliquer pour l'élaboration d'ionogels. Il a été développé autour de deux équipes de recherche partenaires, l'équipe Méthodologies et Synthèse de Polymères, de l'Institut des Molécules et de Matériaux du Mans (IMMM), UMR 6283, du Mans Université, et l'équipe POHET du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT), UMR CNRS 6507, de l'Université de Caen Normandie. Il a été soutenu par l'ADEME et la région Normandie.

Afin de valoriser les déchets pneumatiques, cette étude a porté sur la synthèse de copolymères de type poly(isoprène-*co*-norbornène) par dégradation par métathèse de polyisoprène synthétique associée à la polymérisation par ouverture de cycle de dérivés du norbornène. Le procédé ainsi développé a été appliqué aux déchets pneumatiques. Les copolymères issus de ce procédé et différents homopolymères de dérivés du norbornène ont été utilisés pour préparer des ionogels pour des applications d'électrolytes solides.

Cette thèse s'articulera autour de trois chapitres. Le premier sera consacré à une étude bibliographique portant sur les déchets pneumatiques et les techniques de valorisation de ces déchets, ainsi que sur les ionogels et leurs applications. Le deuxième portera sur la synthèse par métathèse de copolymères de type poly(isoprène-*co*-norbornène) et leur caractérisation. Après une présentation de cette réaction dans le cadre de la synthèse d'homopolymères et de copolymères, notamment de la métathèse croisée et de la polymérisation par métathèse par ouverture de cycle, le développement du procédé et son optimisation seront détaillés. Ce procédé sera ensuite appliqué à la synthèse de copolymères à partir de déchets de pneumatiques cryobroyés. Enfin, le troisième chapitre détaillera l'élaboration d'ionogels à partir de matrices polymères. Après une présentation des différentes méthodes d'élaboration, différents ionogels obtenus par voies physique et chimique à base de polynorbornènes et d'un poly(isoprène-*co*-norbornène) seront présentés. Leur conductivité sera finalement évaluée.

Chapitre I

Étude bibliographique

1. Le caoutchouc

1.1. Historique

À la fin du ^{xv}^e siècle, les explorateurs européens en Amérique centrale et du Sud découvrent que les Amérindiens fabriquent certains objets à partir d'un matériau remarquablement souple, issue d'une émulsion contenant quelque 70% d'eau qu'ils collectent par incision de l'hévéa¹. Cette émulsion, le latex, est disposée dans un moule et séchée au-dessus d'un feu. Le matériau ainsi formé est le caoutchouc. Les origines de son élaboration, bien qu'indéterminées, semblent largement antérieures à l'arrivée des explorateurs.

Ce n'est que trois siècles plus tard que des scientifiques britanniques et français choisissent d'étudier de plus près le caoutchouc. Son constituant principal est un polymère insaturé, le *cis*-1,4-polyisoprène (**Figure 1**). En 1747, François Fresneau de La Gataudière, un botaniste et explorateur français, donne à Charles Marie de La Condamine un rapport approfondi sur les propriétés et l'utilisation du caoutchouc². Celui-ci fait parvenir le rapport à l'Académie des sciences. À partir des années 1770, suite aux travaux du Britannique Joseph Priestley, le caoutchouc est notamment mis en forme pour en faire des gommes à effacer. En 1823, Charles Macintosh brevète un procédé pour imperméabiliser les étoffes par dissolution du caoutchouc dans du naphte porté à ébullition. Ce procédé permet la confection des premiers imperméables, dont la matière prend le nom de son inventeur.

¹ « Caoutchouc », sur www.societechimiquedefrance.fr, Société chimique de France.

² Chevalier, A. *Journal d'agriculture traditionnelle et de botanique* **1936**, 519-529.

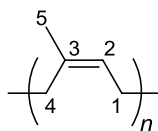


Figure 1. Structure du *cis*-1,4-polyisoprène, constituant principal du caoutchouc naturel.

Charles Goodyear, en 1839, fait une découverte qui révolutionnera l'industrie du caoutchouc³ : il se rend compte par sérendipité que l'ajout de soufre suivi d'un temps de chauffe rend la matière plus élastique et plus stable aux écarts de température. Ce procédé prend le nom de vulcanisation. Il sera montré par la suite que lors de l'étape de chauffe, des ponts sulfure se forment entre les chaînes de polymère (**Figure 2**). La vulcanisation est donc une forme de réticulation. Plus tard, d'autres éléments seront utilisés à la place du soufre, bien qu'il reste encore aujourd'hui prépondérant dans l'industrie. Profitant de cette avancée significative, l'emploi du caoutchouc se développe considérablement ainsi que la recherche qui lui est associée. Les exportations de caoutchouc du Brésil passent de quelques centaines de tonnes en 1846 à presque 10 000 t en 1880⁴. Les premières bottes en caoutchouc sont conçues par Hiram Hutchinson en 1854.

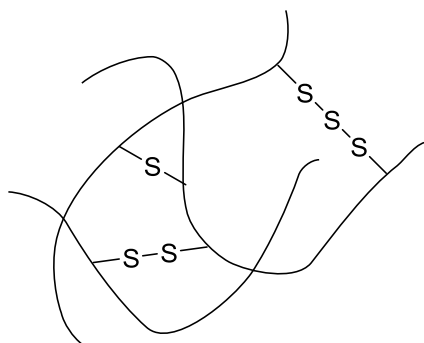


Figure 2. Vulcanisation au soufre.

À cette époque, l'hévéa, la principale source de latex, se trouve exclusivement dans la forêt amazonienne⁵. Afin d'améliorer la disponibilité du caoutchouc, la Grande-Bretagne tente d'importer l'hévéa à quatre reprises au cours des années 1870. En 1876, Henry Alexander Wickham rapporte 70 000 graines aux Jardins botaniques royaux de Kew. Parmi les 2700 à avoir germé, 2500 sont replantées dans les colonies britanniques

³ « Charles Goodyear », sur www.britannica.com, Encyclopædia Britannica.

⁴ Morton, M. **1999**. *Rubber Technology*, 3rd ed. Springer: Berlin.

⁵ Rajan, V. V., Dierkes, W. K., Joseph, R., & Noordermeer, J. W. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 811-834.

d'Asie, principalement sur l'île de Ceylan⁶. D'autres puissances coloniales imitent ensuite la Grande-Bretagne. Des plantations d'hévéa apparaissent dans toutes les régions tropicales, y compris en Afrique. Une nouvelle étape dans l'industrie du caoutchouc est alors franchie.

En raison de la souplesse du caoutchouc et de l'amélioration des propriétés mécaniques dues à la mise au point du procédé de vulcanisation, John Boyd Dunlop développe l'idée d'utiliser des bandes remplies d'air autour des jantes pour les protéger. Il dépose le premier brevet pour la fabrication de pneumatiques en 1888, tandis que quatre ans après les frères Michelin mettent au point les premiers pneumatiques démontables. Le besoin de caoutchouc prend alors une nouvelle ampleur.

Face à la demande grandissante et malgré les nombreuses plantations en Asie du Sud-Est, la quantité de caoutchouc disponible vient à baisser et ses prix augmentent. Des travaux sont alors mis en œuvre à partir du ^{xx}e siècle pour synthétiser des polymères aux propriétés équivalentes à celles du caoutchouc naturel. Ces polymères, bien que différents du polyisoprène, sont regroupés sous l'appellation « caoutchouc synthétique ». Fritz Hofmann, un chimiste allemand, synthétise en 1909 pour l'entreprise Bayer AG un caoutchouc synthétique par polymérisation du 2,3-diméthyl-1,3-butadiène. La demande en véhicules et, de fait, en pneumatiques s'intensifie lors de la Première Guerre mondiale. En 1931, le polychloroprène (**Figure 3a**), aussi connu sous les noms de Duprène, puis de Néoprène, est conçu par la compagnie DuPont à partir du chloroprène⁷. À la même époque apparaît le styrène-butadiène (SBR, pour *styrene-butadiene rubber*, **Figure 3b**), un copolymère utilisé dans la fabrication de pneumatiques. La production de différentes sortes de caoutchouc synthétique connaît un nouvel essor au cours de la Seconde Guerre mondiale. Les États-Unis et l'Allemagne, qui ne bénéficient pas de colonies comme la France ou la Grande-Bretagne, rencontrent des difficultés à importer du caoutchouc naturel. Ils s'orientent donc davantage vers la production de caoutchouc synthétique.

⁶ Dove, M. *Rev. Int. Sci. Soc.* **2002**, 389-400.

⁷ Obrecht, W., Lambert, J. P., Happ, M., Oppenheimer-Stix, C., Dunn, J., & Krüger, R. **2011**. *Rubber, 4. Emulsion Rubbers*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

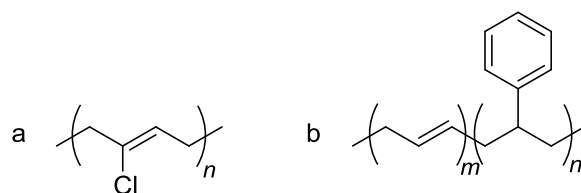


Figure 3. Structures du (a) polychloroprène et (b) du SBR.

Dans les années 1980, l'usage des gants jetables en latex a connu une nette augmentation, attribuée en partie à la pandémie de VIH. (Le latex désigne ici non plus l'émulsion de l'hévéa, mais l'équivalent du caoutchouc naturel lorsqu'il est conçu et mis en forme d'une manière différente, souvent par trempage, afin de former un matériau de faible épaisseur.) En atteste la consommation de latex, dont l'augmentation annuelle passe de 2,1% en moyenne entre 1960 à 1983 à 5,6% en moyenne entre 1984 et 2003⁵. Cela se traduit par une consommation annuelle moyenne de 159 000 t sur la première période, contre 597 000 t sur la seconde.

À la fin des années 1980, environ 70% du caoutchouc usagé, principalement issus de pneumatiques, sont accumulés dans des décharges⁸. De nos jours, la production mondiale de caoutchouc naturel continue d'augmenter, dépassant les 14 Mt en 2017, pour une augmentation de 5,6% par rapport à l'année précédente⁹. Cette production provient à presque 90% d'Asie du Sud (4,5 Mt pour la Thaïlande, 3,5 Mt pour l'Indonésie, 1,1 Mt pour le Viêt Nam, 1 Mt pour l'Inde). Depuis, l'enjeu climatique a poussé les États à adopter des normes plus strictes concernant le retraitement des déchets, et notamment des déchets élastomères. En effet, les quantités grandissantes de ce genre de déchets et l'impact écologique désastreux que cela suscite pousse à chercher des alternatives à cette issue.

Les principaux déchets de caoutchouc proviennent des pneumatiques usagés. En France, le décret n° 2002-1563 du 24 décembre 2002 impose aux producteurs de pneumatiques d'assurer la récupération et de traiter ou faire traiter les pneumatiques usagés. En réaction à ce décret, les sept principaux producteurs (Bridgestone, Continental, Dunlop, Goodyear, Michelin, Kléber et Pirelli) créent en 2003 la société Aliapur chargée de la collecte et du traitement des pneumatiques usagés. En 2013, plus de 300 000 t de pneumatiques ont ainsi été récupérés¹⁰.

⁸ Adhikari, B., De, D., & Maiti, S. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 909-948.

⁹ « FAOSTAT », sur www.fao.org, Food and Agriculture Organization.

¹⁰ Thèse d'Ali Mouawia, **2016**. *Élaboration d'un procédé écologique autorisant la dégradation contrôlée de polydiènes en vue du recyclage de déchets d'élastomères*.

Néanmoins le caoutchouc vulcanisé est un élastomère thermodurcissable : la réticulation rend le matériau infusible et insoluble, ce qui empêche le recours aux méthodes usuelles de recyclage propres aux thermoplastiques. C'est pourquoi la découverte de nouvelles façons de réutiliser les déchets de caoutchouc attire l'intérêt d'une partie des acteurs industriels, des organisations environnementales et des chercheurs.

1.2. Recyclage des déchets de caoutchouc

1.2.1. Réutilisation des déchets sans modification chimique préalable

Préalablement à toute modification en vue de leur réutilisation, les déchets du caoutchouc ayant auparavant servi à imperméabiliser des textiles ou à fabriquer des pneumatiques doivent être séparés des fibres qui lui sont ajoutés lors de sa mise en forme dans le but de le renforcer. Les différentes techniques mises au point à cet effet ne seront pas précisément passées en revue dans cette étude bibliographique car elles s'éloignent considérablement du sujet de cette thèse. Succinctement, on peut toutefois noter deux procédés principaux⁴. Eugene Clapp, à la fin du XIX^e siècle, invente un dispositif utilisant de l'air comprimé pour parvenir à cette séparation préliminaire, tandis qu'à la même époque Nathaniel Mitchell a recours à une solution acide, à laquelle le caoutchouc vulcanisé se montre résistant, pour détruire les fibres.

Les déchets de caoutchouc peuvent être réutilisés pour des applications variées. Dans les années 1960, ils commencent à être communément ajoutés à la formulation de l'asphalte, afin de rendre celui-ci moins cassant à basse température et d'éviter les suintements à température élevée, car la viscosité de l'asphalte varie grandement entre 10 et 50 °C⁴. Le caoutchouc améliore aussi l'imperméabilité de l'asphalte, évitant l'infiltration qui peut conduire à des fissurations.

Ils sont en outre utilisés comme combustible⁸. Les pneumatiques contiennent en général plus de 90% de matière organique. Leur pouvoir calorifique est supérieur à celui du charbon (32,6 mJ/kg et 18,6-27,9 mJ/kg respectivement). À cette fin, ils sont notamment

utilisés pour alimenter les fours de certaines cimenteries et centrales électriques. Néanmoins ce procédé n'est pas dénué d'inconvénients, car la combustion de déchets de caoutchouc contribue au dégagement de gaz polluants et à la production de mâchefer.

Ces méthodes ont en commun de mettre en jeu une énergie capable de provoquer des ruptures entre des liaisons C-C, C-S et S-S. Cependant l'appauvrissement global des propriétés mécaniques du caoutchouc recyclé, d'une part, et la production de gaz polluants et de mâchefer, d'autre part, font que les deux voies de valorisation principales des déchets de caoutchouc ne suffisent pas à en tirer pleinement profit ni à en annihiler l'impact environnemental. C'est pourquoi la chimie du caoutchouc a bénéficié d'un regain d'attention ces dernières décennies dans le domaine du recyclage de ces des déchets.

1.2.2. Recyclage par dévulcanisation

La méthode la plus ancienne de réutilisation du caoutchouc vulcanisé consiste à le broyer le plus finement possible afin de le mélanger à du caoutchouc neuf⁵. Cette méthode, qui a été brevetée par Charles Goodyear, convient pour l'élaboration d'objets grossiers ne nécessitant pas de propriétés mécaniques particulièrement bonnes ; mais, par exemple, elle n'est pas adaptée à la fabrication de bottes et de chaussures. C'est pourtant à cette industrie qu'est destinée la majeure partie du caoutchouc produit à cette époque. Heureusement, le caoutchouc alors utilisé dans ce domaine, de par sa faible vulcanisation, peut être assez facilement dévulcanisé sous l'action de la vapeur suite aux travaux d'Hiram Hall, qui dépose un brevet en 1858⁴. La dévulcanisation vise à rompre les liaisons S-S ou C-S, donnant un polymère de même degré de polymérisation qu'avant la réaction, mais avec une densité de réticulation plus faible.

En 1899, Arthur Marks décrit une façon de dévulcaniser le caoutchouc qui permet en plus de se débarrasser des fibres qui lui sont ajoutés pour le renforcer. Ce procédé repose sur l'utilisation d'une solution basique dans laquelle sont chauffés pendant plusieurs heures à haute pression les déchets de caoutchouc broyés. Par la suite, les machines évoluent mais les procédés restent globalement les mêmes jusqu'en 1953 où le Reclaimator est créé. Cette machine est alors la seule à permettre une dévulcanisation du caoutchouc en continu, et non par lots. Il s'agit, de manière schématique, d'une extrudeuse par laquelle le caoutchouc est maintenu à haute températures grâce à la circulation d'huile chaude et d'eau froide dans le système. Quelques minutes au sein de l'extrudeuse suffisent

à la dévulcanisation du caoutchouc. Par ailleurs, la méthode d'Arthur Marks, bien qu'encore répandue à cette période, présente quelques inconvénients qui limitent son utilisation. D'importantes quantités de solution basique sont nécessaires ; or elles ont un coût et un impact environnemental qui, à terme, devient prohibitif. De plus, la caoutchouc dévulcanisé obtenu doit ensuite être lavé et séché ; ces deux étapes représentent un coût supplémentaire.

Un nouveau procédé apparaît dans les années 1960, reprenant le concept du chauffage à la vapeur. Il est alors désigné sous le nom de *dynamic devulcanization*. Les déchets sont placés dans un autoclave perfectionné et soumis à une forte agitation. Ainsi, le problème posé par l'utilisation de grandes quantités de solution est évité ; le caoutchouc récupéré ne nécessite pas de lavage.

À partir de la seconde moitié du ^{xx}e siècle, apparaissent des méthodes reposant sur l'ajout de réactifs chimiques en vue de dévulcaniser les déchets de caoutchouc. Le phosphate de di-*n*-butyle de sodium a montré son efficacité à couper les ponts polysulfures du caoutchouc¹¹ (**Schéma 1a**). En revanche il n'affecte pas les liaisons C-S et C-C. Le tétrahydroaluminate de lithium a aussi permis la dévulcanisation du caoutchouc naturel¹² (**Schéma 1b**). Cependant le tétrahydroaluminate de lithium doit être utilisé en excès et provoque la formation de sulfure d'hydrogène, dont la toxicité est avérée.

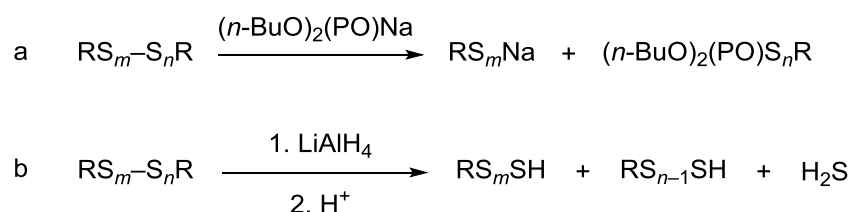


Schéma 1. Dévulcanisation par (a) le phosphate de di-*n*-butyle de sodium¹¹ et (b) le tétrahydroaluminate de lithium¹².

D'autres cas, plus rares, ont été étudiés. Le mélange d'un thiol (propane-2-thiol, hexane-1-thiol) avec une amine (pipéridine) conduit au même résultat^{13, 14}. Ce résultat est mis sur le compte de la formation du thiolate de pipéridinium, qui possède un atome de soufre très nucléophile capable de rompre les polysulfures. L'iodométhane permet pour

¹¹ Moore, C. G., & Trego, B. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1964**, 1957-1983.

¹² Studebaker, M. L., & Nabors, L. G. *Rubber Chem. Technol.* **1959**, 941-961.

¹³ Saville, B. A., & Watson, A. A. *Rubber Chem. Technol.* **1967**, 100-148.

¹⁴ Campbell, D. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, 1201-1214.

sa part de rompre des liaisons C-S, ce qui permet la dévulcanisation de ponts monosulfures¹⁵. Les quelques travaux portant sur ces dernières méthodes de dévulcanisation datent de plusieurs décennies ; leurs mécanismes réactionnels sont de surcroît incertains. D'autres cas de dévulcanisation, plus rares encore, ont été répertoriés^{13, 16}.

1.2.3. Recyclage par dépolymérisation

La dépolymérisation par oxydoréduction du polyisoprène présent dans les déchets de caoutchouc est réalisée à partir de la fin des années 1960. Elle fait intervenir un agent oxydant (généralement un peroxyde, voir le dioxygène atmosphérique) et un agent réducteur (hydrazine, thiol, acide sulfamique)^{17, 18}. Le mélange de phénylhydrazine et de chlorure de fer(II) a notamment été beaucoup utilisé depuis les années 1990^{18, 19}. La génération de radicaux libres est à l'origine de la dépolymérisation et de la fonctionnalisation des bouts de chaînes (**Schéma 2**). L'inconvénient de ces méthodes réside dans la diversité des réactions possibles. Plusieurs mécanismes ont été proposés sans que l'on sache avec certitude lequel prédomine. De plus, la compétition qui se produit entre les diverses réactions fait que la dépolymérisation n'est pas contrôlée, donnant lieu à une grande dispersité des polymères obtenus.

¹⁵ Selker, M. L., & Kemp, A. R. *Rubber Chem. Technol.* **1949**, 8-15.

¹⁶ Warner, W. C. *Rubber Chem. Technol.* **1994**, 559-566.

¹⁷ Mayo, F. R., Heller, J., Walrath, R. L., & Irwin, K. C. *Rubber Chem. Technol.* **1968**, 289-295.

¹⁸ Nor, H. M., & Ebdon, J. R. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 143-177.

¹⁹ Huy, H. T., Nga, N. T., Hong, L. Q., & Son, C. P. N. *J. Macromol. Sci. A* **1996**, 1923-1930.

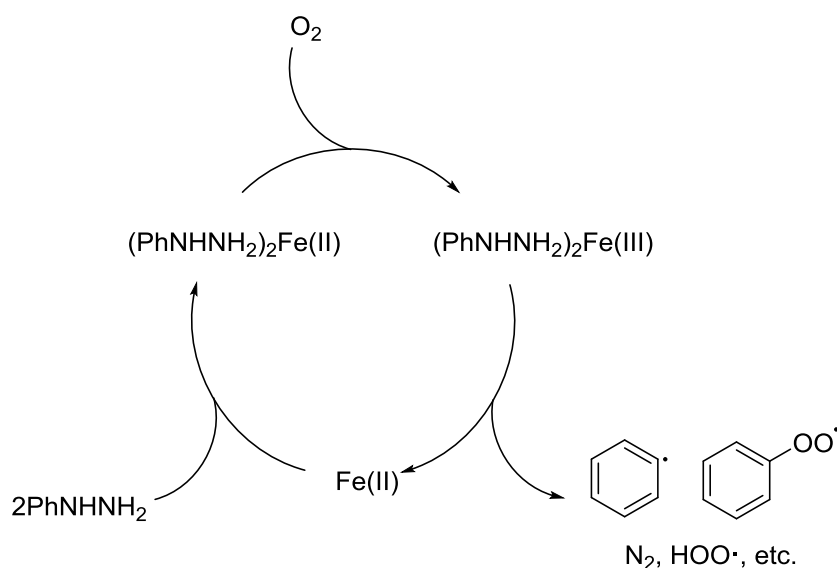


Schéma 2. Mécanisme à l'origine de la génération de radicaux libres à partir du mélange de phénylhydrazine et de chlorure de fer(II)⁵.

L'acétate de plomb(IV) et l'acide périodique ont également été utilisés pour des réactions de dépolymérisation par oxydation. Des travaux publiés en 1977 ont comparé leur réactivité avec du caoutchouc naturel et du *cis*-1,4-polyisoprène synthétique²⁰. De la lente dépolymérisation de ce dernier, contrairement à celle du caoutchouc naturel, il a été déduit que l'oxydation a lieu préférentiellement avec les groupes époxydes naturellement présents — bien que de façon minoritaire — dans le caoutchouc naturel. Le polyisoprène synthétique époxydé a montré la même tendance. De plus, l'hydrolyse préalable des groupes époxydes par l'acide sulfurique ou perchlorique a mené à une dépolymérisation beaucoup plus rapide. Par exemple, dans le cas de l'acide périodique, la masse molaire viscosimétrique diminue de 55% en 4 h pour le caoutchouc naturel et de 7% pour le polyisoprène synthétique. Des recherches ultérieures ont tout de même mis en évidence que l'acide périodique réagit aussi avec les doubles liaisons du motif isoprène et permet d'obtenir des oligomères portant une fonction aldéhyde ou cétone à chaque extrémité²¹.

Par ailleurs, les rayonnements compris entre 300 et 600 nm ont une énergie de 200 à 400 kJ/mol, c'est-à-dire suffisamment pour rompre des liaisons de certaines espèces chimiques et conduire à la formation de radicaux libres¹⁸. Ainsi, l'eau oxygénée, le dichlore et la benzophénone peuvent générer, par photochimie, des radicaux libres menant à la dépolymérisation du polyisoprène qui constitue majoritairement le caoutchouc naturel.

²⁰ Burfield, D. R., & Gan, S. N. *Polym.* **1977**, 607-611.

²¹ Mauler, R. S., Guaragna, F. M., Gobbi, D. L., & Samios, D. *Eur. Polym. J.* **1997**, 399-402.

Dans ce contexte, le nitrobenzène a montré son efficacité en tant que photosensibilisateur pour l'oxydation photochimique du polyisoprène sous rayonnement ultraviolet²². En plus de couper les chaînes, l'oxydation conduit à la fonctionnalisation des bouts de chaînes (**Schéma 3**). Cependant, ici encore, le mécanisme détaillé de la réaction n'a pas été démontré. Plusieurs réactions du même type ont été étudiées. En particulier, l'eau oxygénée a conduit à la dépolymérisation et à la fonctionnalisation des bouts de chaînes du polyisoprène par des groupes hydroxyles²³ (**Schéma 4**).

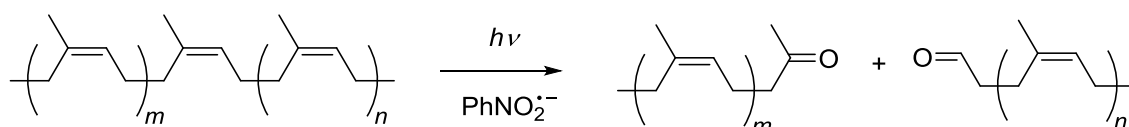


Schéma 3. Oxydation photochimique du polyisoprène avec le nitrobenzène²².

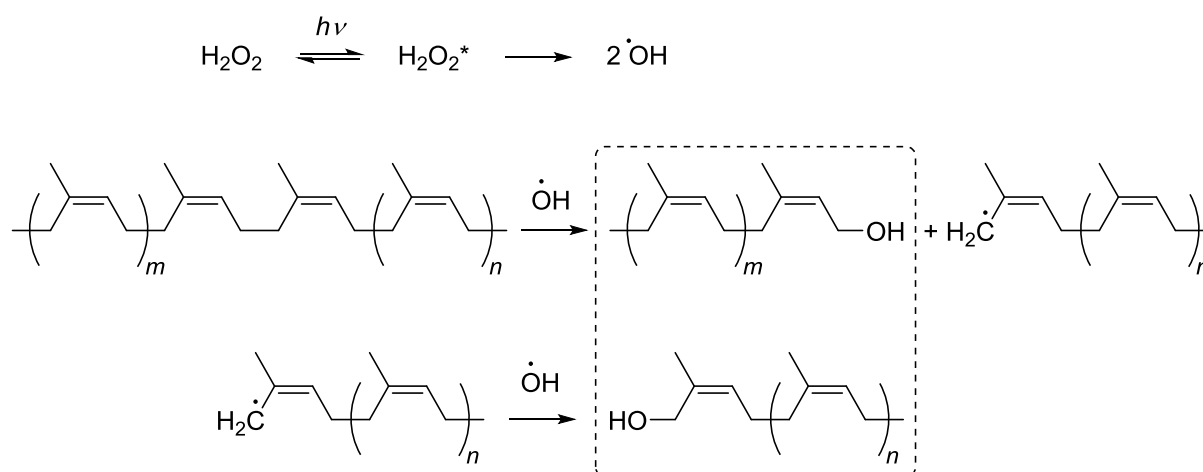


Schéma 4. Oxydation photochimique du polyisoprène avec l'eau oxygénée²³.

Enfin, la réaction d'ozonolyse (**Schéma 5a**), découverte par Carl Harries en 1903, a été appliquée entre autres au polyisoprène²⁴ (**Schéma 5b**). Le mécanisme réactionnel a été proposé par Rudolf Criegee cinquante ans plus tard²⁵. L'inconvénient principal de cette méthode est que l'ozone est un gaz toxique, ce qui limite son utilisation à grande échelle.

²² Cunneen, J. I. (1974). *Q. J. Rubb. Res. Inst. Sri Lanka* **1974**, 31-44.

²³ Ravindran, T., Nayar, M. G., & Francis, D. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 1227-1239.

²⁴ Tanaka, Y., Boochathum, P., Shimizu, M., & Mita, K. *Polym.* **1993**, 1098-1101.

²⁵ Criegee, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 745-752.

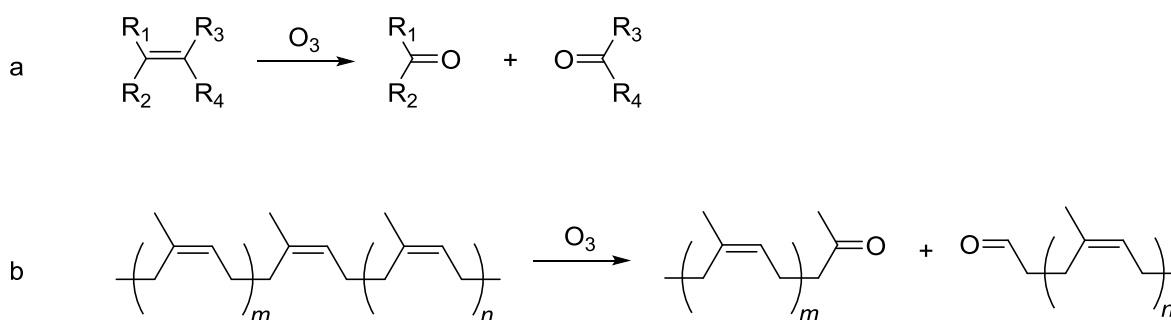


Schéma 5. (a) Réaction générale d'ozonolyse. (b) Ozonolyse du *cis*-1,4-polyisoprène.

Ces différentes réactions permettent le clivage des chaînes de polyisoprène ; néanmoins elles n'ont pas permis d'assurer le contrôle de la dépolymérisation. Par exemple, la production de radicaux entraîne la formation des réticulations supplémentaires et donc d'oligomères de tailles variables, en plus d'être insolubles. Les recherches actuelles s'orientent vers l'utilisation de composés chimiques moins toxiques et permettant un meilleur contrôle de la dépolymérisation.

1.2.4. Métathèse du polyisoprène

Afin de modifier la structure chimique du polyisoprène, plusieurs méthodes ont été employées. Le motif du polyisoprène ne portant pas d'hétéroatome, la plupart d'entre elles se basent sur la réactivité de la double liaison. L'hydrogénation^{26, 27, 28} et l'époxydation^{29, 30} du polyisoprène synthétique sont abondamment décrites. Les groupes époxydes peuvent par exemple être hydrolysés par une solution aqueuse acide pour obtenir des chaînes de polyisoprène fonctionnalisées par des groupes hydroxyles susceptibles de réagir ultérieurement²⁰.

La découverte de la réaction de métathèse des oléfines a par ailleurs ouvert de nouvelles voies à la modification chimique du polyisoprène. Le mécanisme de cette réaction est proposé par Hérisson et Chauvin en 1971³¹. Il fait intervenir une espèce active à 14

²⁶ Gotro, J. T., & Graessley, W. W. *Macromol.* **1984**, 2767-2775.

²⁷ Hahn, S. F. J. *Polym. Sci. A* **1992**, 397-408.

²⁸ Burel, F., Feldman, A., & Bunel, C. *Polymer* **2005**, 15-25.

²⁹ Davies, C. K. L., Wolfe, S. V., Gelling, I. R., & Thomas, A. G. *Polymer* **1983**, 107-113.

³⁰ Grubbs, R. B., Broz, M. E., Dean, J. M., & Bates, F. S. *Macromol.* **2000**, 2308-2310.

³¹ Jean-Louis Hérisson, P., & Chauvin, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **1971**, 161-176.

électrons formée à partir du précatalyseur par le départ d'un ligand de la sphère de coordination du métal. La réaction commence par la coordination d'un alcène au métal-alkylidène résultant pour former un métallacyclobutane. Ce dernier conduit, par ouverture du cycle, à un nouvel alcène et un nouveau métal-alkylidène. Le métal-alkylidène réagit de même avec un nouvel alcène, donnant lieu à un cycle catalytique (**Schéma 6**). Depuis la découverte de ce mécanisme, la métathèse des oléfines a fait l'objet de nombreux articles et chapitres de livres^{32, 33}.

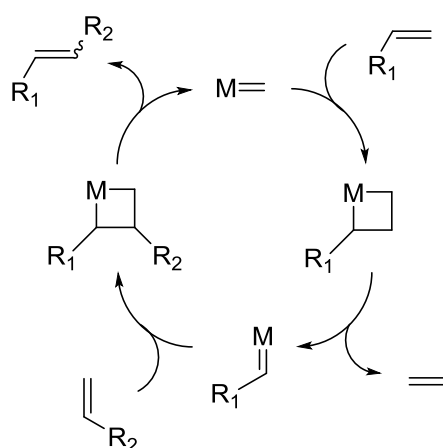


Schéma 6. Métathèse de deux alcènes.

Les principaux catalyseurs contiennent à l'origine des métaux de transition tels que le molybdène ou le tungstène, notamment suite aux travaux de Schrock^{34, 35}. Ces catalyseurs présentent néanmoins des inconvénients. Étant sensibles à l'air et à l'eau, ils doivent être manipulés dans une boîte à gants. Par ailleurs, ils ont tendance à être désactivés par les fonctions polaires, réduisant ainsi le choix des substrats pour la réaction de métathèse. Mais, à partir des années 1990, ils sont peu à peu supplantés par des complexes de ruthénium, dont les plus connus sont ceux de Grubbs de 1^{re} (G1), 2^e (G2) et 3^e (G3) génération

³² Grela, K. **2014**. *Olefin metathesis: theory and practice*. John Wiley & Sons.

³³ Grubbs, R. H., Wenzel, A. G., O'Leary, D. J., & Khosravi, E. (Eds.) **2015**. *Handbook of metathesis*. Weinheim: Wiley-VCH.

³⁴ Murdzek, J. S., & Schrock, R. R. *Organometallics* **1987**, 1373-1374.

³⁵ Schrock, R. R., & Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 4592-4633.

et d'Hoveyda de 2^e génération (HG2)^{36, 37, 38, 39, 40} (**Figure 4**), qui n'ont pas les inconvénients précédemment mentionnés.

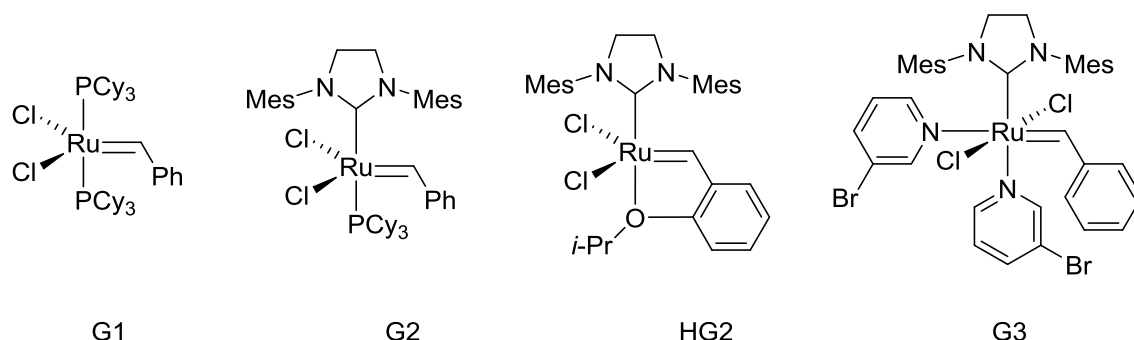


Figure 4. Catalyseurs de Grubbs (1^{re}, 2^e et 3^e génération) et d'Hoveyda-Grubbs (2^e génération).

Plusieurs types de réaction de métathèse dérivant du même mécanisme sont possibles selon les types de réactifs mis en jeu (**Schéma 7**). Les plus courantes sont la métathèse croisée (*cross metathesis*, CM) entre deux alcènes acycliques, la métathèse par fermeture de cycle (*ring-closing metathesis*, RCM), la métathèse par ouverture de cycle (*ring-opening metathesis*, ROM) entre un alcène cyclique et un autre acyclique, la polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (*ring-opening metathesis polymerization*, ROMP) et la métathèse de diène acyclique (*acyclic diene metathesis*, ADMET).

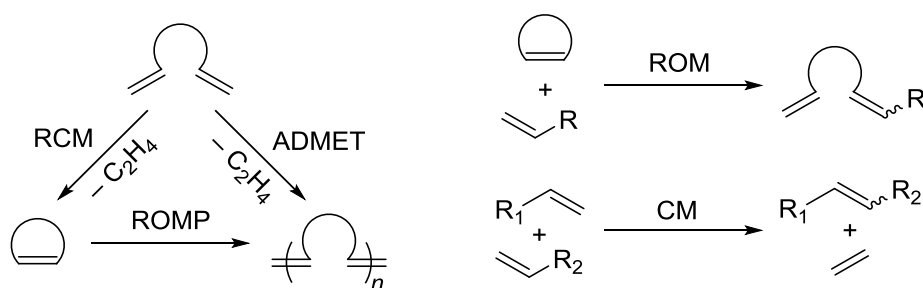


Schéma 7. Principales réactions de métathèse des oléfines.

³⁶ Nguyen, S. T., Grubbs, R. H., & Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 9858-9859.

³⁷ Schwab, P., Grubbs, R. H., & Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 100-110.

³⁸ Scholl, M., Ding, S., Lee, C. W., & Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, 953-956.

³⁹ Garber, S. B., Kingsbury, J. S., Gray, B. L., & Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 8168-8179.

⁴⁰ Trnka, T. M., & Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 18-29.

La ROMP (**Schéma 8**) et l'ADMET permettent la synthèse de nombreux élastomères. La première de ces deux réactions est toutefois plus communément utilisée que la seconde, notamment parce que cette dernière n'est pas toujours contrôlée. En effet, le diène utilisé comme substrat peut soit polymériser en libérant de l'éthène, soit se cycliser par réaction intramoléculaire. Dans ce cas, la RCM entre en compétition avec l'ADMET. Des conditions réactionnelles précises sont donc parfois nécessaires pour favoriser l'une ou l'autre des deux réactions.

La ROMP commence par le départ d'un ligand du précatalyseur (la tricyclohexylphosphine dans le cas de G1 et G2), accompagnée par la coordination du monomère. Suit alors la cycloaddition et la cyclo-inversion du métallacyclobutane qui mènent à l'insertion du premier monomère entre le métal et l'alkylidène. Seule la cycloréversion est irréversible³². Ensuite, par le même processus de coordination, de cycloaddition et de cyclo-inversion, les autres monomères s'insèrent entre l'amorceur et le premier monomère. Une fois que la polymérisation est terminée, un agent de terminaison Y=Z est ajouté. Il s'agit généralement d'un éther vinylique (H₂C=CHOR) qui donne, d'un côté, le polymère terminé par un groupe méthylidène, de l'autre l'amorceur sous la forme d'un carbène de Fischer (M=CHOR), inactif en métathèse.

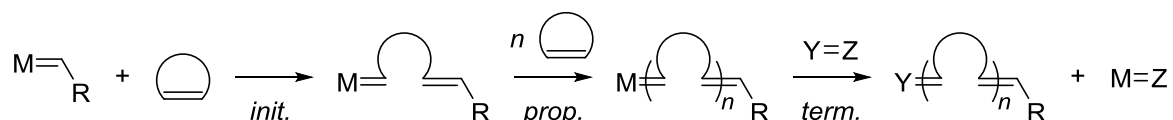


Schéma 8. Polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (initiation, propagation, terminaison).

De nombreux alcènes cycliques peuvent polymériser en chaîne par ROMP. Les angles formés par leurs liaisons diffèrent des angles de 109,5° d'un tétraèdre ; cela génère une tension de cycle responsable de leur ouverture, à l'origine de la polymérisation. Ainsi le norbornène, qui possède une tension de cycle élevée (quelque 20 kcal · mol⁻¹, quatre fois plus que celle du cyclopentène⁴¹), est amplement étudié car il a la faculté de s'ouvrir et de polymériser rapidement. À l'inverse, les angles formés par les liaisons du cyclohexène sont trop proches de ceux d'un tétraèdre pour polymériser par ROMP.

Comme le norbornène, le cyclobutène et ses dérivés sont des monomères adaptés à la ROMP. Le 1,4-polyisoprène peut ainsi être synthétisé à partir du 1-méthylcyclobutène.

⁴¹ Khoury, P. R., Goddard, J. D., & Tam, W. *Tetrahedron* **2004**, 8103-8112.

De cette façon, Grubbs obtient exclusivement du *cis*-1,4-polyisoprène ayant une structure tête à queue en utilisant un amorceur de Schrock (**Schéma 9**)⁴². Ce polymère imite donc le caoutchouc naturel. Cependant cette méthode n'est pas appliquée industriellement, probablement en raison du prix de l'amorceur. Le polyisoprène synthétique est plutôt obtenu par polymérisation anionique de l'isoprène, généralement amorcée par du *n*-butyllithium.

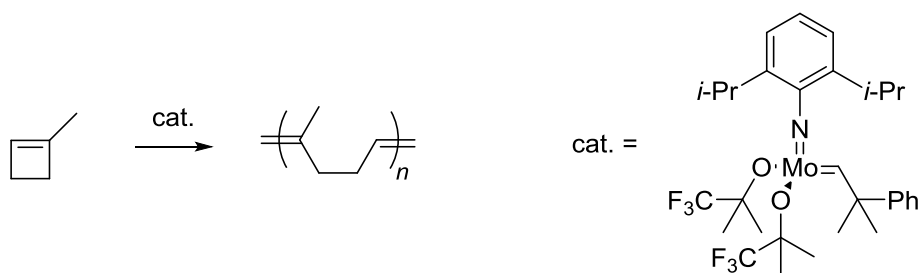


Schéma 9. Synthèse par ROMP de *cis*-1,4-polyisoprène stéréorégulier.

À l'échelle industrielle, seuls le polycyclooctène et le polynorbornène sont utilisés⁴³. Grâce aux doubles liaisons, ces polymères peuvent ensuite être vulcanisés. Ils sont parfois mélangés à d'autres élastomères pour remplacer le caoutchouc naturel. Le ratio *cis/trans* de leurs doubles liaisons dépend de leur méthode de synthèse, en particulier de l'amorceur. Certains amorceurs permettent de synthétiser par ROMP des polymères stéréosélectifs et régiosélectifs^{44, 45}. Plus un polymère contient de configurations *cis*, plus son taux de cristallinité est faible et plus son point de fusion est bas^{46, 47}. Par ailleurs, le norbornène a la particularité d'être bicyclique ; par conséquent l'unité de répétition du polynorbornène contient un cycle à cinq atomes de carbone qui élève sa température de transition vitreuse à 35 °C.

L'autre type de polymérisation courante en métathèse des alcènes est l'ADMET. Elle consiste en la polymérisation par étape de diènes dont résulte la libération d'éthène. L'éthène gazeux est éliminé au cours de la réaction afin de déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens de la polymérisation. Mais la réaction peut être inversée en appliquant une pression d'éthène suffisante (**Schéma 10**). Cette réaction est désignée sous le nom

⁴² Wu, Z., & Grubbs, R. H. *J. Mol. Catal.* **1994**, 39-42.

⁴³ Leimgruber, S., & Trimmel, G. *Monatsh. Chem. Chem.* **2015**, 1081-1097.

⁴⁴ Flook, M. M., Ng, V. W., & Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 1784-1786.

⁴⁵ Kobayashi, S., Pitet, L. M., & Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 5794-5797.

⁴⁶ Martinez, H., Ren, N., Matta, M. E., & Hillmyer, M. A. *Polym. Chem.* **2014**, 3507-3532.

⁴⁷ Sato, H., Okimoto, K., & Tanaka, Y. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1977**, 767-778.

d'éthénolyse. Elle permet, à partir d'un polyène, d'obtenir le monomère correspondant ou, du moins, l'oligomère. En 1991, une pression de 5 bars d'éthène sont appliqués à du *trans*-1,4-polyisoprène de $2,5 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ en moyenne dans du toluène en présence d'un catalyseur au tungstène⁴⁸. Des oligomères d'environ $10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ sont obtenus. En 2011, Wolf et Plenio dépolymérisent du *cis*-1,4-polyisoprène dans du toluène avec 0,1% molaire d'HG2 sous 7 bar d'éthène⁴⁹. Un oligomère, dont le degré de polymérisation s'étend de 1 à 10, est alors obtenu à 65%. Ce procédé est ensuite étendu à des déchets pneumatiques sous forme de granulés. Pour 1 g de granulés, 0,5 g d'oligomère soluble ayant en moyenne 15 unités de répétition est récupéré⁵⁰.

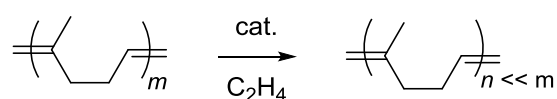


Schéma 10. Dépolymérisation du *cis*-1,4-polyisoprène par éthénolyse.

L'éthénolyse entraîne la formation d'un oligomère terminé par deux méthylidènes. Mais il peut s'avérer intéressant d'avoir un oligomère terminé plutôt par des fonctions chimiques qui permettront de l'employer dans une réaction ultérieure, par exemple comme segment souple dans la polymérisation par étape d'un copolymère à blocs (**Figure 5**). Pour cela, un agent de transfert de chaîne (ATC) est utilisé à la place de l'éthène dans la réaction de métathèse. Il s'agit le plus souvent d'un alcène symétrique difonctionnel, mais des allyles fonctionnalisés sont parfois utilisés. Dans le premier cas, les deux extrémités des chaînes de polymère sont fonctionnalisées. Le polymère est qualifié de téléchélique. Dans le second cas, un mélange de polymères téléchélique, monofonctionnalisé et de non-fonctionnalisé est généralement obtenu⁵¹.

⁴⁸ Wagener, K. B., Puts, R. D., & Smith Jr, D. W. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 419-425.

⁴⁹ Wolf, S., & Plenio, H. *Green Chem.* **2011**, 2008-2012.

⁵⁰ Wolf, S., & Plenio, H. *Green Chem.* **2013**, 315-319.

⁵¹ Bielawski, C. W., Benitez, D., Morita, T., & Grubbs, R. H. *Macromol.* **2001**, 8610-8618.

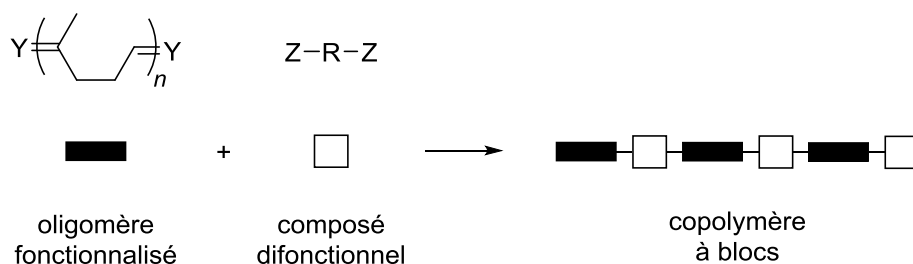


Figure 5. Polymérisation par étapes à partir d'oligoisoprène et d'un composé difonctionnel.

Un polymère téléchélique peut être issu de la ROMP d'un monomère puis de la CM avec l'ATC (**Schéma 11a**), ou bien directement de la CM entre l'ATC et un polymère déjà existant (**Schéma 11b**). Cette seconde possibilité est particulièrement adaptée à la réutilisation du caoutchouc naturel⁵². En 1993, la synthèse de polybutadiène hydroxytéléchélique à partir de 1,5-cyclooctadiène est décrite pour la première fois⁵³. D'abord, le 1,5-cyclooctadiène est polymérisé et fonctionnalisé avec un complexe de tungstène et, comme ATC, du *cis*-1,4-butènediol protégé par deux groupes *tert*-butyldiméthylsilyle. Le polymère est récupéré par précipitation dans le méthanol puis déprotégé pour donner le polybutadiène hydroxytéléchélique. Des masses molaires moyennes de l'ordre de $10 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ et des dispersités d'environ 2 sont mesurées. Plus le ratio $[\text{ATC}]/[\text{monomère}]$ est élevé, plus la masse molaire moyenne est basse. La même méthode est ensuite appliquée au 1,5-diméthyl-1,5-cyclooctadiène avec des complexes de ruthénium et le *cis*-1,4-diacétoxy-2-butène comme ATC⁵⁴. Le polyisoprène téléchélique est obtenu après déprotection. Des masses molaires moyennes de 2 à $28 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ et des dispersités de 1,2 à 1,6 sont mesurées suivant le ratio $[\text{ATC}]/[\text{monomère}]$. En 2005, du polyisoprène téléchélique est cette fois préparé à partir de caoutchouc naturel en phase latex de masse molaire moyenne égale à $379 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec le catalyseur G1 le *cis*-2-butène-1,4-diol (BDO) en tant qu'ATC⁵⁵. La masse molaire moyenne diminue alors jusqu'à $84 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la dispersité, initialement de 2,4, passe à environ 3. Cette augmentation de la dispersité s'explique par le fait que la dépolymérisation est beaucoup moins contrôlée que la polymérisation. Plus récemment, la dépolymérisation du polyisoprène a été effectuée dans un liquide ionique, le Cyphos 101, avec le *cis*-1,4-diacétoxy-2-butène et le catalyseur G2⁵⁶. À la fin de

⁵² Liu, P., & Ai, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 3807-3820.

⁵³ Hillmyer, M. A., & Grubbs, R. H. *Macromol.* **1993**, 872-874.

⁵⁴ Thomas, R. M., & Grubbs, R. H. *Macromol.* **2010**, 3705-3709.

⁵⁵ Solanky, S. S., Campistron, I., Laguerre, A., & Pilard, J.-F. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 1057-1063.

⁵⁶ Mouawia, A., Nourry, A., Gaumont, A. C., Pilard, J. F., & Dez, I. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, 696-700.

la réaction, le polymère est récupéré par précipitation dans l'acétone et filtration. Le liquide ionique contenant le catalyseur est séché sous vide puis réutilisé jusqu'à cinq fois sans baisse significative de la réactivité. Les masses molaires moyennes des polymères vont de $34 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ au premier cycle à $62 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ au sixième et leur dispersité varie entre 1,85 et 2,73. La baisse de l'efficacité de la dégradation est mise sur le compte de la désactivation progressive du catalyseur contenu dans le liquide ionique. Les rendements sont proches de 90% à chaque cycle. Le procédé est étendu à des déchets de pneumatiques contenant 38% de polyisoprène vulcanisé, 18% de polybutadiène et 27% de noir de carbone. Le rendement de la réaction est alors de 26%. Ce faible rendement s'explique d'une part par la faible quantité de polyisoprène dissous, d'autre part par la désactivation du catalyseur par le soufre.

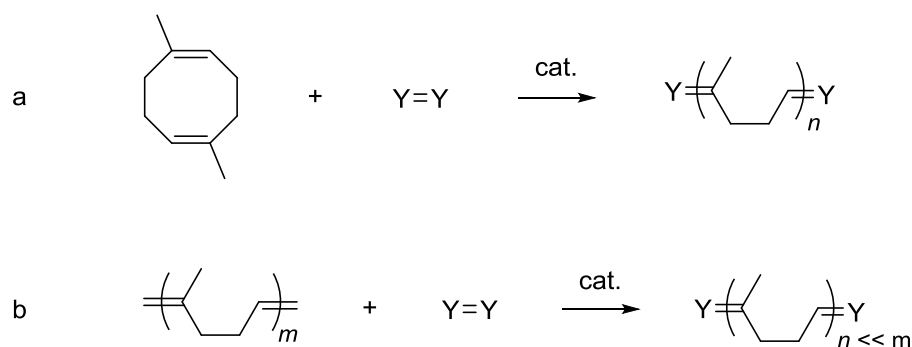


Schéma 11. Synthèse de polyisoprène téléchélique (a) à partir d'un monomère et (b) à partir d'un polymère de plus haute masse molaire.

Parmi les polyisoprènes téléchéliques issus de la réaction de métathèse avec un ATC, la plupart sont fonctionnalisés par des groupes hydroxyles, soit directement grâce au BDO, soit avec le *cis*-1,4-diacetoxy-2-butène avant une étape de déprotection : ils peuvent ensuite être engagés dans des réactions de polyaddition avec des diisocyanates pour former des polyuréthanes.

Le polyisoprène hydroxytéléchélique, en réagissant avec le chlorure d'acryloyle par substitution nucléophile, peut aussi être converti en polyisoprène téléchélique fonctionnalisé par des groupes acrylate⁵⁷. Ce polymère est ensuite réticulé avec du triacrylate de triméthylpropane dans du $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}]\text{Ac}$ pour former un ionogel dont le module d'Young est

⁵⁷ Tran, T. K., Colomines, G., Leroy, E., Nourry, A., Pilard, J. F., & Deterre, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 43548-43548.

de l'ordre du kPa, l'élongation à la rupture d'environ 10% et la conductivité ionique de quelque $10^{-1} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 20°C ⁵⁸.

D'autres ATC peuvent être utilisés. Par exemple, un alcène bistrithiocarbonylique synthétisé à partir du BDO conduit à la transformation de *cis*-1,4-polyisoprène en α,ω -bistrithiocarbonyl-*cis*-1,4-polyisoprène⁵⁹. Ce polymère téléchélique sert par la suite de bloc central dans un tribloc poly(acrylate de *tert*-butyle-*b*-isoprène-*b*-acrylate de *tert*-butyle) (P(*t*-BA-*b*-IP-*b*-*t*-BA)) par polymérisation RAFT amorcée par de l'AIBN (**Schéma 12**). Ce genre de copolymère tribloc peut se montrer intéressant dans le rôle d'adhésif.

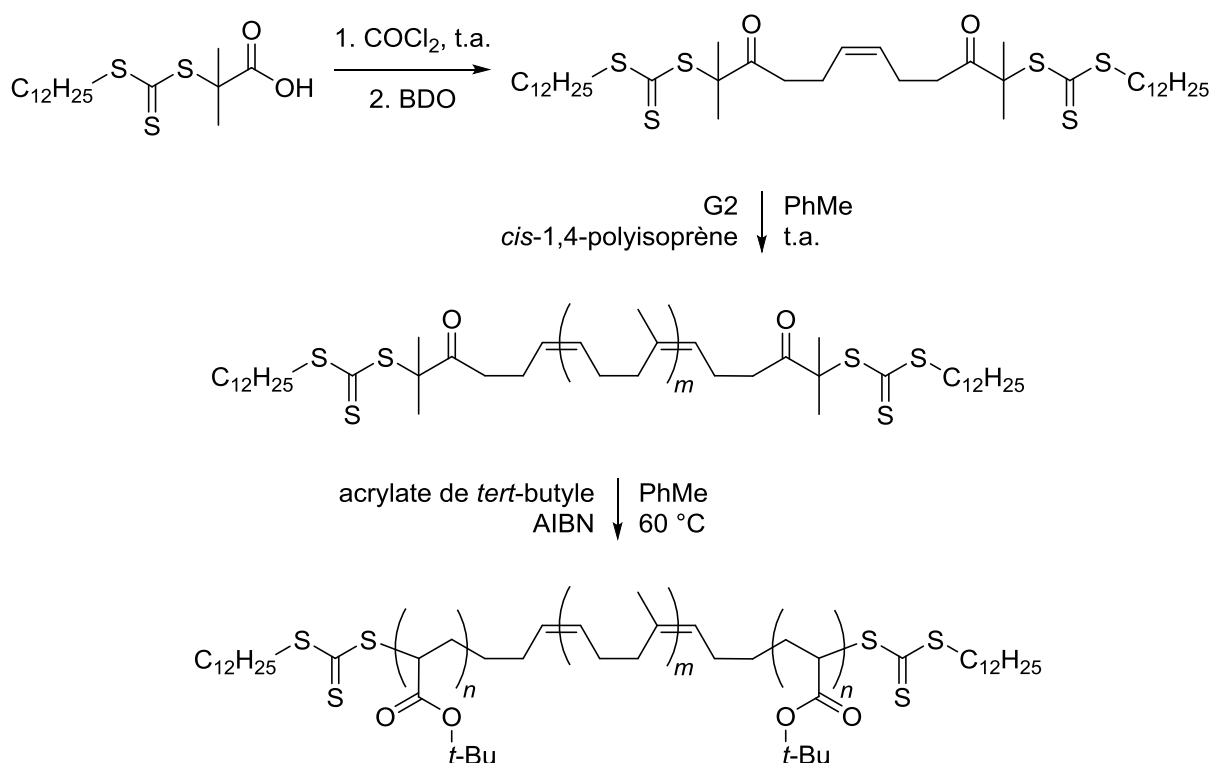


Schéma 12. Synthèse de P(*t*-BA-*b*-IP-*b*-*t*-BA).

Des alcènes asymétriques naturels, tels que le β -pinène⁶⁰ et le D-limonène⁶¹, servent à la fois d'ATC et de solvant dans la dépolymérisation du polyisoprène par métathèse avec le catalyseur G2. Dans le premier cas (**Schéma 13a**), 11% d'oligomère non-fonctionnalisé, 42% de mono-fonctionnalisé et 17% de téléchélique sont récupérés. Leur nombre d'uni-

⁵⁸ Tran, T. K., Guyomard-Lack, A., Cerclier, C., Humbert, B., Colomines, G., Pilard, J. F., ... & Leroy, E. *J. Renew. Mater.* **2018**, 251-258.

⁵⁹ Saetung, N., Campistron, I., Pascual, S., Pilard, J. F., & Fontaine, L. *Macromol.* **2011**, 784-794.

⁶⁰ Gutiérrez, S., & Tlenkopatchev, M. A. *Polym. Bull.* **2011**, 1029-1038.

⁶¹ Martínez, A., Gutiérrez, S., & Tlenkopatchev, M. A. *Molecules* **2012**, 6001-6010.

tés de répétition est compris entre 1 et 3. À cela s'ajoutent 11% de trimère cyclique d'isoprène dû à la réaction de métathèse intramoléculaire du polyisoprène. Dans le second cas (**Schéma 13b**), 6% d'oligomère non-fonctionnalisé, 67% de mono-fonctionnalisé et 3% de trimère cyclique sont obtenus.

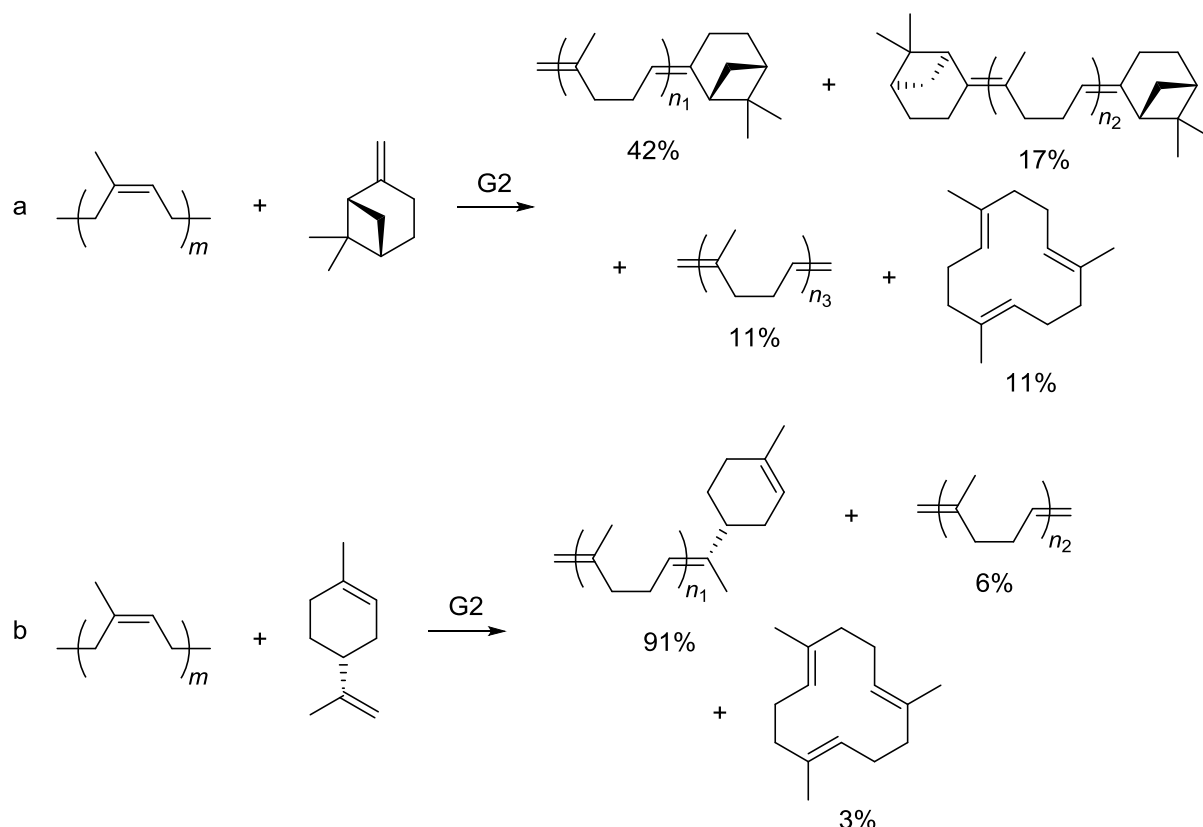


Schéma 13. Synthèse d'oligoisoprène à partir de (a) β -pinène et de (b) D-limonène.

Toutes ces méthodes de dépolymérisation par métathèse visent à obtenir, à partir de polyisoprène de haute masse molaire, des oligomères dont la présence éventuelle de groupes fonctionnels en bouts de chaînes permettra l'utilisation lors d'une étape de polymérisation ultérieure. Récemment, le groupe d'Otsuka opte pour une autre stratégie en préparant un poly(isoprène-co-uréthane) en une seule étape⁶². Pour cela, il se sert d'un polyuréthane comportant des insaturations internes. La réaction de CM entre ce polyuréthane et le polyisoprène catalysée par G2 donne le copolymère. Plus la réaction est longue, plus le copolymère, qui présente au départ une structure à blocs, subit des recombinaisons

⁶² Ohishi, T., Suyama, K., Kamimura, S., Sakada, M., Imato, K., Kawahara, S., ... & Otsuka, H. *Polymer* **2015**, 145-153.

sons entre ses unités de répétition qui conduisent, au bout de 24 h, à une structure aléatoire. Ainsi la structure du copolymère peut être ajustée en fonction de l'application prévue.

La réaction de métathèse des alcènes, appliquée au *cis*-1,4-polyisoprène qui constitue le caoutchouc naturel, permet donc, en plus de la dépolymérisation, la modification de la structure du polymère par l'apport de fonctions chimiques. Dans le cadre de la réutilisation de déchets en caoutchouc, le but n'est plus ici de retrouver la structure originelle du polymère, mais d'inclure le polyisoprène issu des déchets dans des copolymères qui bénéficieront de ses propriétés, principalement de son élasticité, pour des applications spécifiques telles que la gélification de liquides ioniques pour de potentiels électrolytes solides⁵⁸.

2. Les ionogels

2.1. Définition

Un ionogel résulte de la gélification d'un liquide ionique causée par l'incorporation de molécules organiques (le plus souvent un polymère) ou inorganiques (particules de silice, nanotubes de carbone). Ces molécules forment un réseau capable, grâce aux interactions ou à la réticulation, de confiner une quantité de liquide ionique qui leur est largement supérieure (**Figure 6**).

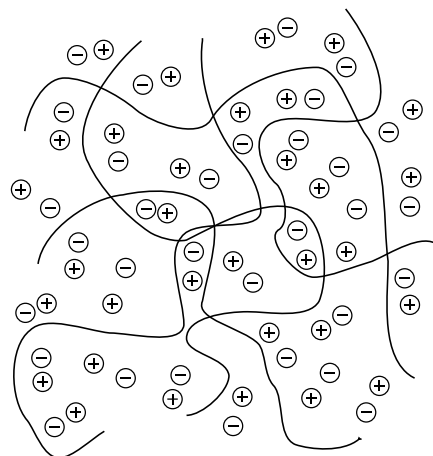


Figure 6. Représentation schématique d'un ionogel, constitué d'un liquide ionique (symboles + et -) confiné dans un réseau organique ou inorganique (lignes enchevêtrées).

De la même façon que les liquides ioniques, les ionogels couvrent un vaste domaine d'applications. Ils ont en plus l'avantage d'être solides ; il est donc plus facile de les manipuler et les systèmes dans lesquels ils sont incorporés ne risquent pas de fuir. Les ionogels

sont notamment utilisés comme membranes de séparation de gaz^{63, 64}, comme supports de catalyseurs^{65, 66} ou dans le cadre de la libération de médicaments^{67, 68, 69}. Parmi ces diverses applications, l'usage des ionogels comme électrolytes solides est particulièrement développé^{70, 71}. Cette application étant l'objet des travaux présentés ici, elle sera décrite en détail dans la suite de cette étude bibliographique.

Pour faire un bon électrolyte, un ionogel doit contenir plus de 90% massiques de liquide ionique. La conductivité ionique de l'ionogel est alors proche de celle du liquide ionique pur. L'impact de ce dernier est donc prépondérant. C'est pourquoi une attention particulière nécessite d'être apportée aux liquides ioniques avant de s'intéresser plus précisément au cas des ionogels. La section qui suit a donc pour objectif de présenter les liquides ioniques, leurs propriétés et leurs applications. Les ionogels seront décrits dans un second temps.

2.2. Les liquides ioniques

2.1.1. Définition

À la différence de la plupart des sels inorganiques, certains sels constitués d'un cation organique présentent la particularité d'être liquides à température ambiante. Ce type de composé, parfois appelé sel fondu, est le plus souvent désigné sous le nom de liquide ionique, parfois abrégé en RTIL pour *room temperature ionic liquid*. Plus largement, on considère aussi parfois que l'expression « liquide ionique » englobe tous les sels dont le point de fusion est inférieur à 100 °C.

⁶³ Bara, J. E., Hatakeyama, E. S., Gin, D. L., & Noble, R. D. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 1415-1420.

⁶⁴ Riisager, A., Fehrmann, R., Haumann, M., & Wasserscheid, P. *Top. Catal.* **2006**, 91-102.

⁶⁵ Mehnert, C. P. *Chem. Eur. J.* **2005**, 50-56.

⁶⁶ Vittoz, P. F., El Siblani, H., Bruma, A., Rigaud, B., Sauvage, X., Fernandez, C., ... & Gaumont, A. C. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, 5192-5197.

⁶⁷ Trewyn, B. G., Whitman, C. M., & Lin, V. S. Y. *Nano Lett.* **2004**, 2139-2143.

⁶⁸ Vallet-Regí, M., Balas, F., & Arcos, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 7548-7558.

⁶⁹ Viau, L., Tourné-Péteilh, C., Devoisselle, J. M., & Vioux, A. *Chem. Commun.* **2010**, 228-230.

⁷⁰ Ueki, T., & Watanabe, M. *Macromol.* **2008**, 3739-3749.

⁷¹ Le Bideau, J., Viau, L., & Vioux, A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 907-925.

Le cation est généralement une amine cyclique (imidazolium, pyridinium, piperidinium...), un ammonium quaternaire, un phosphonium ou, plus rarement, un sulfonium (**Figure 7**). Ces cations peuvent être modifiés, par exemple en variant la longueur de la chaîne alkyle des 1-alkyl-3-méthylimidazoliums.

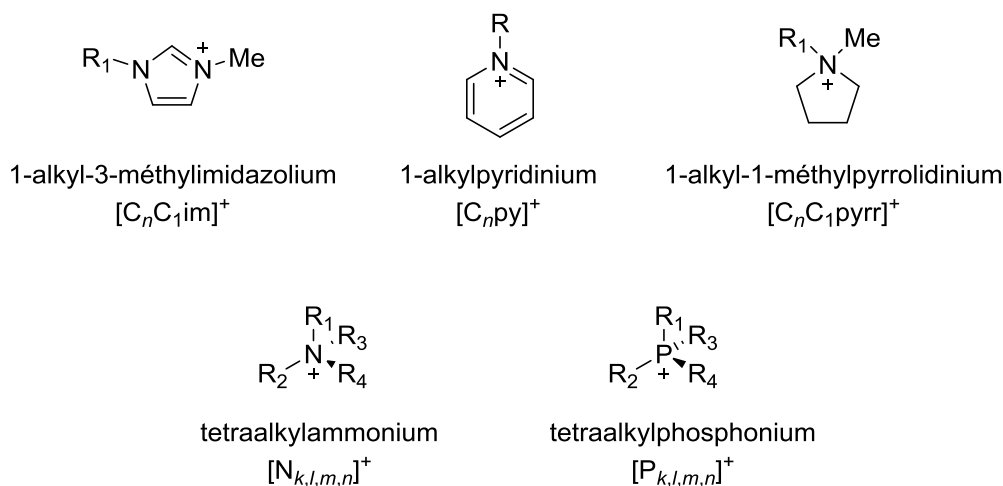


Figure 7. Structure et notation de cations usuels constitutifs des liquides ioniques.

Quant aux anions, ils sont aussi d'une grande diversité. On trouve communément des anions inorganiques tels que des chlorures et des fluorures. Parmi les organiques les plus étudiés, on trouve les anions cyano, amide, trifluoroacétique et triflate (**Figure 8**).

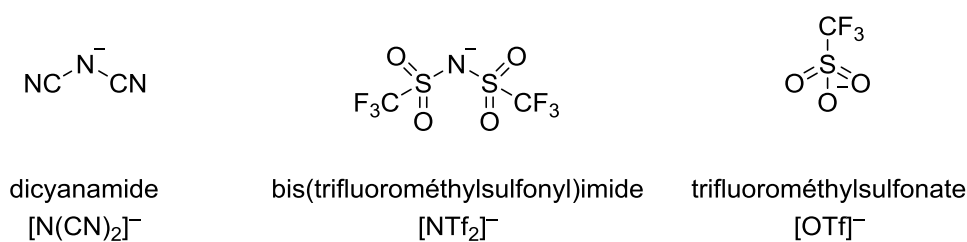


Figure 8. Structure et notation d'anions usuels constitutifs des liquides ioniques.

2.1.2. Repères historiques

Il y a à peine plus de cent ans, le chimiste Paul Walden décrit pour la première fois le nitrate d'éthylammonium (**Figure 9**)⁷². À la différence des autres espèces constituées d'un cation et d'un anion décrites à cette époque, le nitrate d'éthylammonium est liquide à température ambiante : il n'est solide qu'au-dessous de 13 °C. Malgré cette découverte surprenante, peu d'applications sont envisagées pour ce composé.

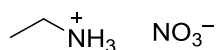


Figure 9. Nitrate d'éthylammonium.

En 1948, Wier et Hurley brevètent les premiers liquides ioniques de la classe des chloroaluminates^{73, 74}. Ces liquides ioniques composés d'un mélange de chlorure d'aluminium et d'un chlorure de pyridinium ou d'imidazolium sont d'abord développés comme électrolytes pour la déposition d'aluminium sur du métal^{75, 76}. Ils sont ensuite largement étudiés en électrochimie, en particulier par Osteryoung au cours des années 1970^{77, 78, 79}.

Plus tard, ils sont utilisés à la fois comme solvants et catalyseurs dans certaines réactions^{80, 81}. Par exemple, le mélange de chlorure d'aluminium et de [C₂C₁im][Cl] catalyse la réaction de Friedel-Crafts à partir de différents halogénures d'alkyles et composés aromatiques⁸². En se complexant avec du dichlorure de titanocène (Cp₂TiCl₂) dans le [C₂C₁im][Cl], le chlorure d'aluminium catalyse aussi la réaction de Ziegler-Natta pour la synthèse de polyéthylène⁸³.

Cependant, les chloroaluminates présentent l'inconvénient d'être sensibles à l'humidité, ce qui limite considérablement leur utilisation. Les travaux liés au domaine des

⁷² Walden, P. **1914**. *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg*.

⁷³ Hurley, F. H. **1948**. U.S. Patent No. 2,446,331. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

⁷⁴ Wier, J. T. P., & Hurley, F. H. **1948**. U.S. Patent No. 2,446,349. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

⁷⁵ Wang, Q., Chen, B., Zhang, Q., Lu, X., & Zhang, S. *ChemElectroChem* **2015**, 1794-1798.

⁷⁶ Gilbert, B., Olivier-Bourbigou, H., & Favre, F. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP* **2007**, 745-759.

⁷⁷ Chum, H. L., Koch, V. R., Miller, L. L., & Osteryoung, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 3264-3265.

⁷⁸ Gale, R. J., Gilbert, B., & Osteryoung, R. A. *Inorg. Chem.* **1978**, 2728-2729.

⁷⁹ Robinson, J., & Osteryoung, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 323-327.

⁸⁰ Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2399-2407.

⁸¹ Galinski, M., Lewandowski, A., & Stepniak, I. *Electrochim. Acta* **2006**, 5567-5580.

⁸² Boon, J. A., Levinsky, J. A., Pflug, J. L., & Wilkes, J. S. *J. Org. Chem.* **1986**, 480-483.

⁸³ Carlin, R. T., & Wilkes, J. S. *J. Mol. Catal.* **1990**, 125-129.

liquides ioniques restent alors peu exploités et n'offrent qu'une quantité restreinte d'applications. C'est pourquoi des travaux s'orientent vers la synthèse de liquides ioniques comportant des structures nouvelles.

Les années 1990 voient ainsi le développement de la famille des 1-alkyl-3-méthylimidazoliums, notés $[C_nC_1im]^+$, où n est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle (**Figure 10**). Les liquides ioniques basés sur ce cation, associé aux anions tétrafluoroborate⁸⁴ ou hexafluorophosphate⁸⁵, apparaissent plus stables que les précédents liquides ioniques. Outre son rôle de solvant, le $[C_4C_1im][PF_6]$, plus hydrophobe que le $[C_4C_1im][BF_4]$, est employé avec l'eau dans le cadre d'extractions liquide-liquide de dérivés du benzène⁸⁶ et d'ions métalliques^{87, 88}. Le $[C_4C_1im][PF_6]$ est aussi utilisé avec le CO_2 supercritique pour l'extraction de composés organiques non-volatiles⁸⁹.

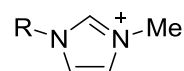


Figure 10. 1-Alkyl-3-méthylimidazolium.

Les nombreuses méthodes de synthèse des liquides ioniques ne seront pas détaillées ici, puisque les liquides ioniques utilisés dans ces travaux sont pour la plupart des composés commerciaux. Toutefois, il est intéressant de noter la simplicité avec laquelle une grande variété d'1-alkyl-3-méthylimidazoliums peut être obtenue⁹⁰. La réaction du 1-méthylimidazole avec un halogénure aliphatique noté $C_nH_{2n+1}X$ conduit au liquide ionique $[C_nC_1im][X]$. Ensuite la métathèse de l'anion permet d'obtenir le liquide ionique voulu. Par exemple, le $NaBF_4$ a été utilisé pour préparer des liquides ioniques de type $[C_nC_1im][BF_4]$ (**Schéma 14**), avec des rendements globaux généralement supérieurs à 90%.

⁸⁴ Wilkes, J. S., & Zaworotko, M. J. *Journal of the Chemical Society, J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967.

⁸⁵ Huddleston, J. G., Willauer, H. D., Swatloski, R. P., Visser, A. E., & Rogers, R. D. *Chemical Communications* **1998**, 1765-1766.

⁸⁶ Huddleston, J. G., Willauer, H. D., Swatloski, R. P., Visser, A. E., & Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **1998**, 1765-1766.

⁸⁷ Visser, A. E., Swatloski, R. P., Griffin, S. T., Hartman, D. H., & Rogers, R. D. *Sep. Sci. Technol.* **2001**, 785-804.

⁸⁸ Wei, G. T., Yang, Z., & Chen, C. J. *Anal. Chim. Acta* **2003**, 183-192.

⁸⁹ Blanchard, L. A., Hancu, D., Beckman, E. J., & Brennecke, J. F. *Nature* **1999**, 28-29.

⁹⁰ Min, G. H., Yim, T. E., Lee, H. Y., Huh, D. H., Lee, E. J., Mun, J. Y., ... & Kim, Y. G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, 847-852.

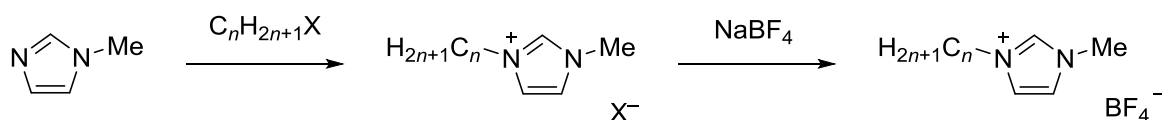


Schéma 14. Synthèse du $[\text{C}_n\text{C}_{1}\text{im}][\text{BF}_4]$ à partir du 1-méthylimidazolium.

2.1.3. Propriétés

2.1.3.1. Introduction

De la multitude des cations, des anions et de leurs combinaisons résulte grande variété structurale de liquides ioniques. Leurs propriétés peuvent alors varier considérablement et couvrir différents domaines d'applications. Il est toutefois possible de dégager certaines tendances en fonction des natures du cation et de l'anion afin de cibler, pour une application visée, les liquides ioniques les plus adaptés. Les données physiques principales des liquides ioniques sont le point de fusion, la densité, la viscosité, la conductivité ionique et la fenêtre électrochimique. Le cation et l'anion ont tous les deux une grande influence sur ces données. Afin de mesurer l'influence de ces dernières sur les propriétés des liquides ioniques, un point bibliographique a été réalisé sur chacune de ces données physiques.

2.1.3.2. Point de fusion

Dans le cas des liquides ioniques, le point de fusion (température du passage de l'état solide à l'état liquide) diffère du point de solidification (température du passage de l'état liquide à l'état solide). Le cas du $[\text{C}_3\text{C}_{1}\text{im}][\text{Cl}]$ est un exemple probant : le point de fusion se situe à 60 °C, tandis que le point de solidification est de – 140 °C⁸¹. À mesure que le liquide ionique refroidit, sa viscosité s'accroît, au point d'empêcher ou, du moins, de retarder sa cristallisation. À partir d'une certaine température inférieure au point de fusion, le composé finit par se solidifier sous forme amorphe (c'est-à-dire sans cristaux). Ce changement d'état est donc plutôt assimilé à une transition vitreuse (passage, dans une phase amorphe, d'un état où des macromolécules sont mobiles à un état où elles ne le sont plus). La cristallisation est une transition thermodynamique, tandis que la transition vitreuse est cinétique. La vitesse de refroidissement impacte donc la température de solidification, qui peut ainsi être observée 100 °C en deçà du point de fusion.

La valeur du point de fusion d'un liquide ionique dépend de plusieurs critères structuraux, tels que l'encombrement stérique, les interactions électrostatiques et la géométrie.

La comparaison du chlorure de sodium et du $[C_4C_{1im}][Cl]$ illustre bien l'influence du cation sur le point de fusion d'un sel. Dans ce cas de figure, la présence d'un cation organique asymétrique entraîne un effet stérique important qui se traduit par un point de fusion de l'ordre de $-70\text{ }^{\circ}C$ du liquide ionique, beaucoup plus faible que celui du chlorure de sodium. La taille et la géométrie du cation ont donc une influence considérable sur le point de fusion des liquides ioniques. D'autres facteurs interviennent, tels que la taille de l'anion, les interactions électrostatiques intermoléculaires et la capacité de coordination du cation⁹¹. Plus généralement, la facilité d'auto-organisation des molécules influe sur la température de fusion des liquides ioniques : plus les ions sont organisés entre eux, plus le point de fusion est élevé. Toutefois, même à l'état liquide, les liquides ioniques sont constitués de molécules organisées par liaisons hydrogène et des interactions π - π (**Figure 11**). En ce sens on peut rapprocher leur comportement de celui des cristaux liquides. En se servant d'outils de calculs informatiques, l'équipe de Rogers, en 2002, a été la première à proposer un modèle de prédiction du point de fusion pour les bromures de pyridinium⁹² et pour les bromures d'imidazolium et de benzimidazolium⁹³ basé sur la taille et les interactions des cations en fonction de leurs substituants. Cinq ans plus tard, un modèle prenant en compte à la fois le cation et l'anion a été mis au point afin de prédire le point de fusion des liquides ioniques d'imidazolium⁹⁴. Beaucoup d'autres modèles sont apparus, mais tous ne donnent qu'une approximation du point de fusion qui peut s'éloigner de plusieurs dizaines de degrés de la valeur mesurée.

⁹¹ Kokorin, A. **2011**. *Ionic liquids: theory, properties, new approaches*. BoD-Books on Demand.

⁹² Katritzky, A. R., Lomaka, A., Petrukhin, R., Jain, R., Karelson, M., Visser, A. E., & Rogers, R. D. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2002**, 71-74.

⁹³ Katritzky, A. R., Jain, R., Lomaka, A., Petrukhin, R., Karelson, M., Visser, A. E., & Rogers, R. D. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2002**, 225-231.

⁹⁴ López-Martin, I., Burello, E., Davey, P. N., Seddon, K. R., & Rothenberg, G. *ChemPhysChem* **2007**, 690-695.

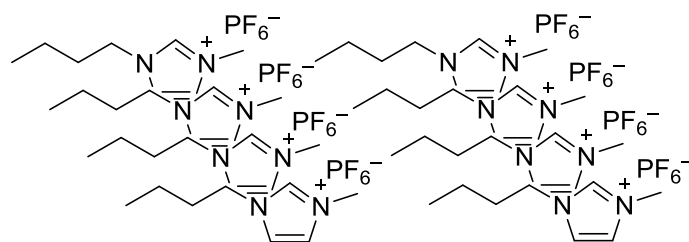


Figure 11. Représentation schématique de l'organisation des molécules dans le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ à température ambiante.

2.1.3.3. Densité

La densité de la majorité des liquides ioniques répertoriés se situe entre 1,1 et 1,6 $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, bien que l'on en trouve certains, comportant un anion dicyanamide, dont la densité est inférieure à 1. Dans le cas des liquides ioniques dont le cation comporte une chaîne alkyle, la densité diminue quand la taille de la chaîne augmente. À titre d'exemple, la densité du $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ est d'1,28 $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ à 20 °C, alors que celle du $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ est d'1,21 $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$. La synthèse de cations portant des atomes de brome et d'iode a permis d'obtenir des liquides ioniques dont la densité atteint 2,80 $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ (**Figure 12**)⁹⁵. Par ailleurs, les liquides ioniques comportant un cation aromatique ont généralement une plus grande densité. Cela résulte de la diminution de leur distance intermoléculaire provoquée par les interactions π - π ⁹¹.

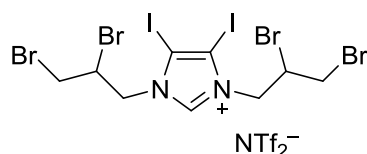


Figure 12. Liquide ionique de densité égale à 2,80 $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$.

2.1.3.4. Viscosité

Alors que la viscosité de l'eau est de 1 cP à 20 °C, celles des liquides ioniques se situent dans une gamme allant de 30 à 600 cP environ à la même température. Les interactions électrostatiques, de van der Waals, les liaisons hydrogène et la taille des ions sont autant de paramètres influant sur la mesure de la viscosité de ces espèces. La nature de l'anion semble être un facteur prépondérant. En réduisant les interactions de van der

⁹⁵ Ye, C., & Shreeve, J. N. *M. J. Org. Chem.* **2004**, 6511-6513.

Waals, les anions polyfluorés, tels que le trifluoroacétate, le tétrafluoroborate, le trifluorométhylesulfonate et le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, réduisent la viscosité du composé⁹⁶. Ainsi, les viscosités du [C₂C₁im][BF₄] et du [C₂C₁im][MeCO₂] sont respectivement de 35 et 162 cP à température ambiante. Enfin, de manière attendue, plus la température d'un liquide ionique est élevée, plus sa viscosité est faible.

2.1.3.5. Conductivité

Une des caractéristiques importantes des liquides ioniques est leur conductivité ionique. À température ambiante, elle est comprise entre 0,1 et 28 mS · cm⁻¹. Plus la température sera haute, plus les ions seront mobiles et, de ce fait, plus la conductivité sera grande. Dans le cas d'une solution électrolytique où les ions sont assimilés à des sphères, la conductivité est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = k \cdot \frac{N}{\eta}$$

où σ est la conductivité, N le nombre d'ions, η la viscosité et k est une constante de l'électrolyte prenant en compte la valence des ions et leur rayon⁸¹. D'après ce modèle, la conductivité est donc inversement proportionnelle à la viscosité. Dans les liquides ioniques, les ions ne sont pas en solution ; des ions de signes opposés peuvent donc former des agrégats globalement neutres⁸⁰. La valeur de N est par conséquent difficile à estimer. Malgré cela, le modèle des espèces sphériques met en évidence le fait que la conductivité est inversement proportionnelle à la viscosité. Pour reprendre l'exemple précédent, à température ambiante le [C₂C₁im][BF₄], qui a une viscosité de 35 cP, a une conductivité ionique de 14 mS · cm⁻¹ ; le [C₂C₁im][MeCO₂], pour sa part, a une viscosité de 162 cP et une conductivité ionique de 3 mS · cm⁻¹⁹⁷.

Parmi les liquides ioniques connus à ce jour, ceux comportant un cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium offrent les meilleures conductivités. Entre autres, le [C₂C₁im][SCN] et le [C₂C₁im][N(CN₂)] ont des conductivités respectives de 21 et 28 mS · cm⁻¹^{98, 99}. Celle du [C₁₂C₁im][(HF)_{2,3}F] est évaluée entre 100 et 110 mS · cm⁻¹¹⁰⁰. Il a par ailleurs été montré

⁹⁶ Zhou, Z. B., Matsumoto, H., & Tatsumi, K. *Chem. Eur. J.* **2006**, 2196-2212.

⁹⁷ Wasserscheid, P., & Welton, T. (Eds.) **2008**. *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons.

⁹⁸ Sun, G. H., Li, K. X., & Sun, C. G. *J. Power Source* **2006**, 1444-1450.

⁹⁹ Yoshida, Y., Baba, O., & Saito, G. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 4742-4749.

¹⁰⁰ Hagiwara, R., Matsumoto, K., Nakamori, Y., Tsuda, T., Ito, Y., Matsumoto, H., & Momota, K. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, D195-D199.

que l'ajout de solvant organique aux liquides ioniques élève leur conductivité en diminuant leur viscosité. Par exemple, la dissolution du $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ dans de l'acétonitrile à hauteur de $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ permet d'obtenir une conductivité de $47 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, alors qu'elle est de $14 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour ce même liquide ionique pur¹⁰¹.

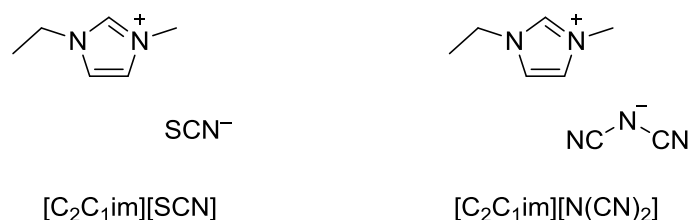


Figure 13. Structures du $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$ et du $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$.

2.1.3.6. Fenêtre électrochimique

Tirant partie de leur conductivité, les liquides ioniques sont très utilisés en électrochimie. Ils sont ainsi soumis à des différences de potentiels électriques. La différence de potentiels à partir de laquelle un électrolyte est sujet à une réaction d'oxydoréduction est appelée la fenêtre électrochimique. Plus cette fenêtre est large, plus l'électrolyte est résistant face à l'oxydoréduction. Pour les liquides ioniques, l'oxydation des anions et la réduction des cations déterminent les limites de cette fenêtre. Elle atteint généralement 4 à 5 V pour les liquides ioniques, soit un peu plus que celle des électrolytes aqueux conventionnels¹⁰². C'est pourquoi ils sont tout à fait adaptés aux applications en électrochimie.

Il apparaît cependant délicat de tirer des comparaisons précises des fenêtres électrochimiques obtenues à partir de liquides ioniques variés¹⁰². La pureté des liquides ioniques montre une grande influence sur les mesures. La nature des électrodes a aussi une incidence : des résultats différents ont notamment été observés dans le cas du $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CF}_3\text{COO}]$, selon que l'électrode du système de mesure était en platine ou en carbone. Enfin, les références électrochimiques par rapport auxquelles les potentiels sont mesurés ne sont pas toujours les mêmes. Toutefois, des tendances ont été soulignées. Ainsi, les liquides ioniques composés d'un ammonium quaternaire ou d'un pyrrolidinium

¹⁰¹ McEwen, A. B., Ngo, H. L., LeCompte, K., & Goldman, J. L. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 1687-1695.

¹⁰² Hapiot, P., & Lagrost, C. *Chem. Rev.* **2008**, 2238-2264.

sont généralement moins sensibles à la réduction que ceux composés d'un imidazolium¹⁰³. Parallèlement, les anions fluorés sont connus pour être plus stables envers l'oxydation. Pour cette raison, l'anion [NTf₂]⁻ est souvent utilisé.

2.1.3.7. Bilan

En résumé, de même que les solutions généralement utilisées comme électrolytes, la plupart des liquides ioniques sont liquides à température ambiante, bien qu'au sens large les termes « liquide ionique » désignent des sels dont le point de fusion est inférieur à 100 °C. Ils ont néanmoins une pression de vapeur nettement plus faible que celle des solutions aqueuses ; leur densité et leur viscosité leur sont le plus souvent supérieures. Enfin, leur fenêtre électrochimique est sensiblement plus grande que celle des électrolytes aqueux. Ces propriétés en font de bons candidats pour des applications électrochimiques.

Cependant, les valeurs de conductivité des liquides ioniques sont loin d'être à la hauteur de celles des solutions communément utilisées en électrochimie, telles que des solutions aqueuses d'acide sulfurique (batteries plomb), d'hydroxyde de potassium (pile alcaline) ou encore de chlorure d'ammonium (pile Leclanché), qui atteignent plusieurs centaines de mS · cm⁻¹. Mais pour certaines applications, dans des systèmes de petites dimensions comme des capteurs ou des actionneurs, de telles conductivités ne sont pas nécessaires. De surcroît, les solutions électrolytiques conventionnelles exigent un dispositif scellé pour éviter leur fuite ; or leur confinement engendre un risque d'explosion en cas de hausse de la température. Remplacer ces solutions habituelles par des liquides ioniques, qui sont caractérisés par une faible pression de vapeur, permet d'éviter ce risque.

Enfin, la propension des liquides ioniques à gélifier en présence d'une matrice organique (un polymère ou, plus rarement, un gélifiant de faible masse molaire^{104, 105, 106, 107}) ou inorganique (comme des particules de silice ou des nanotubes de carbone) représente un avantage pour des applications électrochimiques. Aussi est-il possible de préparer, de cette manière, des électrolytes solides qui peuvent s'intégrer à des dispositifs où l'anode,

¹⁰³ Gorodetsky, B., Ramnial, T., Branda, N. R., & Clyburne, J. A. *Chem. Commun.* **2004**, 1972-1973.

¹⁰⁴ Ikeda, A., Sonoda, K., Ayabe, M., Tamaru, S. I., Nakashima, T., Kimizuka, N., & Shinkai, S. *Chem. Lett.* **2001**, 1154-1155.

¹⁰⁵ Kimizuka, N., & Nakashima, T. *Langmuir* **2001**, 6759-6761.

¹⁰⁶ Kubo, W., Kambe, S., Nakade, S., Kitamura, T., Hanabusa, K., Wada, Y., & Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 4374-4381.

¹⁰⁷ Hanabusa, K., Fukui, H., Suzuki, M., & Shirai, H. *Langmuir* **2005**, 10383-10390.

l'électrolyte et la cathode sont sous forme de films flexibles. Ces propriétés combinées peuvent être mises à profit dans des applications multiples qui seront décrites par la suite dans cette étude bibliographique.

2.3. Les ionogels à matrice inorganique

Dans les années 2000, des gels sont obtenus par diverses méthodes ayant recours à l'immobilisation d'un liquide ionique. Ces gels sont connus sous le nom d'ionogel ou parfois, en anglais, *ion gel*. L'une des méthodes initiales repose sur la formation d'un réseau de silice, une matrice inorganique, à un liquide ionique typiquement composé d'un cation 1-alkyl-3-méthylimidazolium par un procédé sol-gel¹⁰⁸. Le dopage de ce type d'ionogel avec un complexe d'euporium(III) permet de rendre le matériau électroluminescent¹⁰⁹. Il a par ailleurs été montré que 3% massiques de silice suffisent à former un réseau dans le [C₂C₁im][NTf₂] et entraîner la gélification du mélange¹¹⁰. La conductivité de cet ionogel à 30 °C est d'environ 10 mS · cm⁻¹. Une étude RMN MAS ¹H couplée à des mesures de temps de relaxation sur des ionogels constitués de silice et de [C₂C₁im][NTf₂] met en évidence le confinement du liquide ionique dans les pores du réseau formé par la silice¹¹¹.

Cependant les gels ainsi élaborés ne sont pas stables car les particules de silice finissent par s'agglomérer¹¹². La théorie Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek permet d'expliquer ce phénomène. Elle décrit la stabilité des suspensions colloïdales par la relation :

$$V_{\text{total}} = V_{\text{vdW}} + V_{\text{éle}}$$

où V_{total} est le potentiel interparticulaire total, V_{vdW} le potentiel attracteur de London-van der Waals et $V_{\text{éle}}$ le potentiel électrique répulsif. En appliquant cette théorie, le groupe de Watanabe démontre que, dans le cas des ionogels à base de silice, V_{total} est négatif quelle que soit la distance interparticulaire, car la force répulsive électrostatique reste supérieure à la force attractrice de London-van der Waals.

¹⁰⁸ Néouze, M. A., Le Bideau, J., Gaveau, P., Bellayer, S., & Vioux, A. *Chem. Mater.* **2006**, 3931-3936.

¹⁰⁹ Lunstroot, K., Driesen, K., Nockemann, P., Görrler-Walrand, C., Binnemans, K., Bellayer, S., ... & Vioux, A. *Chem. Mater.* **2006**, 5711-5715.

¹¹⁰ Ueno, K., Hata, K., Katakabe, T., Kondoh, M., & Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 9013-9019.

¹¹¹ Le Bideau, J., Gaveau, P., Bellayer, S., Neouze, M. A., & Vioux, A. *PCCP* **2007**, 5419-5422.

¹¹² Ueno, K., Inaba, A., Kondoh, M., & Watanabe, M. *Langmuir* **2008**, 5253-5259.

Pour pallier ce problème, la silice est ensuite greffée sur du PMMA (**Schéma 15**)¹¹³,¹¹⁴. Ces particules montrent une meilleure stabilité colloïdale dans le [C₄C₁im][PF₆] et le [C₄C₁im][NTf₂] qui permet d'étendre la longévité des ionogels de quelques jours à au moins deux mois, en plus d'améliorer leur élasticité. Cela s'explique par l'affinité du PMMA avec le liquide ionique, qui empêche l'agglomération du polymère et donc des particules de silice. En particulier, la conductivité d'un ionogel contenant 60%*m* de liquide ionique est de 3,1 mS · cm⁻¹, soit près des 3,5 mS · cm⁻¹ du liquide ionique.

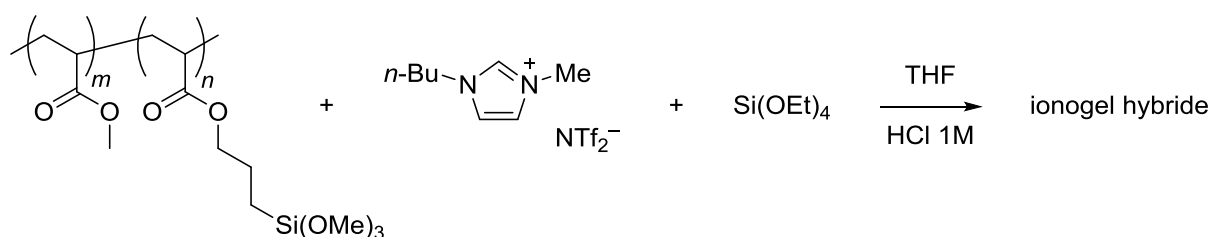


Schéma 15. Synthèse d'ionogels à matrice constituée de PMMA et de silice liés de façon covalente.

Les nanotubes de carbone (abrévés en CNT pour *carbon nanotubes*), à l'instar du graphène, sont réputés pour leurs bonnes propriétés mécaniques, thermiques et électriques. Ces propriétés exceptionnelles sont à l'origine de leur attrait. Néanmoins il s'avère difficile de les mettre en forme ; c'est pourquoi ils sont exploités dans le cadre des ionogels.

Ils sont notamment employés comme additif lors de l'élaboration d'un ionogel réalisé à partir de silice et de [C₃C₁pyrr][N(Tf)₂]. Les nanotubes de carbone sont alors mélangés au liquide ionique, puis le mélange est incorporé à la silice¹¹⁵. La gélification est ensuite effectuée par un procédé sol-gel. Un ionogel à la fois conducteur ionique et électrique est ainsi élaboré. Sa conductivité est égale à 18 mS · cm⁻¹.

Des ionogels dont la matrice est exclusivement composée de nanotubes de carbone sont aussi réalisés. Par un phénomène de réticulation physique, la dispersion de nanotubes dans plusieurs liquides ioniques de type [C_{*n*}C₁im][X] entraîne la gélification du mé-

¹¹³ Gayet, F., Viau, L., Leroux, F., Mabilie, F., Monge, S., Robin, J. J., & Vioux, A. *Chem. Mater.* **2009**, 5575-5577.

¹¹⁴ Gayet, F., Viau, L., Leroux, F., Monge, S., Robin, J. J., & Vioux, A. *J. Mater. Chem.* **2010**, 9456-9462.

¹¹⁵ Ducros, J. B., Buchtova, N., Magrez, A., Chauvet, O., & Le Bideau, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, 2508-2511.

lange. Une conductivité de $560 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ est atteinte par un gel contenant 3,8% de nanotubes¹¹⁶, tandis que la conductivité des nanotubes de carbone est de l'ordre de 10^2 à $10^3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ¹¹⁷. Dans ces ionogels, la conductivité étant principalement due aux nanotubes de carbone, elle n'est plus limitée par celle du liquide ionique utilisé. Par ailleurs, des travaux permettent de mettre en lumière l'impact des liaisons de van der Waals entre ces liquides ioniques et les nanotubes de carbone, qui réduisent considérablement l'aggrégation des nanotubes par les interactions π - π ¹¹⁸.

2.4. Les ionogels à matrice polymère

Les premiers ionogels issus d'un mélange de polymère et de liquide ionique apparaissent dans les années 1990. L'équipe d'Ogata met alors au point des électrolytes constitués d'un mélange d'halogénure de pyridinium et de polypyridinium avec du chlorure d'aluminium (**Figure 14**)^{119, 120}. La conductivité de ces ionogels atteint $1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante. Cependant le chlorure d'aluminium nuit à leur stabilité à cause de sa sensibilité à l'eau.

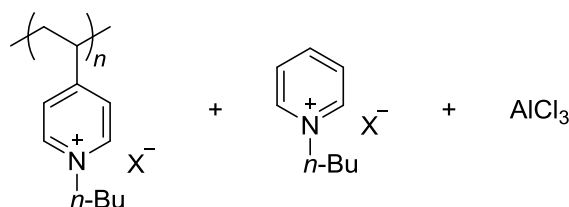


Figure 14. Composition des premiers liquides ioniques à matrice polymère.

D'autres liquides ioniques, le $[\text{C}_2\text{Cim}][\text{BF}_4]$ et le $[\text{C}_4\text{py}][\text{BF}_4]$, sont ensuite utilisés. En y faisant polymériser différents composés vinyliques par polymérisation radicalaire, tels que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, des ionogels de conductivité similaire sont

¹¹⁶ Fukushima, T., Kosaka, A., Ishimura, Y., Yamamoto, T., Takigawa, T., Ishii, N., & Aida, T. *Science* **2003**, 2072-2074.

¹¹⁷ Fukushima, T., & Aida, T. *Chem. Eur. J.* **2007**, 5048-5058.

¹¹⁸ Wang, J., Chu, H., & Li, Y. *ACS Nano* **2008**, 2540-2546.

¹¹⁹ Watanabe, M., Yamada, S. I., Sanui, K., & Ogata, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 929-931.

¹²⁰ Watanabe, M., Yamada, S. I., & Ogata, N. *Electrochim. Acta*, **1995**, 2285-2288.

obtenus. L'absence de chlorure d'aluminium dans leur composition améliore leur stabilité¹²¹.

Plus récemment, le même principe de polymérisation in situ est appliqué pour former des ionogels constitués de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA, **Figure 15**) réticulé et de [C₂C₁im][NTf₂]¹²². Des valeurs de l'ordre de 10 mS · cm⁻¹ sont mesurées.

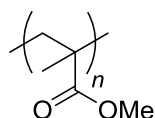


Figure 15. Poly(méthacrylate de méthyle).

Le poly(styrène-*b*-butadiène-*b*-styrène) (SBS, **Figure 16a**) est un élastomère thermoplastique connu pour sa séparation de microphases entre les blocs polystyrènes et polybutadiène. L'agglomération de ses blocs PS lui donne ses propriétés d'élastomère sans avoir recours à la réticulation chimique, ce qui facilite sa mise en forme et son recyclage. Il est principalement employé dans les pneumatiques. En s'inspirant du SBS, le groupe de Lodge utilise pour sa part du poly(styrène-*b*-éthylène oxyde-*b*-styrène) (PS-*b*-PEO-*b*-PS, **Figure 16b**) pour former des ionogels avec le [C₄C₁im][PF₆]¹²³. Ce copolymère commercial présente les caractéristiques suivantes, $M_n = 34 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,23$ et $f_{\text{PEO}} = 0,72$. Seuls 5% massiques de copolymère sont nécessaires pour que la gélification opère. Ce copolymère tribloc est composé de courts blocs rigides (PS) aux extrémités et d'un long bloc flexible (PEO) au milieu. Mélangé au [C₄C₁im][PF₆] à l'aide de dichlorométhane dans le rôle de cosolvant, il se comporte de la même manière que le SBS : les blocs rigides forment des micelles aux extrémités des chaînes de polymère et forment un réseau capable de piéger une grande quantité de liquide ionique. Cet arrangement structural est la raison avancée de la faible quantité de copolymère nécessaire à la gélification. Une conductivité d'environ 1 mS · cm⁻¹ est alors obtenue, alors qu'elle est de 2 mS · cm⁻¹ pour le [C₄C₁im][PF₆] pur. La conductivité de ce type d'ionogel est donc proche de celle du liquide ionique.

¹²¹ Noda, A., & Watanabe, M. *Electrochim. Acta*, **2000**, 1265-1270.

¹²² Susan, M. A. B. H., Kaneko, T., Noda, A., & Watanabe, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 4976-4983.

¹²³ He, Y., Boswell, P. G., Bühlmann, P., & Lodge, T. P. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 4645-4652.

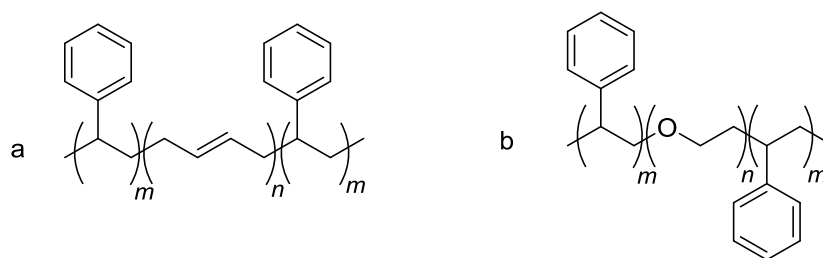


Figure 16. (a) SBS et (b) poly(styrène-*b*-éthylène oxyde-*b*-styrène).

Le groupe de Lodge intègre ensuite l'ionogel précédemment décrit en tant qu'électrolyte dans un transistor flexible¹²⁴. Auparavant, des électrolytes solides composés d'un sel dissout dans un polymère ont été employés, mais les transistors conçus avec ces électrolytes étaient limités par une fréquence inférieure à 100 Hz. Grâce à l'ionogel développé par le groupe de Lodge, la fréquence du nouveau transistor atteint 10 kHz.

Toujours en gardant la structure tribloc, mais en remplaçant les extrémités par des blocs poly(*N*-isopropyl acrylamides) (PIPAA, **Figure 17**), le groupe de Lodge a obtenu des ionogels thermoréversibles, cette fois à base de [C₂C₁im][NTf₂]¹²⁵. La séparation de phase de type UCST (*upper critical solution temperature*) du mélange de poly(*N*-isopropyl acrylamide) avec ce liquide ionique avait auparavant été mise en évidence¹²⁶. Cette UCST correspond à la plus basse température au-dessus de laquelle un mélange est parfaitement miscible, quelles que soient les proportions de ses composants. Un tel type de transition, pour ces ionogels triblocs, est dû à l'auto-organisation des blocs PIPAA. Cette auto-organisation intervient lorsque la température du mélange devient inférieure à 17 °C, entraînant sa gélification. La transition de phase permet une mise en forme facile de l'ionogel sans avoir recours à un solvant. En outre, la conductivité ionique du mélange est d'environ 5 mS · cm⁻¹ à température ambiante, soit moitié moins que celle du liquide ionique pur.

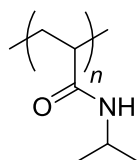


Figure 17. Poly(*N*-isopropyl acrylamide).

¹²⁴ Cho, J. H., Lee, J., Xia, Y., Kim, B., He, Y., Renn, M. J., ... & Frisbie, C. D. *Nat. Mater.* **2008**, 900-906.

¹²⁵ He, Y., & Lodge, T. P. *Chem. Commun.* **2007**, 2732-2734.

¹²⁶ Ueki, T., & Watanabe, M. *Chem. Lett.* **2006**, 964-965.

À l'inverse, un mélange de poly(méthacrylate de benzyle) réticulé (PBMA, **Figure 18**) et de $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ est caractérisé par une transition de phase dont la température est assimilée à une LCST (*lower critical solution temperature*)¹²⁷. La LCST correspond à la température la plus haute au-dessous de laquelle un mélange est parfaitement miscible, quelles que soient les proportions de ses composants. Dans le cas du PBMA et du $[C_2C_{1im}][NTf_2]$, elle a été mesurée aux alentours de 100 °C. Au-delà, le mélange se présente donc sous forme d'ionogel. Ce seuil de température a ensuite été modulé en faisant copolymériser le méthacrylate de benzyle avec du styrène ou du méthacrylate de méthyle. Le styrène, parce qu'il n'a pas d'affinité avec le liquide ionique, diminue la température de gélification, tandis que le méthacrylate de méthyle l'augmente du fait de son affinité avec le liquide ionique. Une autre manière de moduler la température de gélification consiste à modifier le liquide ionique. Typiquement, pour les liquides ioniques du groupe des $[C_nC_{1im}][NTf_2]$, quand ils sont mélangés avec le PBMA, augmenter la taille de la chaîne alkyle aura pour effet d'augmenter la température de transition de phase⁷⁰. Cette observation est mise sur le compte de l'affinité entre le polymère et le liquide ionique : plus elle sera faible et plus le mélange aura tendance à gélifier à basse température. Cette affinité a une influence majeure dans la mise en forme de l'ionogel.

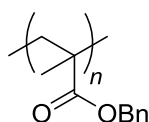


Figure 18. Poly(méthacrylate de benzyle).

Dans ce cadre, un cas remarquable est celui de l'affinité entre les liquides ioniques porteurs d'ions chlorure et les polysaccharides. Les ions chlorure, en formant des liaisons hydrogène avec les protons des groupes hydroxyles, rompent les liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires des chaînes de polymère^{128, 129}. Cette affinité peut conduire à la formation d'ionogels. Par exemple, la solubilisation de la cellulose (**Figure 19**) s'opère à partir de 100 °C dans le $[C_4C_{1im}][Cl]$. En la laissant refroidir à température

¹²⁷ Ueki, T., & Watanabe, M. *Langmuir* **2007**, 988-990.

¹²⁸ Remsing, R. C., Swatloski, R. P., Rogers, R. D., & Moyna, G. *Chem. Commun.* **2006**, 1271-1273.

¹²⁹ Pinkert, A., Marsh, K. N., Pang, S., & Staiger, M. P. *Chem. Rev.* **2009**, 6712-6728.

ambiante, la solution gélifie¹³⁰. Cependant la conductivité de cet ionogel n'est pas reportée.

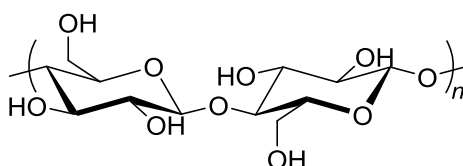


Figure 19. Structure de la cellulose.

Des liquides ioniques composés de différents anions méthylphosphonates sont aussi utilisés en raison de leur propension à former des solutions ou des gels avec les polysaccharides. De cette manière, un ionogel contenant 96%*m* de liquide ionique et 4%*m* de microcellulose a notamment été obtenu. L'étude concernant cet ionogel montre de plus qu'il est particulièrement adapté pour servir d'électrolyte dans un transistor à effet de champ¹³¹.

La cellulose n'est pas le seul polysaccharide utilisé pour l'élaboration d'ionogels. Un ionogel à matrice constituée de chitosane et contenant 95%*m* de [C₂C₁im]Ac est par exemple décrit¹³². Sa conductivité à 20 °C, de 2 mS · cm⁻¹, est proche de celle du liquide ionique.

En plus des liaisons physiques telles que les liaisons hydrogène précédemment évoquées, la gélification peut être provoquée par la réticulation chimique du polymère dans le liquide ionique, généralement par activation thermique ou à l'aide d'un catalyseur ajouté au mélange. La gélification par réticulation chimique ayant été employée dans le cadre des travaux présentés au chapitre 3, elle y est décrite plus en détails dans la partie introductive.

¹³⁰ Kadokawa, J. I., Murakami, M. A., & Kaneko, Y. *Carbohydr. Res.* **2008**, 769-772.

¹³¹ Thiemann, S., Sachnov, S. J., Pettersson, F., Bollström, R., Österbacka, R., Wasserscheid, P., & Zaumseil, J. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 625-634.

¹³² Guyomard-Lack, A., Buchtová, N., Humbert, B., & Le Bideau, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 23947-23951.

2.5. Les ionogels en tant qu'électrolytes solides

2.5.1. Introduction

Du fait de leur conductivité ionique, les ionogels sont principalement utilisés en tant qu'électrolytes pour une importante variété de systèmes électrochimiques⁷¹, principalement dans le stockage et la conversion d'énergie. Ils ont pour intérêt majeur d'améliorer la sécurité des dispositifs dans lesquels ils sont intégrés car ils peuvent être utilisés à des températures supérieures à 100 °C sans risque de fuite ou d'explosion causé par leur dilatation. De surcroît, la flexibilité des ionogels permet une mise en forme plus facile sur le plan industriel, notamment pour l'impression 3D, tout en conservant une conductivité proche de celle du liquide ionique seul.

Dans le domaine des électrolytes solides, le PEO est largement utilisé comme solvant solide pour des sels de lithium en raison de sa capacité de coordination des ions⁷⁰. Cependant la conductivité de ce genre de polymère chargé est de l'ordre de $10^{-2} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'élaboration d'ionogels bénéficiant d'une meilleure conductivité, en plus d'une grande flexibilité, représente donc une perspective intéressante dans le domaine des électrolytes solides. Ces excellentes propriétés permettent d'utiliser ces ionogels dans des domaines d'application variés (actionneurs, biocapteurs, batteries, piles à combustible, cellules solaires) qui seront présentés de manière plus détaillée dans les paragraphes suivants.

2.5.2. Les actionneurs

Parmi les différentes utilisations des ionogels, leur intégration à des actionneurs est régulièrement décrite. Un actionneur est un dispositif qui transforme une énergie (mécanique, thermique, électrique...) en un phénomène physique (mouvement, émission de chaleur, de lumière...). En 2005, a été mis au point un actionneur (**Figure 20**) composé d'une anode, d'un électrolyte et d'une cathode, tous trois sous forme d'ionogel¹³³. L'électrolyte consiste en un mélange en masse de 33% de poly(fluorure de vinylidène-*co*-hexafluoropropylène) (P(VdF-*co*-HFP), **Figure 21**), et de 67% de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$, tandis que les

¹³³ Fukushima, T., Asaka, K., Kosaka, A., & Aida, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 2410-2413.

électrodes contiennent 13% de CNT, 33% de P(VdF-*co*-HFP) et 54% de [C₄C₁im][BF₄]. L'actionneur se présente donc sous la forme de trois couches d'ionogel. La partie haute de l'actionneur étant maintenue fixement, l'application d'un potentiel électrique a pour conséquence un déplacement de sa partie basse, et donc de la courbure de l'actionneur. Un actionneur similaire est fabriqué en 2014¹³⁴. L'électrolyte est toujours composé de [C₄C₁im][BF₄], mais au sein duquel, cette fois, du méthacrylate d'hydroxyéthyle est polymérisé sous irradiation UV. Dans le même registre, de l'acide acrylique est polymérisé dans du [C₂C₁im][EtSO₄] puis réticulé¹³⁵. Placé entre deux électrodes en aluminium et séparé en deux couches par un élastomère diélectrique, l'ionogel est comprimé lorsqu'un potentiel électrique est appliqué au dispositif. Cela provoque un accroissement de sa surface jusqu'à 140%.

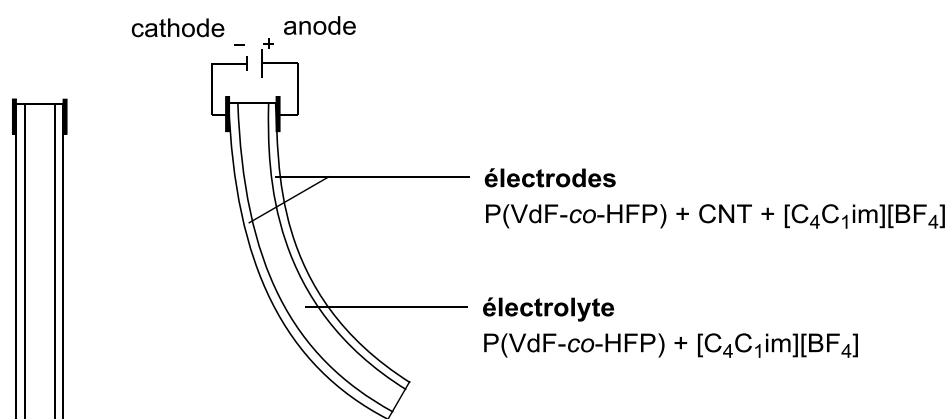


Figure 20. Actionneur constitué de couches souples.

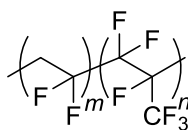


Figure 21. Poly(fluorure de vinylidène-*co*-hexafluoropropylène).

¹³⁴ Liu, X., He, B., Wang, Z., Tang, H., Su, T., & Wang, Q. *Sci. Rep.* **2014**, 6673.

¹³⁵ Chen, B., Lu, J. J., Yang, C. H., Yang, J. H., Zhou, J., Chen, Y. M., & Suo, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 7840-7845.

2.5.3. Les capteurs

De la même façon, il est possible de tirer profit des propriétés exceptionnelles des ionogels dans le domaine des biocapteurs. Le confinement de $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{EtSO}_4]$ dans du poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-*N,N'*-méthylènebisacrylamide) (P(IPAA-*co*-MBAA), **Figure 22a**) a formé un gel intégré en tant qu'électrolyte à un OETC (*organic electrochemical transistor*) capable de détecter le lactate¹³⁶. La combinaison du $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$ et du poly(éthylène glycol) éther de méthacrylate de méthyle (PEGMEMA, **Figure 22b**) a conduit à la formation d'un gel utilisé comme électrolyte dans un capteur de dioxyde d'azote¹³⁷. Un chromoionophore, l'ETH 5294, a été incorporé à du trihexyltétradécylphosphonium bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinate, gélifié par du poly(chlorure de vinyle) (PVC, **Figure 22c**)¹³⁸. L'ionogel ainsi formé permet la détection d'acides (chlorhydrique, sulfurique, nitrique...) par variation de sa couleur. D'autres études faisant état d'applications de ce genre ont été recensées, notamment pour la détection de substances naturelles telles que la dopamine, le nicotinamide adénine dinucléotide et l'acide urique^{139, 140}.

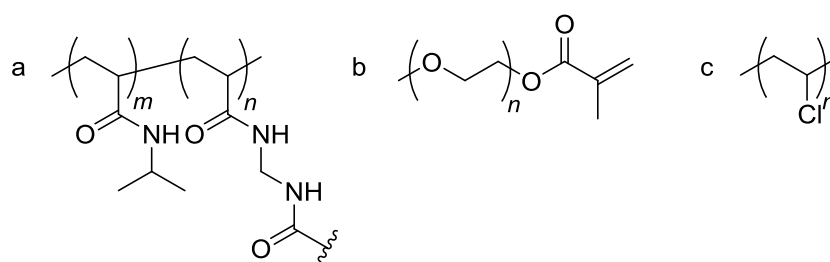


Figure 22. (a) Poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-*N,N'*-méthylènebisacrylamide), (b) poly(éthylène glycol) éther de méthacrylate de méthyle et (c) poly(chlorure de vinyle).

2.5.4. Les batteries lithium-ion

La conception de batteries lithium-ion (**Figure 23**) peut aussi tirer parti des avantages des ionogels en tant qu'électrolytes. Un sel de lithium doit être ajouté à l'ionogel, car le fonctionnement de ces dispositifs repose sur la mobilité des ions Li^+ . À titre d'exemple,

¹³⁶ Khodagholy, D., Curto, V. F., Fraser, K. J., Gurfinkel, M., Byrne, R., Diamond, D., ... & Owens, R. M. *J. Mater. Chem.* **2012**, 4440-4443.

¹³⁷ Nádherná, M., Opekar, F., & Reiter, J. *Electrochim. Acta* **2011**, 5650-5655.

¹³⁸ Zhu, J., Zhai, J., Li, X., & Qin, Y. *Sens. Actuator B-Chem.* **2011**, 256-260.

¹³⁹ Kavanagh, A., Byrne, R., Diamond, D., & Fraser, K. J. *Membranes* **2012**, 16-39.

¹⁴⁰ Torimoto, T., Tsuda, T., Okazaki, K. I., & Kuwabata, S. *Adv. Mater.* **2010**, 1196-1221.

du bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium (LiNTf₂) peut être additionné à du [C₄C₂pyrr][NTf₂]¹⁴¹. Le mélange est par la suite immobilisé dans du P(VdF-co-HFP) pour former la membrane d'une batterie lithium-ion. Il est démontré que cette membrane peut fonctionner comme électrolyte jusqu'à 110 °C sans dégradation. À 30 °C, sa conductivité ionique est de l'ordre de 10⁻¹ mS · cm⁻¹. Dans ce contexte, le PEO est couramment choisi en raison de sa capacité à solvater les ions Li⁺. Une membrane est également obtenue en remplaçant le [C₄C₂pyrr][NTf₂] par du [C₄C₁pyrr][NTf₂]¹⁴². La conductivité alors mesurée est similaire à celle du précédent ionogel. De plus, une fenêtre de stabilité électrochimique de 6 V a été déterminée (par rapport à Ag/Ag⁺), ce qui traduit une bonne stabilité électrochimique. La fenêtre de stabilité électrochimique de la précédente membrane n'est pas reportée.

¹⁴¹ Sirisopanaporn, C., Fernicola, A., & Scrosati, B. J. *Power Sources* **2009**, 490-495.

¹⁴² Shin, J. H., Henderson, W. A., Appetecchi, G. B., Alessandrini, F., & Passerini, S. *Electrochim. Acta* **2005**, 3859-3865.

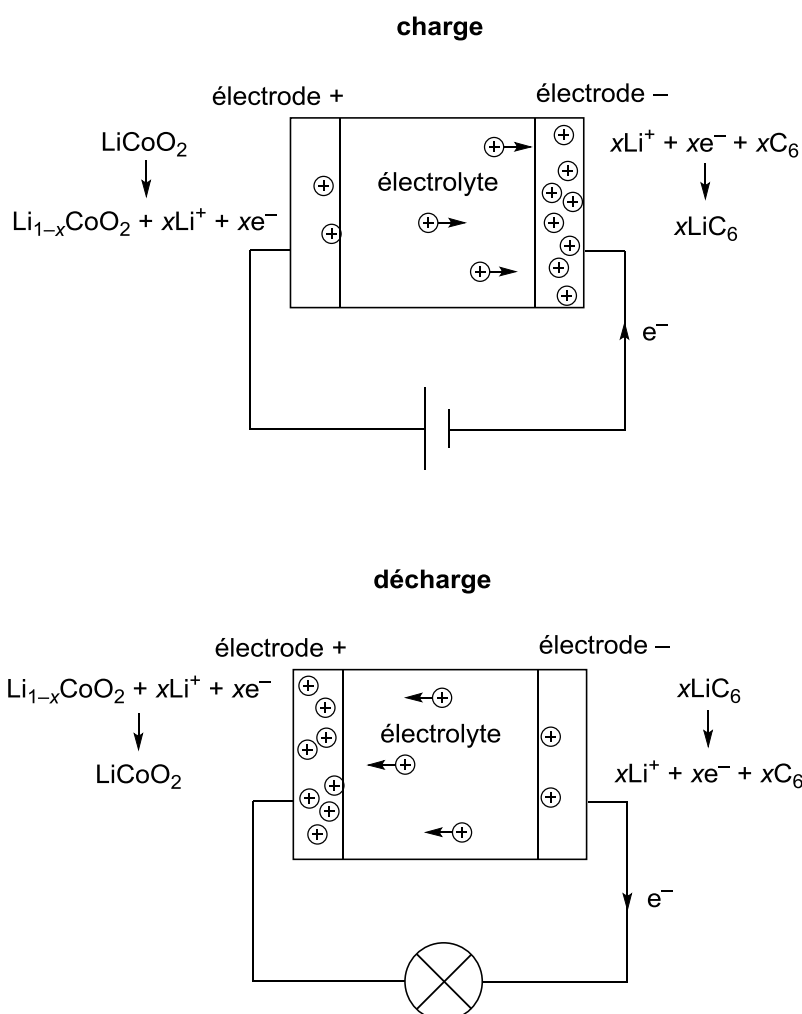


Figure 23. Fonctionnement d'une batterie lithium-ion.

2.5.5. Les piles à combustible

Des liquides ioniques protiques sont utilisés pour le transport de protons dans des électrolytes de piles à combustible (**Figure 24**). Du HNTf₂ et de l'imidazole sont notamment mélangés en différentes proportions¹⁴³. Le mélange équimolaire forme un sel protique neutre dont le point de fusion de 73 °C est supérieur à celui mesuré pour les autres mélanges. Par ailleurs il est noté que la conductivité augmente de manière concomitante avec la proportion d'imidazole. Il est ainsi démontré qu'un échange rapide de proton a lieu entre l'imidazole neutre et l'imidazole protoné dans le cas d'un excès d'imidazole. Le transport de proton suit une combinaison de deux mécanismes, le mécanisme de Grot-

¹⁴³ Noda, A., Susan, M. A. B. H., Kudo, K., Mitsushima, S., Hayamizu, K., & Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 4024-4033.

thuss et le mécanisme véhiculaire. Dans le premier cas, le proton est passé comme un témoin, de molécule en molécule, par le biais des liaisons hydrogène, tandis que, dans le second, le proton est véhiculé à travers le milieu par la même molécule d'imidazole.

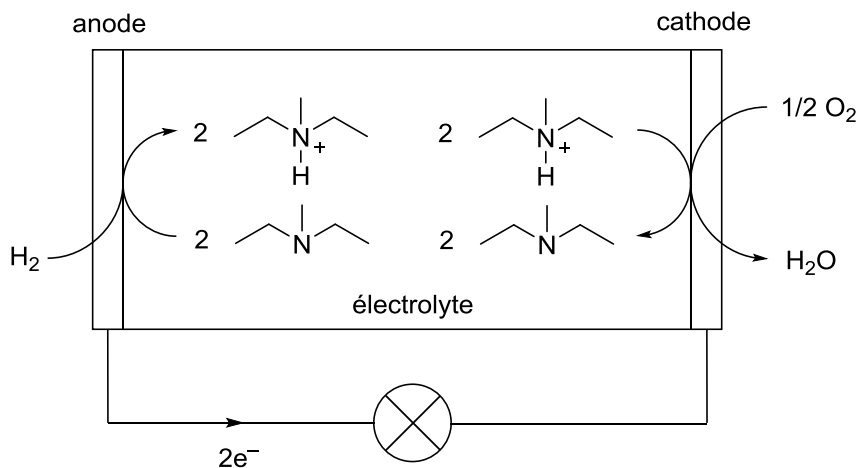


Figure 24. Pile à combustible utilisant un liquide ionique protique comme électrolyte.

Le Nafion¹⁴⁴ d'une part et des polyimides sulfonés^{145, 146} d'autre part sont choisis en particulier pour immobiliser le liquide ionique et ainsi former des membranes servant d'électrolytes dans des piles à combustible.

2.5.6. Les cellules solaires

Enfin, un nombre croissant d'articles concerne la fabrication de cellules solaires innovantes. En particulier, les cellules solaires à pigment photosensible (DSSC pour *dye-sensitized solar cells*, **Figure 25**), aussi appelées cellules Grätzel du nom de leur inventeur, bénéficient d'un attrait lié à leur faible coût. Ces cellules contiennent des particules de dioxyde de titane, disposées au contact de l'anode et de l'électrolyte. À la surface des particules se trouvent des pigments. L'anode étant transparente, elle laisse passer la lumière. En absorbant des photons, les pigments passent à un état excité. D'une part ils libèrent alors des électrons qui sont conduits par le dioxyde de titane jusqu'à l'anode. D'autre part ils récupèrent des électrons par l'oxydation de I⁻ en I₃⁻. Les électrons partant de l'anode

¹⁴⁴ Di Noto, V., Negro, E., Sanchez, J. Y., & Iojoiu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 2183-2195.

¹⁴⁵ Lee, S. Y., Yasuda, T., & Watanabe, M. *J. Power Sources* **2010**, 5909-5914.

¹⁴⁶ Lee, S. Y., Ogawa, A., Kanno, M., Nakamoto, H., Yasuda, T., & Watanabe, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 9764-9773.

circulent jusqu'à la cathode où ils prennent part à la réduction de I_3^- en I^- . Pour cette application, l'utilisation comme électrolyte d'un liquide ionique contenant un ion I^- est particulièrement appropriée. L'équipe de Grätzel a notamment utilisé des ionogels à base de $[C_nC_{1im}][I]$ en tant qu'électrolytes^{147, 148}. Les cellules contenant des ionogels ont montré une efficacité pouvant atteindre 8,2%, soit presque autant que le maximum de 11,1% mesuré pour une cellule comportant un électrolyte liquide. Mais surtout elles présentent les avantages habituels des électrolytes solides, comme une mise en forme simplifiée et une sécurité accrue pendant l'utilisation.

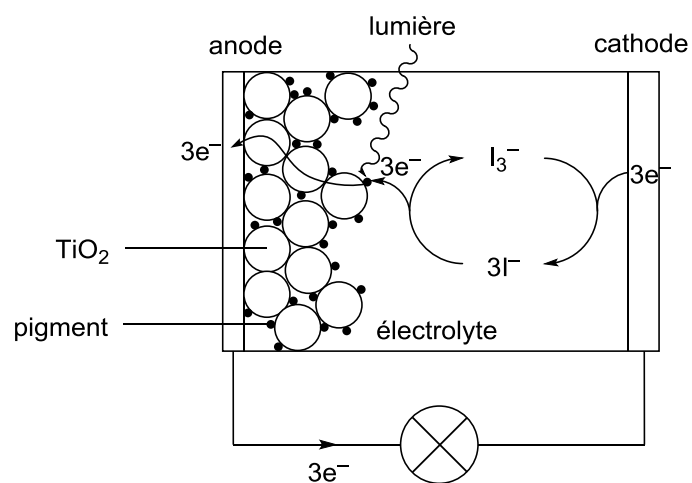


Figure 25. Cellule solaire à pigment photosensible.

¹⁴⁷ Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Comte, P., Exnar, I., & Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 1166-1167.

¹⁴⁸ Bai, Y., Cao, Y., Zhang, J., Wang, M., Li, R., Wang, P., ... & Grätzel, M. *Nat. Mater.* **2008**, 626-630.

Chapitre II

Synthèse de copolymères par métathèse du polyisoprène et de dérivés du norbornène

1. Généralités sur la métathèse croisée du polyisoprène et la polymérisation par métathèse par ouverture de cycle de norbornènes

1.1. Métathèse croisée du polyisoprène

Il a été vu dans l'étude bibliographique que, lorsque les déchets de caoutchouc sont simplement broyés, remis en forme puis réutilisés, les propriétés mécaniques du matériau recyclé sont moins bonnes que celles du matériau d'origine. Compte tenu de cela, un axe important de la recherche sur la valorisation de ces déchets vise à tirer profit des polymères qui les composent afin de leur trouver d'autres applications. Au contraire de la valorisation mécanique, la valorisation chimique a pour objectif de modifier le matériau à l'échelle moléculaire. La structure du *cis*-1,4-polyisoprène, principal constituant des pneumatiques, peut être exploitée afin de transformer chimiquement ce polymère. L'une des voies de valorisation consiste à le dégrader partiellement en oligomère pouvant être intégré par la suite à la mise au point de copolymères. Ces copolymères bénéficient alors, dans une certaine mesure, des propriétés intrinsèques du polyisoprène, notamment son élasticité.

En particulier, la présence de doubles liaisons carbone-carbone permet d'appliquer au polyisoprène la réaction de métathèse des oléfines. Dans ce contexte, la CM du polyiso-

prène permet sa dépolymérisation, accompagnée ou non, selon l'ATC choisi, de la fonctionnalisation des bouts de chaînes. Dans le premier cas, le polyisoprène téléchélique de faible masse molaire est ensuite mis en jeu dans une autre étape de réaction, en présence d'un second prépolymère téléchélique, pour former un copolymère (**Schéma 16**).

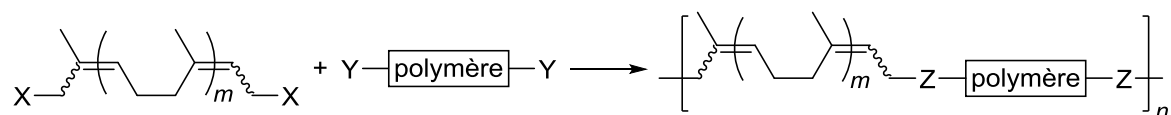


Schéma 16. Synthèse de copolymère à partir de polyisoprène téléchélique et d'un autre polymère téléchélique.

Dans l'objectif d'optimiser la valorisation du polyisoprène par métathèse, il a été envisagé de synthétiser en une seule étape un copolymère issu de déchets de pneumatiques. Pour cela, procéder à deux types de réaction de métathèse, comme la CM et la ROMP (**Schéma 17**), peut ouvrir la voie à de nombreuses perspectives. Dans ce cas de figure, un composé cyclique polymérise par ROMP et le polymère ainsi formé réagit par CM avec un polymère insaturé (ici le polyisoprène) présent dans le milieu réactionnel.

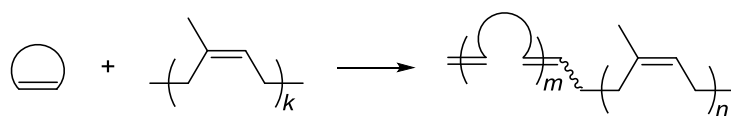


Schéma 17. ROMP d'un alcène cyclique et CM avec le polyisoprène.

1.2. Polymérisation par métathèse par ouverture de cycle de dérivés du norbornène

1.2.1. Choix du norbornène

Le mécanisme de la ROMP a été décrit dans la section 1.2.4 de l'étude bibliographique. La ROMP est une polymérisation en chaîne, le plus souvent amorcée par un complexe de ruthénium tel que G2, ce genre d'amorceur étant moins sensible que les autres à

l'air, à l'eau et aux fonctions polaires. Une fois que la polymérisation est terminée, un agent de terminaison est ajouté pour dissocier l'amorceur et la chaîne de polymère.

Parmi les alcènes cycliques communément employés en ROMP, le bicyclo[2.2.1]hept-2-ène (plus couramment nommé norbornène) est le plus souvent rencontré. Ceci s'explique par deux raisons.

Premièrement, sa tension de cycle de $20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ fait partie des plus élevées parmi les composés courants. Elle est par exemple quatre fois supérieure à celle du cyclopentène. Or plus la tension d'un cycle d'un composé est élevée, plus celui tend à s'ouvrir pour adopter une forme plus stable. La tension de cycle est donc un facteur déterminant de la réactivité d'un monomère lors de la ROMP.

Deuxièmement, de nombreux dérivés du norbornène sont disponibles commercialement (**Figure 26**) à des prix raisonnables. Les fonctions qu'ils portent permettent en plus de synthétiser une large gamme de dérivés, des plus simples aux plus complexes, et ainsi d'adapter leurs structures aux objectifs visés. Les dérivés du norbornène sont donc des candidats de choix pour la ROMP.

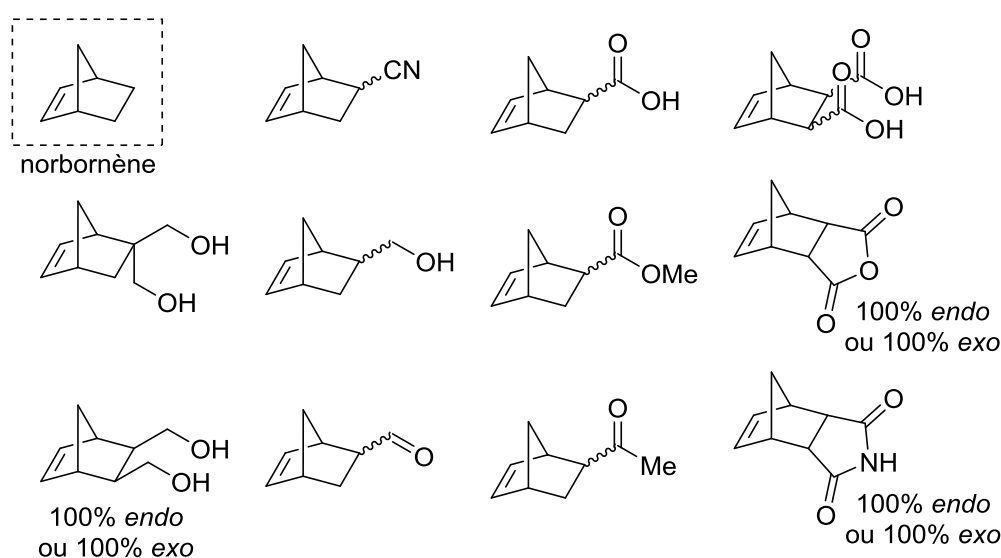


Figure 26. Quelques précurseurs de polynorbornènes disponibles commercialement.

Les dérivés du norbornène sont synthétisés par réaction de Diels-Alder entre un diène (ici le cyclopentadiène) et un diénophile (l'éthène pour le norbornène, un alcène substitué pour ses dérivés) (**Schéma 18**). Cette réaction conduit généralement à la formation de deux stéréoisomères, l'un *endo*, l'autre *exo*. En raison d'interactions orbitales

secondaires possibles entre le diène et le substituant du diénophile lors de l'état de transition, le composé *endo* est souvent considéré comme le produit cinétique. Le composé *exo*, qui est moins encombré stériquement, est le composé thermodynamique. Dans certains cas, si la réaction est effectuée à une température suffisamment basse, l'énergie d'activation nécessaire à la formation du composé *exo* n'est pas atteinte ; seul le composé *endo* est obtenu. En revanche, si la température est suffisamment élevée et que la durée de réaction soit prolongée, le composé *exo* devient prédominant. De manière générale, on observe souvent des mélanges de composés *endo* et *exo* qui dépendent à la fois de la nature des réactifs et des conditions réactionnelles. Un acide de Lewis peut toutefois être ajouté pour améliorer la réactivité et, dans certains cas, favoriser le composé *endo*¹⁴⁹.

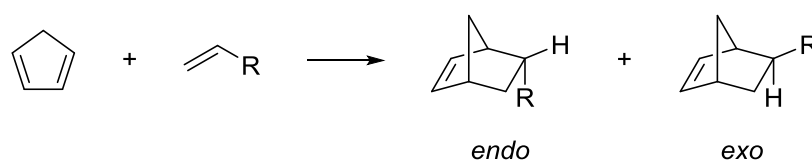


Schéma 18. Synthèse de dérivés du norbornène par la réaction de Diels-Alder.

1.2.2. La diversité des dérivés du polynorbornène

La ROMP du norbornène peut mener, suivant les conditions réactionnelles (en particulier la nature de l'amorceur), à la formation de différents polynorbornènes. Plusieurs facteurs sont responsables de ces différences.

D'une part, un polynorbornène formé par ROMP présente une alternance de doubles liaisons carbone-carbone, donnant lieu à des configurations *cis* ou *trans*. Au cours de la polymérisation, l'amorceur se retrouve complexé par une chaîne de polymère. Lorsqu'une nouvelle molécule de monomère réagit avec cet amorceur complexé par la chaîne, un métallacyclobutane se forme avec le métal, la molécule et la chaîne. L'orientation de la molécule et de la chaîne par rapport au métallacyclobutane détermine la configuration de la double liaison qui sera formée (**Figure 27**). Si la chaîne en cours de polymérisation et le monomère se trouvent du même côté du cycle, la configuration *cis* sera observée ; dans le cas contraire ce sera la configuration *trans*. Cette dernière est généralement favorisée lors de la réaction car elle implique un plus faible encombrement stérique.

¹⁴⁹ Carey, F. A., & Sundberg, R. J. **2007**. *Advanced Organic Chemistry: Part B: Reaction and Synthesis*. Springer Science & Business Media.

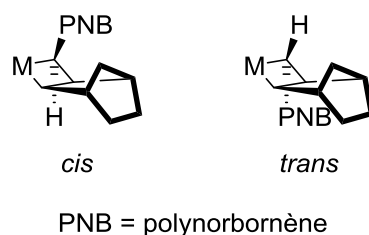


Figure 27. Formation d'une double liaison de configuration *cis* ou *trans* lors de la ROMP du norbornène.

D'autre part, un polynorbornène est caractérisé par sa tacticité, qui définit l'orientation des unités de répétition successives les unes par rapport aux autres. Deux unités successives forment une diade ; trois unités forment une triade... Si les deux unités d'une diade sont pareillement orientées, celle-ci est qualifiée de *meso* ; autrement, elle est *racemo* (**Figure 28**). Une triade est dite isotactique si les deux diades qui la composent sont *meso* (toujours la même orientation). Elle est atactique si une diade est *meso*, l'autre *racemo*. Enfin, elle est syndiotactique si les deux diades sont *racemo* (alternance d'orientations).

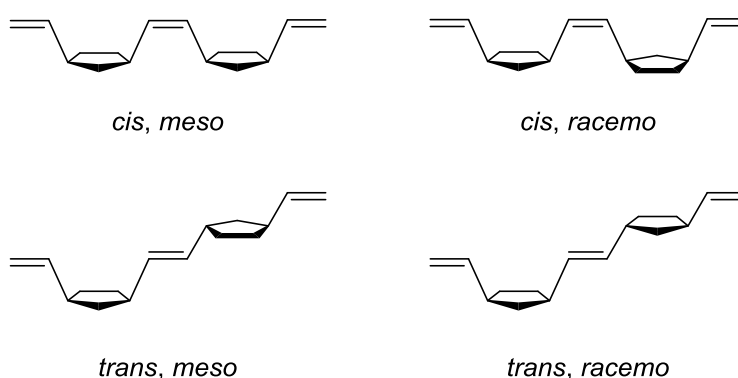


Figure 28. Diades de polynorbornène *meso* et *racemo*.

Enfin, si le norbornène comporte un substituant, les diades du polynorbornène correspondant peuvent s'agencer de différentes manières selon la position du substituant sur les deux unités (**Figure 29**). Elles peuvent avoir la même position sur les deux unités (*head-to-tail*), être rapprochées (*head-to-head*) ou éloignées (*tail-to-tail*).

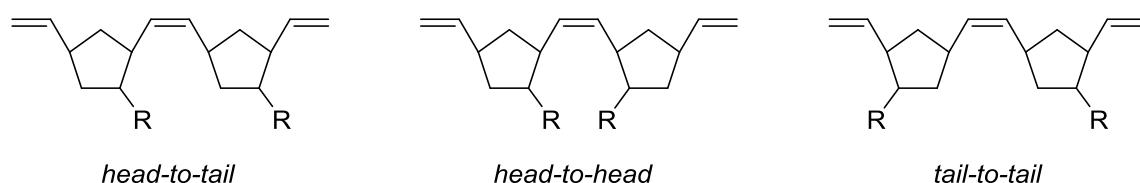


Figure 29. Diades de polynorbornène *head-to-tail*, *head-to-head* et *tail-to-tail*.

Pour un polynorbornène donné, plusieurs paramètres peuvent donc modifier sa structure. De manière générale, plus la structure d'un polymère est régulière, plus celui-ci a tendance à s'auto-organiser. Son taux de cristallinité est plus élevé ; il est donc plus rigide, plus cassant et sa température de fusion est plus élevée¹⁵⁰. La régularité de la structure du polymère influence donc ses propriétés.

Ces différences structurelles concernent des polymères issus d'un même monomère. À cela s'ajoute, grâce aux nombreuses fonctionnalisations possibles du norbornène, la copolymérisation de plusieurs de ses dérivés. La copolymérisation contribue à diversifier les structures obtenues. Dans ce contexte, les différents dérivés peuvent être ajoutés simultanément et conduire à un copolymère à structure statistique ou alternée, ou bien de manière séquentielle pour former un copolymère à blocs.

Cette seconde méthode est connue sous le nom de ROMP vivante. Cantonnée jusqu'au milieu des années 1990 à quelques exemples basés sur l'utilisation de complexes de tungstène ou de molybdène¹⁵¹, la ROMP vivante a gagné un attrait particulier avec l'arrivée d'amorceurs plus robustes et plus performants¹⁵², notamment avec le catalyseur de Grubbs de 3^e génération¹⁵³. Cette réaction a notamment permis de synthétiser des copolymères de dérivés du norbornène contenant du silicium, de tels polymères pouvant servir de semi-conducteurs ou de photoconducteurs (**Figure 30**)¹⁵⁴. La ROMP vivante dans l'eau (**Figure 31**) a notamment reçu une attention particulière dans le but d'éviter le recours à des composés organiques volatiles comme solvants¹⁵⁵.

¹⁵⁰ Ehrenstein, G. W. **2012**. *Polymeric materials: structure, properties, applications*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.

¹⁵¹ Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1990**, 158-165.

¹⁵² Bielawski, C. W., & Grubbs, R. H. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 1-29.

¹⁵³ Choi, T. L., & Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 1743-1746.

¹⁵⁴ Kanaoka, S., & Grubbs, R. H. *Macromol.* **1995**, 4707-4713.

¹⁵⁵ Lynn, D. M., Mohr, B., & Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 1627-1628.

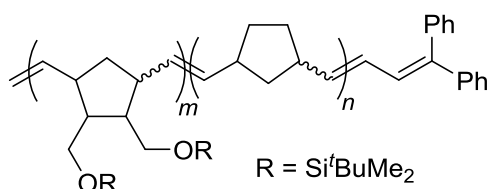


Figure 30. Copolymère contenant du silicium synthétisé par ROMP vivante du norbornène et d'un de ses dérivés.

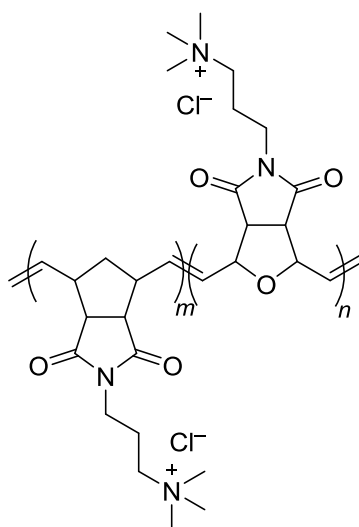


Figure 31. Copolymère synthétisé par ROMP vivante dans l'eau.

Pour ce type de ROMP particulier, une fois le monomère entièrement consommé, un deuxième monomère est ajouté afin de prolonger le polymère existant, puis éventuellement un troisième et ainsi de suite. Cette technique permet de préparer des copolymères à blocs dont la taille et l'ordre des blocs sont contrôlés par la quantité et l'ordre d'ajout des monomères. Elle est beaucoup utilisée pour l'élaboration de copolymères ramifiés amphiphiles qui s'organisent sous forme de micelles en milieu aqueux, par exemple pour l'encapsulation de médicament¹⁵⁶. Le bloc hydrophile peut être constitué d'un polynorbornène-*g*-poly(éthylène glycol), le bloc hydrophobe d'un polynorbornène-*g*-polystyrène¹⁵⁷.

Le greffage d'un polymère au polynorbornène n'est pas la seule manière de provoquer son auto-organisation. L'ajout d'un groupe pendant sur chaque unité de répétition

¹⁵⁶ Yu, Y., Sun, H., & Cheng, C. **2017**. Brush polymer-based nanostructures for drug delivery. In *Nanostructures for Drug Delivery* (pp. 271-298). Elsevier.

¹⁵⁷ Song, D. P., Lin, Y., Gai, Y., Colella, N. S., Li, C., Liu, X. H., ... & Watkins, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 3771-3774.

du polynorbornène permet par exemple de créer des liaisons hydrogène ou des interactions π - π . Ce dernier cas est par exemple utilisé pour la synthèse de polybisnorbornène sous forme d'échelle^{158, 159}.

La ROMP vivante n'est cependant pas la seule façon d'obtenir un copolymère à partir de dérivés du norbornène. Si les comonomères sont ajoutés simultanément à l'amorceur, trois possibilités se présentent¹⁶⁰.

Premièrement, si les constantes de vitesse des différents monomères sont proches, ils auront la même probabilité d'accroître la chaîne de polymère. Un copolymère à structure aléatoire sera obtenu (**Figure 32a**).

Deuxièmement, s'il existe une grande différence entre les deux constantes, le monomère le plus réactif sera consommé avant que l'autre ait commencé à réagir. La structure du copolymère se rapprochera alors de celle d'un copolymère à blocs (**Figure 32b**).

Troisièmement, dans le cas intermédiaire, le monomère le plus réactif aura le plus de chance d'accroître la chaîne de polymère ; puis, à mesure que cette espèce sera consommée, la probabilité s'inversera. Le copolymère aura une structure à gradient (**Figure 32c**).

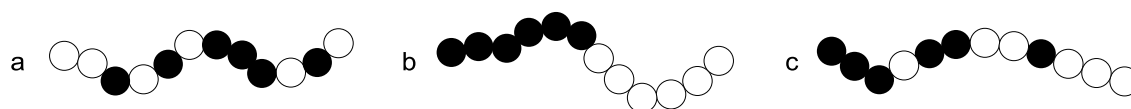


Figure 32. Copolymères (a) aléatoire, (b) à blocs et (c) à gradient.

D'autres réactions peuvent être combinées à la ROMP pour former des copolymères. Le groupe de Zhang présente en 2012 une méthode de synthèse de copolymères en effectuant en tandem la ROMP et l'ADMET¹⁶¹. Un oxanorbornène bifonctionnel est polymérisé, puis terminé par des doubles liaisons carbone-carbone grâce à un ATC divinylque. Ces polymères de faibles masses molaires sont ensuite couplés entre eux par ADMET (**Schéma 19**). Le copolymère ainsi synthétisé est utilisé par la suite pour former un réseau réticulé en suivant une réaction thiol-ène par addition de Michael avec le 1,4-butane-dithiol.

¹⁵⁸ Chou, C. M., Lee, S. L., Chen, C. H., Biju, A. T., Wang, H. W., Wu, Y. L., ... & Tsai, P. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 12579-12585.

¹⁵⁹ Luh, T. Y. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 378-389.

¹⁶⁰ Chang, A. B., Lin, T. P., Thompson, N. B., Luo, S. X., Liberman-Martin, A. L., Chen, H. Y., ... & Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 17683-17693.

¹⁶¹ Ding, L., Yang, G., Xie, M., Gao, D., Yu, J., & Zhang, Y. *Polymer* **2012**, 333-341.

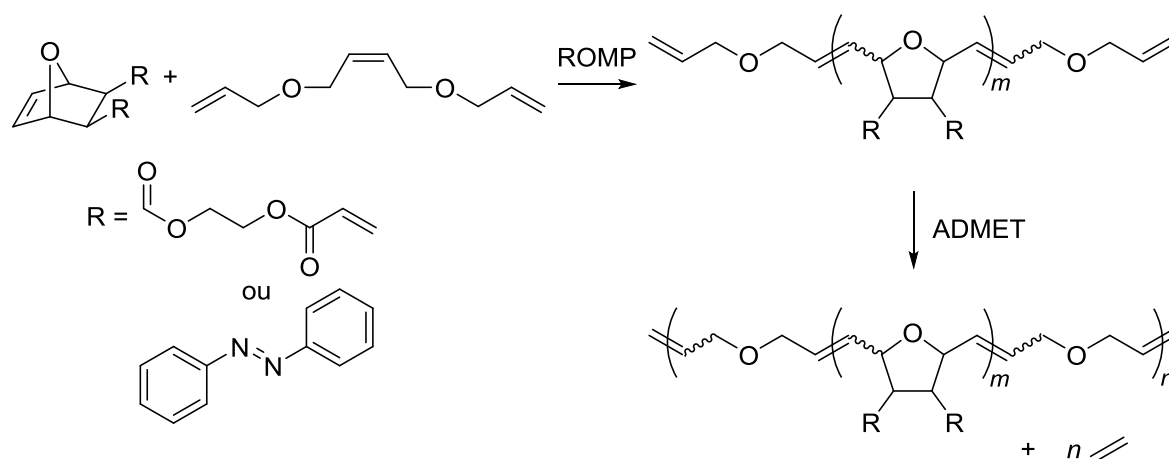


Schéma 19. ROMP et ADMET en tandem d'un oxanorbornène.

1.3. Objectifs

Comme expliqué dans le chapitre bibliographique, la réaction de CM du polyisoprène à l'aide d'un ATC a été abondamment étudiée. Elle permet la synthèse d'oligomère téléchélique qu'il est possible d'employer par la suite dans l'élaboration de copolymères à blocs. Cela représente une perspective prometteuse dans la valorisation chimique des déchets de caoutchouc.

Cependant cette méthode nécessite d'avoir recours à deux étapes : d'abord la préparation de l'oligomère téléchélique ; ensuite la copolymérisation avec un monomère ou un prépolymère différent. Afin d'optimiser l'obtention de copolymères, il semble intéressant de chercher à obtenir un copolymère à base de polyisoprène en une seule étape, toujours en utilisant la métathèse des oléfines.

Par ailleurs, la ROMP du norbornène et de ses dérivés conduit efficacement à la synthèse de polynorbornènes. Les possibilités innombrables de fonctionnalisation du norbornène et le contrôle de sa ROMP permettent d'ajuster la structure du polymère selon l'application ciblée. Les substituants des dérivés du norbornène (groupe fonctionnel, polymère greffé...) sont notamment utilisés comme groupes pendants dans le polymère pour ajuster l'hydrophilie, créer des liaisons hydrogène ou des interactions π - π entre les

unités de répétition qui assurent la cohésion du polymère. Cela entraîne dans certains cas l'auto-organisation du polymère en solution, par exemple sous forme de micelles¹⁵⁶.

Plusieurs types de métathèse peuvent se produire simultanément. Par exemple, la ROMP peut être effectuée en tandem avec l'ADMET ; mais de tels cas sont rares. Dans la suite de ce chapitre, la ROMP de dérivés du norbornène combinée à la CM du polyisoprène sera quant à elle explorée afin de synthétiser des copolymères en une seule étape (**Schéma 20**). Ce procédé sera par la suite étendu à la valorisation de déchets de cout-chouc.

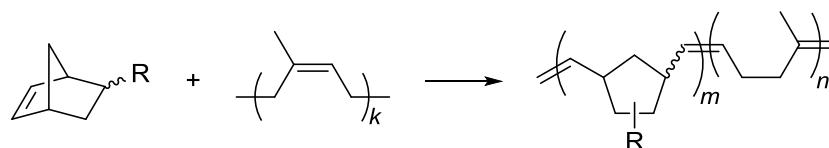


Schéma 20. Synthèse d'un copolymère par ROMP d'un dérivé du norbornène et CM avec le polyisoprène.

2. Synthèse de copolymères à partir du polyisoprène et de dérivés du norbornène porteurs de fonctions uréthane

2.1. Contexte

Dans l'industrie, l'une des classes de polymères les plus répandues est celle des polyuréthanes. Elle représentait en 2011 7% du marché européen des polymères¹⁶². Cette forte demande est due principalement aux propriétés mécaniques des polyuréthanes.

¹⁶² Kreye, O., Mutlu, H., & Meier, M. A. *Green Chem.* **2013**, 1431-1455.

Ces derniers sont obtenus par polymérisation par étapes d'un diisocyanate et d'un polyol pour former des fonctions carbamate (aussi appelées fonctions uréthane). Du fait des liaisons hydrogène, les fonctions uréthane entraînent une réticulation physique entre les chaînes, ce qui leur assure une excellente cohésion. De plus, la présence de segments souples dans la structure de certains polyuréthanes leur confère une bonne élasticité. Ces polyuréthanes particuliers sont des élastomères thermoplastiques. En plus de bénéficier de propriétés semblables à celles des élastomères obtenus par vulcanisation, les élastomères thermoplastiques ont la possibilité d'être fondus et recyclés. Dans ce domaine, un des exemples les plus connus est l'élasthanne, aussi connu sous le nom Lycra déposé par la société DuPont, dans lequel le segment souple est constitué d'un PEO (**Figure 33**).

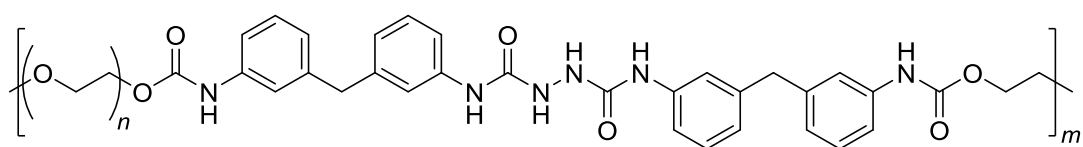


Figure 33. Structure de l'élasthanne, un polyuréthane de la famille des élastomères thermoplastiques.

Le polyisoprène ayant une remarquable élasticité, il peut être utilisé comme segment souple dans la composition de copolymères inspirés des polyuréthanes thermoplastiques. Par ailleurs, comme évoqué en introduction de ce chapitre, les dérivés du norbornène sont nombreux et ont une tension de cycle élevée, ce qui les rend particulièrement appropriés pour la ROMP ; or la ROMP peut être effectuée en association avec la CM du polyisoprène. C'est pourquoi, pour constituer les blocs rigides du copolymère, le choix s'est porté sur des polynorbornènes portant des fonctions uréthane.

2.2. Monomères porteurs de fonctions uréthane

2.2.1. Introduction

La première étape de l'élaboration des copolymères a été la synthèse des dérivés du norbornène comportant une fonction uréthane. Une telle fonction résulte classiquement

de la réaction d'un groupe hydroxyle avec un groupe isocyanate. Elle est généralement catalysée par une amine¹⁶³ ou un acide de Lewis¹⁶⁴. Parmi ces derniers, le dilaurate de dibutylétain (DBTDL) est le catalyseur le plus couramment employé. Il réagit d'abord avec le groupe hydroxyle de l'alcool pour former un alcoolate (**Schéma 21**)¹⁶⁵. Ensuite, le cycle catalytique commence par la coordination de l'azote de l'isocyanate avec l'étain, suivie du transfert de l'anion alcoolate sur l'isocyanate coordonné. Enfin, la réaction avec une nouvelle molécule de l'alcool régénère l'alcoolate d'étain et forme le composé uréthane (**Schéma 22**).

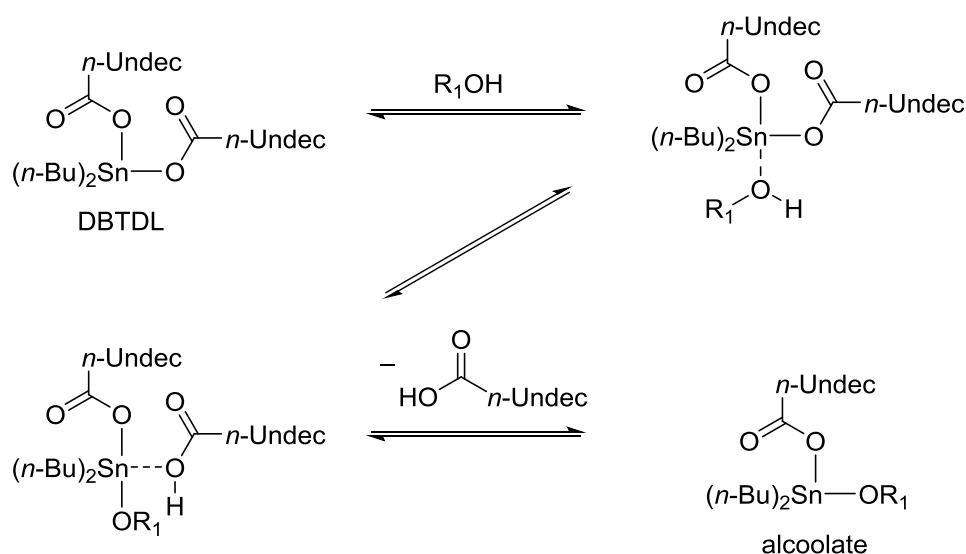


Schéma 21. Réaction du dilaurate de dibutylétain avec un alcool.

¹⁶³ Schwetlick, K., Noack, R., & Stebner, F. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 599-608.

¹⁶⁴ Farkas, A., & Mills, G. A. **1962**. Catalytic effects in isocyanate reactions. In *Advances in Catalysis* (Vol. 13, pp. 393-446). Academic Press.

¹⁶⁵ Silva, A. L., & Bordado, J. C. *Catal. Rev.* **2004**, 31-51.

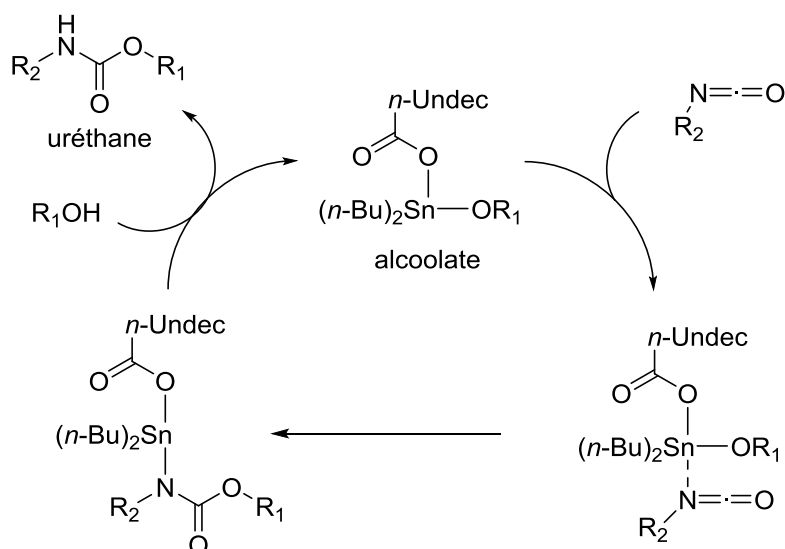


Schéma 22. Formation d'un isocyanate à partir d'un alcool et d'un isocyanate avec le DBTDL.

Cependant de nombreuses réactions secondaires sont possibles, en particulier en présence d'eau¹⁶⁶. La réaction d'un isocyanate avec l'eau donne un acide carbamique instable, qui forme ensuite l'amine correspondante en libérant du dioxyde de carbone. Enfin, l'amine peut réagir avec une fonction isocyanate restante pour former une urée (**Schéma 23**). Par ailleurs, un isocyanate peut former un trimère cyclique appelé isocyanurate, ou réagir avec une fonction uréthane pour donner un allophanate (**Schéma 24**)¹⁶⁷.

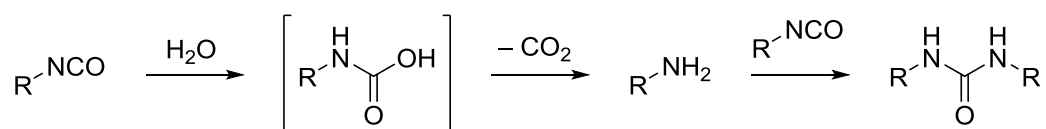


Schéma 23. Formation d'une urée à partir d'un isocyanate et d'eau.

¹⁶⁶ Shkapenko, G., Gmitter, G. T., & Gruber, E. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1960**, 605-608.

¹⁶⁷ Lapprand, A., Boisson, F., Delolme, F., Méchin, F., & Pascault, J. P. *Polym. Degrad. Stabil.* **2005**, 363-373.

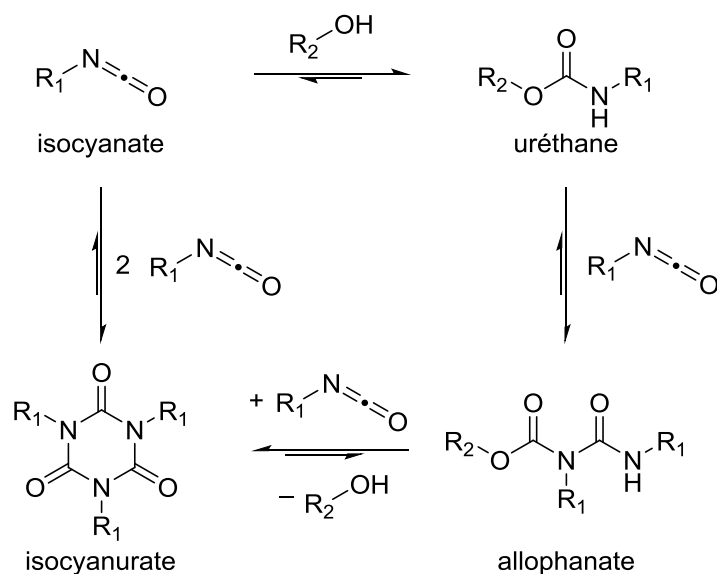


Schéma 24. Différentes réactions possibles à partir d'un isocyanate et d'un alcool.

2.2.2. Synthèse

Trois dérivés du norbornène, notés **1**, **2** et **3**, comportant chacun une fonction uréthane, ont été ciblés comme précurseurs de polynorbornènes fonctionnalisés pour les travaux présentés ici. Ces dérivés se différencient par la nature de leur groupe pendent : les deux premiers sont porteurs d'une chaîne alkyle, respectivement constituée de 3 ou 6 atomes de carbone, tandis que le troisième contient un groupe phényle. Ils ont été obtenus par réaction du 5-norbornén-2-ol avec, respectivement, les isocyanates de propyle, d'hexyle et de phényle. De façon générale, leur synthèse consiste à faire réagir l'isocyanate avec 1,1 équivalent de l'alcool et 1%mol de DBTDL. Le mélange est ensuite agité sous argon à 50 °C pendant 2 h. Enfin, les produits sont purifiés par chromatographie sur gel de silice. Des rendements de 82, 76 et 60% ont été obtenus pour **1**, **2** et **3** respectivement (**Schéma 25**). La présence de réactions secondaires, même en milieu anhydre, peut être une des raisons pour lesquelles les rendements ne sont pas meilleurs. Il a été vu précédemment que les isocyanates peuvent former des isocyanurates et des allophanates. Ces composés secondaires n'ont toutefois pas été observés. La séparation difficile des produits en mélange explique aussi une baisse de rendement.

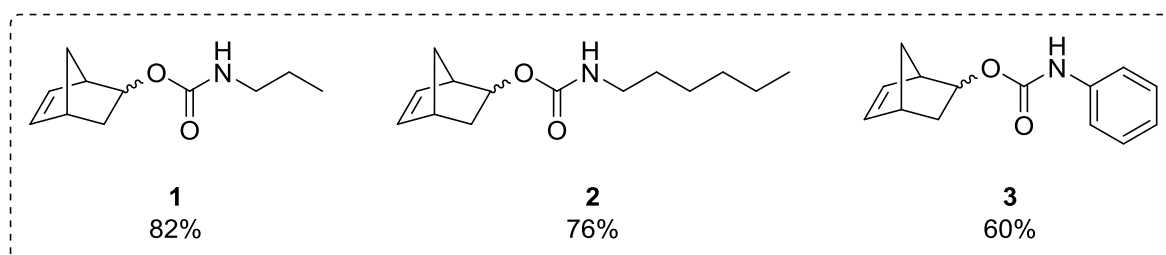
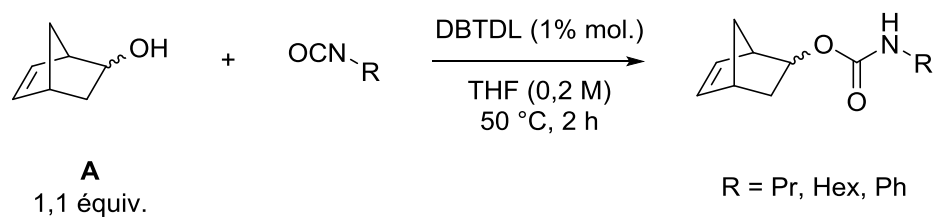


Schéma 25. Synthèse des norbornènes **1**, **2** et **3**.

Le 5-norbornén-2-ol utilisé dans ces réactions, noté **A**, est composé des deux isomères, *endo* et *exo*. En spectroscopie RMN ^1H , les signaux des deux protons liés aux atomes de carbone de la double liaison du norbornène ont un déplacement chimique différent selon l'isomère *endo* ou *exo* considéré (**Figure 34**). En intégrant l'aire sous les pics il a donc été possible de déterminer le pourcentage des deux isomères. **A** contient 75% d'isomère *exo*. La même analyse a été effectuée avec **1**, **2** et **3**. Comme le dérivé **A**, les norbornènes **1**, **2** et **3** contiennent 75% d'isomère *exo*. Cela signifie que la réaction se fait sans distinction entre les isomères *endo* et *exo*.

Ces norbornènes **1**, **2** et **3** ont été synthétisés pour préparer des copolymères d'isoprène et de norbornène par métathèse des oléfines (CM et ROMP en tandem). Des fonctions polaires ou des substituants encombrants pouvant nuire à la réactivité du catalyseur, l'étude préalable de l'homopolymérisation par métathèse des monomères **1**, **2** et **3** a d'abord été étudiée.

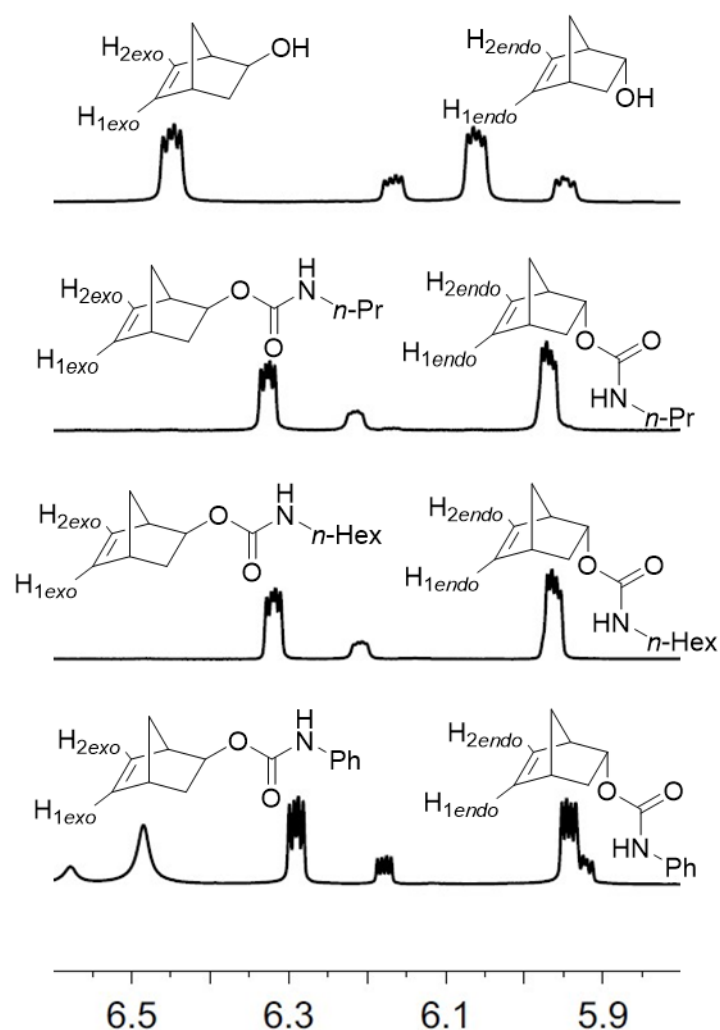


Figure 34. Spectres RMN ^1H des dérivés **A**, **1**, **2** et **3** permettant la détermination des proportions *endo/exo*.

2.3. Synthèse et étude des polynorbornènes fonctionnalisés par des groupes uréthane

2.3.1. Étude de la ROMP du norbornène **1**

Pour commencer, le norbornène **1** a servi de modèle pour optimiser les conditions de ROMP. Les polymérisations ont été effectuées avec 1%mol d'amorceur G2, à 40 °C pendant 2 h (**Schéma 26**). Un large excès d'éther éthylvinyle a ensuite été ajouté pour

l'étape de terminaison. Les polymères ont ensuite été isolés par précipitation dans le pentane, filtration et séchage sous vide. La masse molaire moyenne en nombre et la dispersité ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (*size exclusion chromatography*, SEC) en utilisant des étalons de polystyrène et le THF comme solvant (**Tableau 1**).

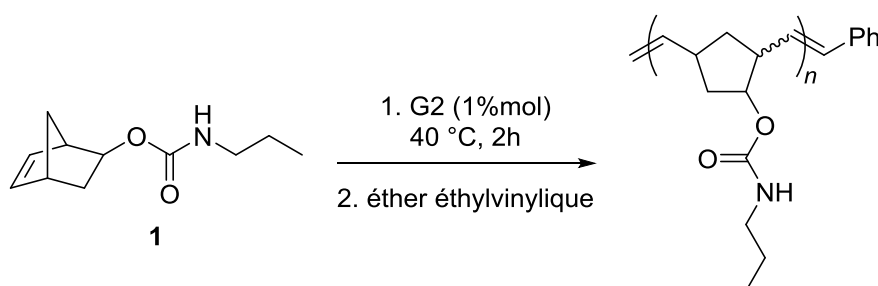


Schéma 26. ROMP du norbornène **1**.

Tableau 1. Réactions de polymérisation du norbornène **1**

Entrée	Solvant	[1] (mol · L ⁻¹) ^a	<i>M_n</i> (kg · mol ⁻¹) ^b	<i>Đ</i> ^b	Rendement (%)
1	THF	0,5	73	1,9	68
2	CH ₂ Cl ₂	0,5	67	1,6	66
3	CH ₂ Cl ₂	0,25	33	1,5	74

^a Avec 1%mol de G2, à 40 °C pendant 2 h. ^b Déterminés par SEC.

Le premier essai a été réalisé dans le THF (**Tableau 1**, entrée 1) et le second dans le CH₂Cl₂ (**Tableau 1**, entrée 2). Pour les deux essais, une concentration en monomère de 0,5 mol · L⁻¹ a été choisie.

Des rendements proches ont été calculés (68% dans le premier cas, 66% dans le second). De plus, des masses molaires moyennes similaires (73 kg · mol⁻¹ pour l'un, 67 kg · mol⁻¹ pour l'autre) ont été mesurées. Cependant, le poly**1** a une plus grande dispersité lorsque la réaction est faite dans le THF.

Des recherches portant sur l'influence du solvant sur la ROMP ont mené à la conclusion selon laquelle les solvants polaires ont tendance à accélérer l'amorçage de la réaction.

tion¹⁶⁸. Cette étape repose sur la dissociation d'un ligand de l'amorceur (la tricyclohexylphosphine dans le cas de G2). L'accélération de l'amorçage est due à l'abaissement de l'énergie de liaison du ligand par le solvant. L'amorçage étant l'étape cinétiquement déterminante, s'il n'est pas assez rapide, des chaînes ont le temps de s'accroître alors que d'autres ne sont pas encore amorcées. Cela se traduit par une dispersité élevée des polymères synthétisés. Le CH₂Cl₂ étant un peu plus polaire que le THF ($\epsilon = 8,93$ pour le premier, 7,58 pour le second), la plus faible dispersité obtenue avec le premier est justifiée.

Pour le dernier essai (**Tableau 1**, entrée 3), la concentration en monomère a été divisée par deux. Si le rendement et la dispersité obtenus sont sensiblement les mêmes que ceux du deuxième essai, la masse molaire moyenne a quant à elle diminué de moitié.

Dans le cas idéal d'une polymérisation parfaitement contrôlée, tout le monomère est converti pour former des chaînes de polymère ayant toutes le même degré de polymérisation. La dispersité vaudrait 1 et la M_n serait égale à 19,5 kg · mol⁻¹. En pratique, plus les données expérimentales s'approchent des données théoriques, plus la polymérisation est contrôlée.

Comme expliqué dans la section 1.2.4 du chapitre bibliographique, des réactions parasites peuvent avoir lieu au cours de la ROMP et entraîner un mauvais contrôle de la réaction. En particulier, deux chaînes de polymère peuvent réagir l'une avec l'autre et former à leur place deux nouvelles chaînes, l'une avec l'amorceur aux deux extrémités, l'autre sans amorceur. S'il reste du monomère dans le milieu, la chaîne sans amorceur cesse de croître, tandis que l'autre se s'allonge à ses deux extrémités. Si ce type de réaction intermoléculaire se généralise, on observe deux populations de polymère, l'une dont la longueur des chaînes est inférieure à la longueur théorique, l'autre dont la longueur est supérieure. Par ailleurs, dans un cas comme celui de la polymérisation de **1** où le polymère ne précipite pas entièrement, ce sont les chaînes les plus courtes qui restent solubles dans le filtrat. Ces considérations permettent d'expliquer la différence de masse molaire moyenne en nombre entre les deux premiers essais d'une part (**Tableau 1**, entrées 1 et 2) et le dernier de l'autre (**Tableau 1**, entrée 3). Dans les deux premiers, la concentration étant plus élevée, les transferts de chaînes ont été favorisés. Des chaînes plus courtes et plus longues que celles attendues ont été obtenues ; or seules les plus longues ont été filtrées. C'est pourquoi la masse molaire moyenne en nombre se situe autour de 70 kg · mol⁻¹.

¹⁶⁸ Cavallo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 8965-8973.

¹. En revanche, la concentration étant plus faible lors du dernier essai, les réactions inter-moléculaires ont été plus rares. Les chaînes ont des longueurs plus homogènes. La masse molaire moyenne est alors de $33 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. La part de chaînes courtes solubles dans le pentane est plus faible ; par conséquent le rendement isolé est meilleur.

En conclusion, en choisissant le CH_2Cl_2 comme solvant et une concentration en monomère de 0,25 M, on s'approche donc d'une polymérisation contrôlée du norbornène **1**.

Par ailleurs, dans les conditions réactionnelles du dernier essai, une fraction a été prélevée au bout d'1 h. Un large excès d'éther éthylvinyle a ensuite été ajouté pour arrêter la réaction. Le spectre RMN de cette fraction a montré qu'il ne restait pas de monomère dans le mélange (**Figure 35**). Par conséquent le monomère a été entièrement consommé en moins d'1 h. Par la suite, la durée de réaction a été fixée à 1 h.

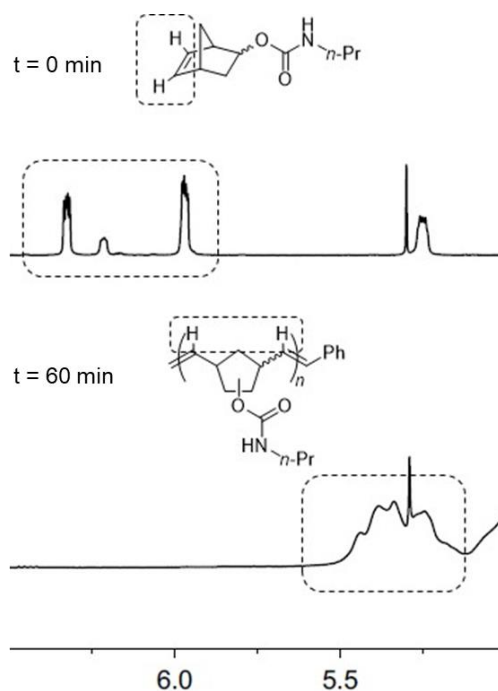


Figure 35. Suivi de la réaction de polymérisation du monomère **1** par RMN ^1H .

2.3.2. Extension de la réaction aux autres monomères

Les monomères **2** et **3** ont été polymérisés dans les conditions du dernier essai réalisé avec le monomère **1**, en 1 h. Les résultats des trois réactions de polymérisation ont ainsi pu être comparés (**Tableau 2**).

Tableau 2. ROMP des norbornènes **1**, **2** et **3**

Entrée	Monomère ^a	$M_{n,exp}$ (kg · mol ⁻¹) ^b	$M_{n,th}$ (kg · mol ⁻¹)	$\bar{D}^b$	Rendement isolé (%)
1	1	33	19,5	1,5	74
2	2	118	23,7	1,6	98
3	3	151	22,9	1,7	96

^a Avec 1%mol de G2, pour 0,25 M de monomère dans le CH₂Cl₂ à 40 °C pendant 1 h. ^b Déterminée par SEC.

Les masses molaires expérimentales de poly**2** et poly**3** (**Tableau 2**, entrées 2 et 3) sont largement supérieures aux masses molaires théoriques, mais les rendements isolés sont proches de 100%. Par ailleurs, les trois monomères synthétisés donnent par ROMP des homopolymères dont les tailles des chaînes sont relativement homogènes ($1 < \bar{D} < 2$). Cela signifie que l'étape d'amorçage est plus lente lors de la ROMP des monomères **2** et **3**. Les constantes de vitesse d'amorçage (k_i) de **2** et **3** avec G2 sont plus faibles par rapport à leurs constantes de vitesse de propagation respectives (k_p). De plus, contrairement à G1, G2 a une constante de vitesse d'amorçage plus faible que sa constante de vitesse de propagation¹⁶⁹. Cela se résume par la relation :

$$\frac{k_{i,2}}{k_{p,2}} \approx \frac{k_{i,3}}{k_{p,3}} < \frac{k_{i,1}}{k_{p,1}} < 1$$

où $k_{i,1}$, $k_{i,2}$ et $k_{i,3}$ sont respectivement les constantes de vitesse d'amorçage des norbornènes **1**, **2** et **3** et $k_{p,1}$, $k_{p,2}$ et $k_{p,3}$ sont respectivement les constantes de vitesse de propagation des norbornènes **1**, **2** et **3**. Le monomère est intégralement converti sans pour autant que tout l'amorceur n'ait eu le temps de réagir. Cela mène à un nombre de chaînes plus restreint que le nombre théorique, mais dont la longueur moyenne est cependant plus élevée (**Figure 36**). Dans le cadre de la polymérisation de **3**, la réactivité de l'amorceur peut par exemple être réduite à cause de l'encombrement stérique du groupe phényle.

¹⁶⁹ Grubbs, R. H., Wenzel, A. G., O'Leary, D. J., & Khosravi, E. (Eds.) **2015**. *Handbook of metathesis*. Weinheim: Wiley-VCH.

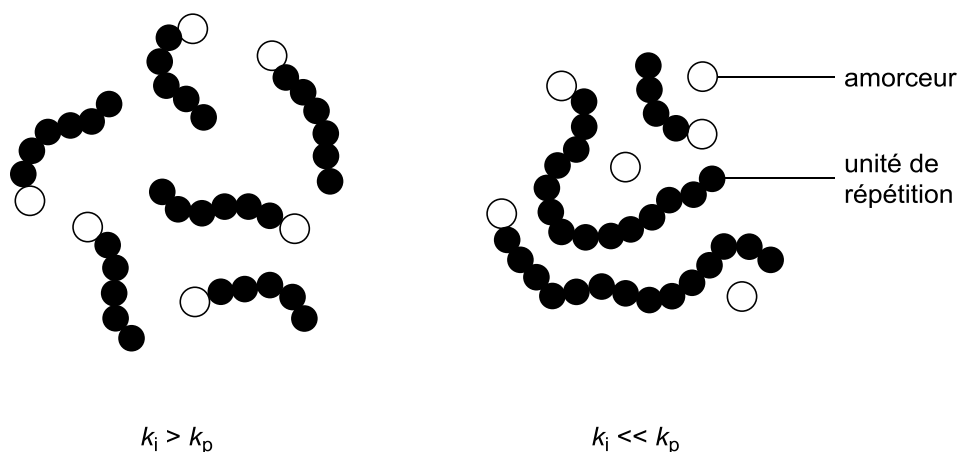


Figure 36. Distribution des longueurs de chaînes de polymère en fonction de k_i et k_p .

Les rendements isolés de ces deux polymères sont respectivement de 98 et 96%. Ils sont donc totalement insolubles dans le pentane. Au regard du rendement du poly1 dans les mêmes conditions réactionnelles, ces résultats semblent inattendus au premier abord, mais ils concordent avec l'observation faite sur les masses molaires moyennes : celles du poly2 et du poly3 étant de trois à cinq fois plus élevées que celle du poly1 synthétisé dans les mêmes conditions, la proportion de chaînes courtes solubles dans le pentane est presque inexistante.

2.4. Synthèse et caractérisation des copolymères d'isoprène et de dérivés du norbornène porteurs de fonctions uréthane

2.4.1. Poly(isoprène-co-1)

2.4.1.1. Synthèse

Dans le cadre de la valorisation chimique des déchets de pneumatiques, il a été montré par le passé que le polyisoprène pouvait être dépolymérisé par CM à l'aide de différents ATC bifonctionnels pour donner accès à des oligomères téléchéliques. Ces oligomères ont pour intérêt d'être par la suite intégrés à la synthèse de copolymères à blocs.

Ici, l'objectif est de préparer des copolymères en une seule étape à partir de déchets de pneumatiques. Pour cela, la CM du polyisoprène est combinée à la ROMP de dérivés du norbornène.

Dans un premier temps, afin d'éviter d'éventuels problèmes liés aux déchets de caoutchouc (à cause du noir de carbone et de la silice) et même au caoutchouc naturel (composé à plus de 95% de *cis*-1,4-polyisoprène), du *cis*-1,4-polyisoprène a été utilisé. Ensuite le procédé sera étendu au caoutchouc naturel et aux déchets de pneumatiques. Deux méthodes de synthèse des copolymères ont été mises au point en utilisant le norbornène **1** comme monomère modèle.

La première méthode consiste à faire réagir, dans un premier temps, 0,25 M de polyisoprène dans le CH₂Cl₂ à reflux pendant 3 h avec 1%mol de catalyseur G2, puis à ajouter **1** et à poursuivre la réaction pendant 1 h (**Schéma 27a**). Au départ de la réaction, le polyisoprène n'est pas dissous ; il est simplement gonflé par le CH₂Cl₂.

En suivant la seconde méthode, le catalyseur G2 est ajouté au mélange de norbornène **1** et de polyisoprène afin d'effectuer simultanément la ROMP et la CM à reflux du CH₂Cl₂ pendant 3 h (**Schéma 27b**).

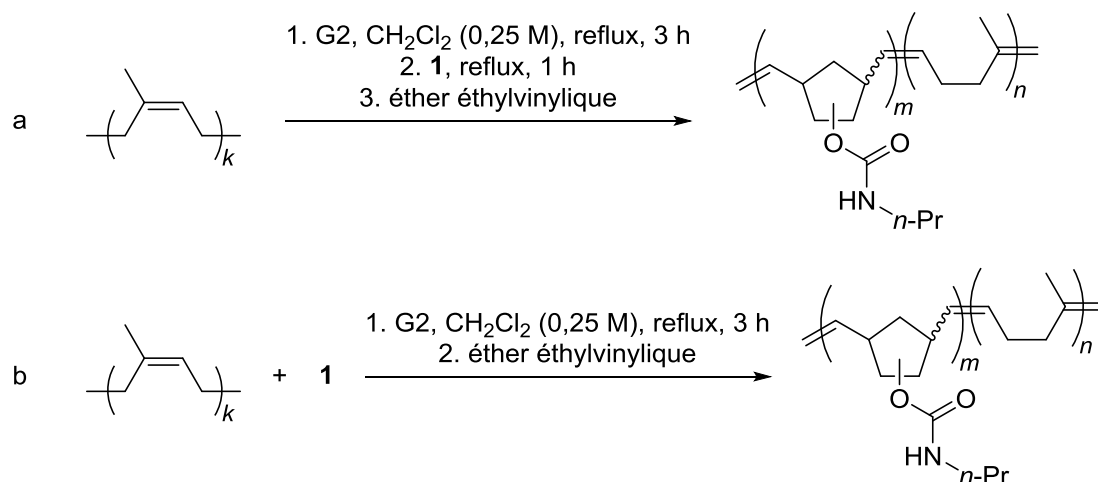


Schéma 27. Méthodes de copolymérisation mises au point à partir du norbornène **1** et du polyisoprène synthétique.

Dans les deux cas, la réaction a été arrêtée par l'ajout d'un excès d'éther éthylvinyle. Le mélange réactionnel pouvant contenir à la fois le copolymère et les deux homopolymères, deux contre-solvants, l'un polaire, l'autre apolaire, ont été choisis pour tenter de faire précipiter séparément les différents polymères.

Une première précipitation a été effectuée dans le pentane. Le précipité a été séparé du filtrat. Ensuite, le filtrat a été concentré sous vide, solubilisé dans un minimum de CH_2Cl_2 et versé goutte à goutte dans un large excès de méthanol (MeOH). Rien n'a précipité. Cette technique n'a donc pas permis de séparer un éventuel mélange de polymères. La spectroscopie RMN du précipité obtenu dans le pentane a montré à la fois les signaux caractéristiques du polyisoprène et ceux du poly**1**. Cela ne permet pas de conclure s'il s'agit du copolymère ou d'un mélange d'homopolymères. La technique de séparation a donc été modifiée.

L'ordre des deux étapes de précipitation a été inversé (**Figure 37**). Une première précipitation a été effectuée dans le MeOH. Le précipité, appelé par la suite précipité 1, a été séparé du filtrat 1. Ensuite, le filtrat 1 a été concentré sous vide, solubilisé dans un minimum de CH_2Cl_2 et versé goutte à goutte dans un large excès de pentane. Un autre précipité, appelé précipité 2, a été séparé du filtrat 2 par filtration.

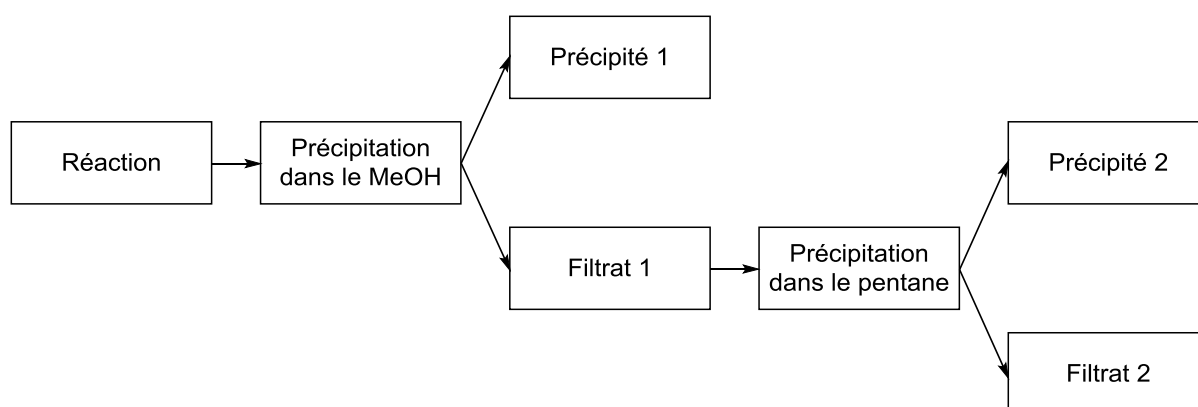


Figure 37. Procédure de récupération de deux précipités du mélange réactionnel.

Pour déterminer l'influence des proportions en blocs polyisoprène et poly**1** dans les copolymères, trois ratios ont été choisis pour chaque méthode : 0,5, 1 et 2 équivalents du motif isoprène par rapport au norbornène **1** (**Tableau 3**).

Tableau 3. Conditions de synthèse des différents copolymères

Entrée	Méthode ^a	Équiv. d'isoprène ^b	Précipité 1 (%) ^c	Précipité 2 (%) ^c
1	1 ^{re}	0,5	9	10

2	1 ^{re}	1	17	5
3	1 ^{re}	2	10	2
4	2 ^{de}	0,5	42	5
5	2 ^{de}	1	45	5
6	2 ^{de}	2	78	3

^a Voir **Schéma 27**. ^b Par rapport au norbornène **1**. ^c Rendement massique par rapport à la masse totale d'isoprène et de norbornène **1**.

En suivant la première méthode, les rendements massiques du précipité 1 sont inférieurs à 17% (**Tableau 3**, entrées 1 à 3). Les rendements massiques du précipité 2 sont inférieurs à 10%. Cela signifie que, par la première méthode, des chaînes de polymère ne précipitent ni dans le MeOH ni dans le pentane, laissant supposer que des oligomères sont principalement obtenus.

Par la seconde méthode, les rendements massiques du précipité 2 ne sont pas meilleurs (**Tableau 3**, entrées 4 à 6). En revanche, une nette amélioration du rendement massique du 1^{er} précipité est observée : celui-ci est de 42 et 45% pour 0,5 et 1 équivalents d'isoprène respectivement (**Tableau 3**, entrées 4 et 5), et il atteint 78% pour 2 équivalents d'isoprène (**Tableau 3**, entrée 6). Dans ce dernier cas, le motif isoprène apolaire est en excès par rapport au norbornène **1** polaire. Cela explique que davantage de polymère précipite dans le MeOH.

Quelles que soient la méthode et les proportions entre le polyisoprène et le dérivé **1**, le spectre RMN ¹H du précipité 1 (**Figure 38a**) contient les pics du polyisoprène (**Figure 38c**) et ceux du poly**1** (**Figure 38d**). Cependant, la présence de ces ne permet pas d'assurer qu'il s'agisse du copolymère : il peut aussi s'agir du mélange des deux homopolymères, du mélange d'un homopolymère avec le copolymère ou du mélange des deux homopolymères avec le copolymère.

Le spectre RMN ¹H du précipité 2 (**Figure 38b**) est caractérisé par des signaux larges entre 5,5 et 5,0 ppm correspondant aux protons des doubles liaisons de poly**1**. Le pic caractéristique du polyisoprène à 5,1 ppm n'y figure cependant pas. Il s'agit donc de poly**1** uniquement. Cette observation est justifiée par le fait que poly**1** est polaire et qu'il précipite plutôt dans un solvant apolaire. On peut déduire de ce résultat que le précipité 1 ne contient pas d'homopolymère du norbornène **1**, qui est soluble dans le MeOH. Or le spectre RMN ¹H du précipité 1 contient à la fois les signaux caractéristiques du poly**1** et

ceux du polyisoprène (**Figure 38a**). Par conséquent, soit ce précipité ne contient que le copolymère, soit il contient un mélange de poly(isoprène-*co*-1) et de polyisoprène.

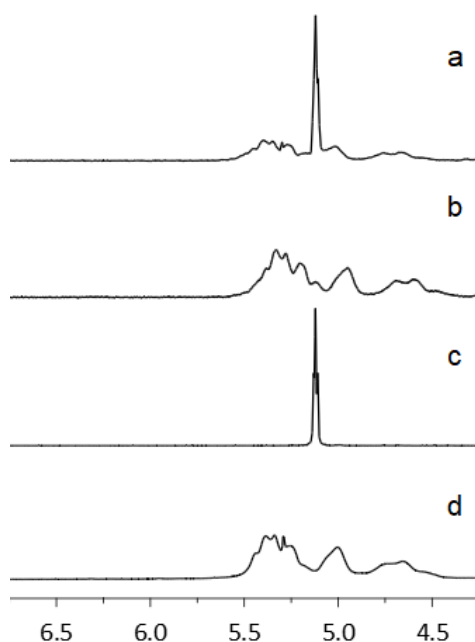


Figure 38. Spectres RMN ^1H (a) du précipité 1, (b) du précipité 2, (c) du polyisoprène et (d) du poly1.

Le précipité 1 a été analysé par spectroscopie RMN ^{13}C . L'analyse ^{13}C permet pour certains copolymères de lever le doute quant à la présence d'un copolymère ou d'un mélange d'homopolymères, mais dans le cas présent les nombreux pics du spectre ^{13}C n'ont pas tous pu être attribués avec précision. Il n'a donc pas été possible d'apporter une réponse certaine à l'éventuelle présence de polyisoprène avec le copolymère par spectroscopie RMN.

Enfin le filtrat 2 contient des traces de polyisoprène, de poly1 ou de copolymère. Ces polymères résiduels n'ont pas précipité dans le MeOH ni dans le pentane : il s'agit de chaînes courtes résultant du clivage de chaînes plus longues par CM.

En résumé, la spectroscopie RMN a permis de montrer que le précipité 1 contient du poly(isoprène-*co*-1) et, éventuellement, du polyisoprène résiduel, que le précipité 2 contient du poly1 et que, enfin, le filtrat 2 contient des oligomères. Pour en savoir plus sur le précipité 1, des analyses supplémentaires ont été nécessaires.

2.4.1.2. Chromatographie d'exclusion stérique

Parmi les six précipités 1 (**Tableau 3**), ceux issus d'un mélange équimolaire de norbornène **1** et de motif isoprène (**Tableau 3**, entrées 2 et 5) ont été analysés par SEC, ainsi que les homopolymères (poly**1** et polyisoprène) pour servir de références (**Figure 39**). Leurs masses molaires moyennes en nombre et leurs dispersités ont ainsi pu être déterminées (**Tableau 4**).

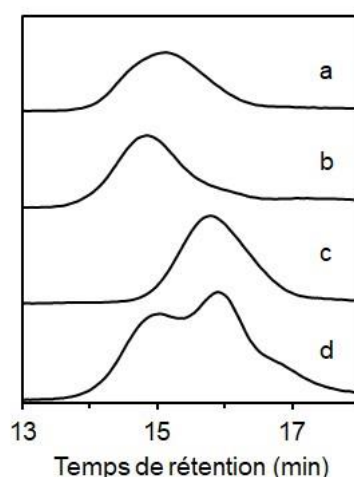


Figure 39. Chromatogrammes (a) du précipité 1 de la 1^{re} méthode (**Tableau 3**, entrée 2), (b) du précipité 1 de la 2^{de} méthode (**Tableau 3**, entrée 5), (c) de poly**1** (**Tableau 1**, entrée 3) et (d) du mélange de polyisoprène et de poly**1**.

Tableau 4. Analyse SEC des précipités 1, du poly**1** et du polyisoprène

Entrée	Échantillon	M_n (kg · mol ⁻¹)	$\bar{D}$
1	Polyisoprène	268	3,3
2	Poly 1 ^a	33	1,5
3	Précip. 1, méth. 1 ^b	101	2,0
4	Précip. 1, méth. 2 ^c	74	2,0

^a Voir **Tableau 1**, entrée 3. ^b Voir **Tableau 3**, entrée 2. ^c Voir **Tableau 3**, entrée 5.

Le précipité 1 obtenu par la première méthode est caractérisé par une masse molaire moyenne en nombre de 101 kg · mol⁻¹, alors que la masse de celui obtenu par la seconde méthode est de 74 kg · mol⁻¹. Dans les deux cas, la dispersité est de 2,0. De surcroît,

leurs chromatogrammes comportent un seul pic sans épaulement. Les deux méthodes semblent donc conduire à la formation d'une seule population de copolymère monodispersée. Par ailleurs leur temps de rétention de 15 min coïncide avec celui du polyisoprène mais pas avec celui de l'homopolymère du norbornène **1**, qui est de 16 min. Cette observation est en accord avec le fait que poly**1** est soluble dans le MeOH et n'est donc pas récupéré lors de la première précipitation. La dispersité du polyisoprène utilisé étant de 3,3, la copolymérisation permet en outre d'homogénéiser la distribution des longueurs de chaînes.

En conclusion, la SEC a permis de voir que le précipité 1, qu'il soit issu de la première ou de la seconde méthode, est constitué d'une population de polymère de dispersité moindre par rapport à celle du polyisoprène. Ces éléments tendent à montrer que le précipité 1 est principalement, voire exclusivement composé de poly(isoprène-co-**1**). Par ailleurs, hormis par la masse molaire moyenne, il n'a pas été possible de différencier la structure du poly(isoprène-co-**1**) obtenu par la première méthode et celle du poly(isoprène-co-**1**) obtenu par la seconde méthode. Afin d'avoir davantage d'informations sur les caractéristiques de ces copolymères, des analyses thermiques ont ensuite été effectuées.

2.4.1.3. Analyses thermiques

D'une part, les précipités 1 et 2 issus de la première méthode pour un mélange équimolaire de norbornène **1** et de motif isoprène (**Tableau 3**, entrée 2) et, d'autre part, le précipité 1 issu de la seconde méthode avec les mêmes proportions ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (*thermogravimetric analysis*, TGA). Les courbes obtenues ont été comparées à celles correspondant au polyisoprène et au poly**1** (**Figure 40**).

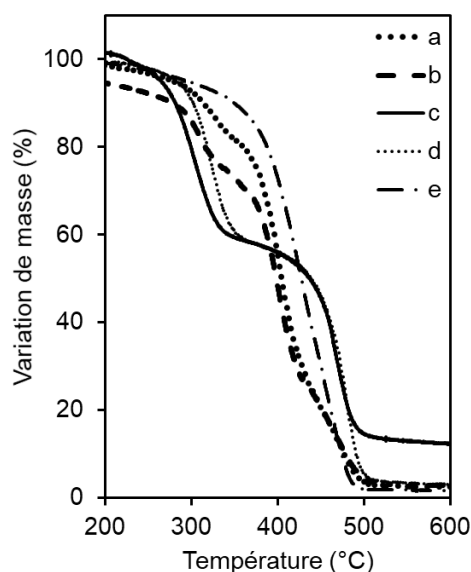


Figure 40. Analyse thermogravimétrique (a) du précipité 1 de la méthode 1, (b) du précipité 1 de la méthode 2, (c) du précipité 2 de la méthode 1, (d) du poly1 et (e) du polyisoprène.

La courbe du polyisoprène (**Figure 40**, courbe *e*) présente un plateau jusqu'à près de 400 °C : sa masse varie alors très peu en fonction de la température. Ensuite survient une perte de masse forte et régulière jusqu'à dégradation complète à 600 °C. Cette dégradation est communément expliquée par le clivage des liaisons en position β par rapport aux doubles liaisons à cause de leur faible énergie de dissociation, produisant deux radicaux allyliques¹⁷⁰. Il a été démontré que, au-dessous de 430 °C environ, ces radicaux ont tendance à former des cycles à six atomes de carbone : le limonène est le composé majoritaire. Au-dessus de cette température, l'isoprène devient l'élément principal.

Le poly1 est pour sa part représenté par une courbe à deux paliers, le premier jusqu'à 300 °C environ, l'autre entre 350 et 450 °C (**Figure 40**, courbe *d*). Entre les deux paliers et après le second, la masse diminue de façon continue. La dégradation thermique du polymère se fait donc en deux étapes. Il a précédemment été reporté que le polynorbornène se dégrade vers 450 °C¹⁷¹ et que sa dégradation conduit à la formation de squalène¹⁷². Par ailleurs, la stabilité thermique de plusieurs polyuréthanes a été analysée¹⁷³. Il a été déterminé que les fonctions uréthanes se dégradaient entre 300 et 350 °C,

¹⁷⁰ Chen, F., & Qian, J. *Fuel* **2002**, 2071-2077.

¹⁷¹ Shin, B. G., Cho, T. Y., Yoon, D. Y., & Liu, B. *Macromol. Res.* **2007**, 185-190.

¹⁷² Mühlebach, A., Van der Schaaf, P. A., Hafner, A., & Setiabudi, F. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 181-188.

¹⁷³ Chuang, F. S., Tsi, H. Y., Chow, J. D., Tsen, W. C., Shu, Y. C., & Jang, S. C. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 1753-1761.

reformant d'un côté un groupe hydroxyle, de l'autre un isocyanate. Ce dernier est converti en carbodiimide en libérant du dioxyde de carbone. Ces données expliquent la dégradation en deux étapes du poly1 : le clivage des fonctions uréthanes survient dans un premier temps, suivi par celui de la chaîne carbonée.

La courbe du précipité 2 obtenu par la première méthode (**Figure 40**, courbe c) suit étroitement celle de poly1. Cela confirme que la seconde fraction est exclusivement constituée de poly1. La courbe du précipité 2 obtenu par la seconde méthode, qui n'a pas été représentée afin de ne pas alourdir la figure, suit la même tendance que celle issue de la première méthode. Il s'agit aussi de poly1.

La courbe du précipité 1, indépendamment de la méthode employée, est quant à elle semblable à celle du polyisoprène, hormis un léger épaulement entre 350 et 400 °C. Si cet épaulement corrobore la présence de copolymère dans le premier précipité, il n'exclut pas la possibilité que du polyisoprène résiduel s'y trouve aussi. Néanmoins, cette analyse a permis de confirmer que le second précipité ne contenait pas de copolymère.

Les propriétés physiques du caoutchouc naturel ont été abondamment décrites^{174, 175}, notamment la température de transition vitreuse (T_g)¹⁷⁶. Celle-ci correspond à la température à laquelle une matière passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux ou inversement. Pour les élastomères, comme le caoutchouc naturel, cette température caractéristique est plus basse que pour les autres polymères, de sorte que l'état d'un élastomère est caoutchouteux à température ambiante. La transition vitreuse du caoutchouc naturel se produit à une température se situant approximativement entre - 70 et - 65 °C. Cette température varie en fonction de la teneur en *cis*-1,4-polyisoprène (généralement supérieure de 95%). Par ailleurs, par rapport au polyisoprène non vulcanisé, le polyisoprène vulcanisé au soufre a une température de transition vitreuse supérieure de quelque 3 °C¹⁷⁶.

La calorimétrie différentielle à balayage (*differential scanning calorimetry*, DSC) est le moyen le plus courant de mesure la température de transition vitreuse. À pression constante, la capacité thermique est donnée par la relation :

$$C_P = \frac{Q}{\Delta T}$$

¹⁷⁴ Charlton, D. J., Yang, J., & Teh, K. K. *Rubber Chem. Technol.* **1994**, 481-503.

¹⁷⁵ Boyce, M. C., & Arruda, E. M. *Rubber Chem. Technol.* **2000**, 504-523.

¹⁷⁶ Loadman, M. J. R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1985**, 929-941.

où C_p est la capacité thermique, Q l'énergie thermique et ΔT la différence de température. Elle représente l'énergie thermique qu'il faut fournir à un corps (ici le polymère) pour élever sa température d'un kelvin. Or la capacité calorifique d'un polymère augmente en passant sa température de transition vitreuse. Il faut donc fournir plus d'énergie thermique pour augmenter sa température. Au niveau de la représentation du flux de chaleur en fonction de la température qui est donné par l'appareil de DSC, cela se traduit par une augmentation du flux dans le sens endothermique. Dans le cas du polyisoprène synthétique utilisé précédemment pour la synthèse de copolymères avec le norbornène **1**, un pic situé entre -65 et -60 °C a été observé.

Le poly**1** a ensuite été analysé pour comparaison. Enfin, deux échantillons ont été analysés par DSC. Le premier provenait de la première fraction (celle contenant le copolymère) obtenue par la première méthode ; le second provenait de la même fraction, mais obtenue cette fois par la seconde méthode (**Figure 41**). Dans les deux cas, il s'agissait d'une fraction issue de la réaction équimolaire de norbornène **1** et de motif isoprène. La gamme de températures étudiée lors des analyses par DSC s'est étendue de -90 à 150 °C, sauf pour le poly**1** dont l'analyse a été effectuée jusqu'à 200 °C.

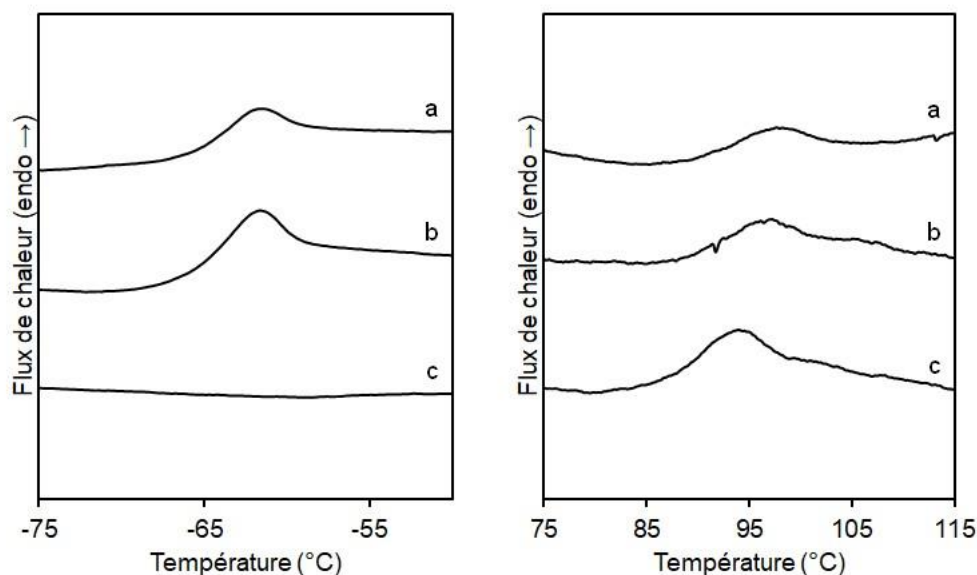


Figure 41. Courbes DSC des précipités **1** obtenus par (a) la 1^{re} méthode et (b) la 2^{de} méthode, et (c) du poly**1**.

Le poly**1** est caractérisé par une unique température de transition vitreuse approximativement égale à 95 °C. Qu'ils soient issus de la première ou de la seconde méthode, les

deux autres échantillons ont pour leur part deux températures de transition vitreuse, l'une entre - 65 et - 60 °C identique à celle du polyisoprène, l'autre vers 95 °C comme celle de poly**1**. Or dans les cas d'un copolymère aléatoire ou d'un mélange miscible de polymères, une seule transition vitreuse est observée. Dans le cas présent, deux températures de transition vitreuse ont été détectées, correspondant chacune à celle de l'un des homopolymères. Cela exclut donc l'hypothèse selon laquelle l'une des deux méthodes au moins conduirait à la formation d'un copolymère aléatoire. Les possibilités restantes sont les suivantes : soit les précipités 1 sont uniquement composées d'un copolymère à blocs, soit elles contiennent le copolymère à bloc avec au moins l'un des homopolymères, soit elles ne contiennent qu'un mélange des deux homopolymères. Cette dernière hypothèse peut être éliminée, car la spectroscopie RMN et la TGA ont montré que le poly**1** constituait le précipité 2. En suivant les deux méthodes, le précipité 1 contient le copolymère à blocs. Le seul doute, qui n'a pas pu être écarté par RMN, par SEC ni par analyses thermiques, concerne l'éventuelle présence de polyisoprène résiduel avec le copolymère.

2.4.2. Poly(isoprène-co-**2**) et poly(isoprène-co-**3**)

La seconde méthode, qui donne de meilleurs rendements pour le norbornène **1**, a ensuite été appliquée aux norbornènes **2** et **3** (**Tableau 5**).

Tableau 5. Application de la 2^{de} méthode aux norbornènes **1**, **2** et **3**

Entrée	Norbornène	Équiv. d'isoprène ^a	1 ^{er} précipité (%) ^b	2 ^d précipité (%) ^b
1	1	0,5	42	5
2	1	1	45	5
3	1	2	78	3
4	2	0,5	92	0
5	2	1	85	2
6	2	2	72	3
7	3	0,5	70	5
8	3	1	72	4
9	3	2	69	7

^a Par rapport au dérivé du norbornène. ^b Rendement massique par rapport à la masse totale d'isoprène et de dérivé de norbornène.

Avec le norbornène **2**, les rendements massiques du précipité 1 sont compris entre 72 et 92%, tandis que ceux du précipité 2 sont compris entre 0 et 2%. Avec le norbornène **3**, les rendements massiques du précipité 1 vont de 69 à 72% et ceux du précipité 2 de 4 à 7%. Les tendances sont différentes de celles observées avec le norbornène **1**. Alors que les rendements massiques augmentaient quand la proportion de norbornène **1** diminuait (**Tableau 5**, entrées 1 à 3), ils augmentent en même temps que la proportion de norbornène **2** (**Tableau 5**, entrées 4 à 6) et évoluent peu en fonction de la proportion de norbornène **3** (**Tableau 5**, entrées 7 à 9).

Par ailleurs les rendements du précipité 1 avec les norbornènes **2** et **3** sont plus élevés qu'avec le norbornène **1**. En particulier, pour deux équivalents de norbornène **2** par rapport au motif isoprène, la masse du précipité 1 récupérée correspond à un rendement massique de 92 %, alors que rien n'a précipité dans le pentane.

La spectroscopie RMN a montré que, comme lors de la synthèse de copolymère avec le norbornène **1**, les précipités 2 issus des réactions avec les norbornènes **2** et **3** correspondent à l'homopolymère, respectivement poly**2** et poly**3**. Leurs rendements massiques n'excèdent toujours pas quelques pourcents. Dans le cas de la réaction avec le norbornène **2**, la proportion de précipité 1 par rapport au précipité 2 est nettement plus élevée que dans les autres cas. La chaîne alkyle du norbornène **2** étant plus longue que celle du norbornène **1**, le premier est moins polaire que le second. Par conséquent le poly(isoprène-*co*-**2**) est plus apolaire que le poly(isoprène-*co*-**1**). Il est alors probable que même les chaînes les plus courtes précipitent dans le MeOH, ce qui n'était pas le cas avec le poly(isoprène-*co*-**1**). Si tel est le cas, la dispersité du poly(isoprène-*co*-**2**) doit être supérieure à celle du poly(isoprène-*co*-**1**). Une analyse SEC permettra de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Les copolymères élaborés à partir des norbornènes **2** ou **3** et de polyisoprène ont aussi été analysés par SEC (**Tableau 6**). Les masses molaires moyennes en nombre varient entre 28 et 101 kg · mol⁻¹, alors que les dispersités sont comprises entre 1,8 et 3,8.

L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre en fonction des proportions de réactifs est similaire pour les poly(isoprène-*co*-**1**) et poly(isoprène-*co*-**2**). Les dispersités sont globalement les plus élevées pour le poly(isoprène-*co*-**2**) (entre 2,6 et 3,8) et les plus

faibles pour le poly(isoprène-*co*-3) (entre 1,8 et 2,0). Les plus fortes dispersités s'expliquent par la plus faible polarité du poly(isoprène-*co*-2) en comparaison des deux autres copolymères en raison de la présence du groupe hexyle de **2**. Même les chaînes les plus courtes précipitent dans le MeOH au lieu d'être en solution dans le filtrat ; par conséquent la dispersité est plus élevée.

Il ressort des mesures des masses molaires moyennes et des dispersités que les plus faibles masses molaires moyennes sont généralement liées aux dispersités les plus fortes et inversement. Par exemple, concernant le poly(isoprène-*co*-2) obtenu à partir de deux équivalents d'isoprène, $M_n = 28 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\bar{D} = 3,2$, alors que, pour le poly(isoprène-*co*-3) obtenu à partir de deux équivalents de norbornène **3**, $M_n = 101 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\bar{D} = 2,1$. Cela peut s'expliquer par le fait que plus les chaînes courtes de copolymère sont récupérées dans le précipité 1, plus la masse molaire moyenne diminue et plus la dispersité augmente. L'efficacité de la première étape de précipitation influence donc grandement ces caractéristiques des copolymères.

Tableau 6. Analyse SEC de différents poly(isoprènes-*co*-norbornènes) synthétisés en suivant la 2^{de} méthode

Entrée	Copolymère ^a	Équiv. d'isoprène ^b	M_n (kg · mol ⁻¹)	$\bar{D}$
1	Poly(IP- <i>co</i> -1)	0,5	31	2,7
2	Poly(IP- <i>co</i> -1)	1	74	2,0
3	Poly(IP- <i>co</i> -1)	2	36	3,1
4	Poly(IP- <i>co</i> -2)	0,5	41	3,8
5	Poly(IP- <i>co</i> -2)	1	73	2,6
6	Poly(IP- <i>co</i> -2)	2	28	3,2
7	Poly(IP- <i>co</i> -3)	0,5	101	2,1
8	Poly(IP- <i>co</i> -3)	1	51	1,8
9	Poly(IP- <i>co</i> -3)	2	43	2,0

^a Obtenu selon la 2^{de} méthode. ^b Par rapport au dérivé du norbornène.

2.4.3. Valorisation des déchets de pneumatiques

La seconde méthode, effectuée avec 2 équivalents d'isoprène par rapport au dérivé du norbonène, a donné le meilleur rendement massique avec le norbornène **1**. Ces conditions ont donc été appliquées au caoutchouc naturel contenant environ 95% de *cis*-1,4-polyisoprène. Cette fois, 60% du précipité **1** contenant le copolymère ont été récupérés, contre 78% précédemment avec le *cis*-1,4-polyisoprène commercial, ainsi que 5% du précipité **2** (le poly**1**) contre 3 précédemment. La légère baisse de rendement observée pour le précipité **1** peut être causée par la présence d'impuretés du caoutchouc naturel, est donc observée. Toutefois cette méthode a de nouveau permis de synthétiser du copolymère.

Cette méthode a ensuite été appliquée à des déchets de pneumatiques avec le norbornène **1**. Les déchets ont d'abord été cryobroyés. Malgré cela, la majeure partie des déchets de pneumatiques restent insolubles dans le CH_2Cl_2 . Au premier essai, aucun précipité ne s'est formé dans le MeOH. La spectroscopie RMN a montré la présence de poly**1** dans le filtrat. Les pics caractéristiques du polyisoprène, visibles dans une moindre mesure, ont été attribués à des chaînes trop courtes pour précipiter. La première méthode a été testée, menant aux mêmes observations.

La cause de ces résultats décevants a d'abord été attribuée à une désactivation du catalyseur à cause des additifs présents en quantité importante dans le pneumatique et des atomes de soufre constituant les ponts de vulcanisation. Le catalyseur de Grubbs de seconde génération a donc été remplacé par celui d'Hoveyda-Grubbs de seconde génération, qui est connu pour être plus robuste. Cependant, là encore, aucun précipité ne s'est formé dans le MeOH.

Les déchets de pneumatiques cryobroyés étant en grande partie insolubles, la réaction se fait de manière hétérogène : seules les chaînes de polyisoprène présentes en surface du solide réagissent avec le catalyseur. La quantité de catalyseur correspond en réalité à beaucoup plus qu'1%mol par rapport à la quantité de polyisoprène susceptible de réagir. Par conséquent les chaînes de polyisoprène accessibles (en surface du solide) sont plus réactives ; les masses sont donc d'autant plus courtes.

L'option choisie pour pallier ce problème revient à trouver un solvant qui permette de rendre accessible un plus grand nombre de chaînes de polyisoprène. Le THF permettant de dissoudre le polyisoprène synthétique, il a été utilisé à la place du CH_2Cl_2 . Cette

fois, la réaction a été faite à 60 °C en suivant toujours les deux méthodes, avec 1%mol de catalyseur G2 (**Schéma 28**).

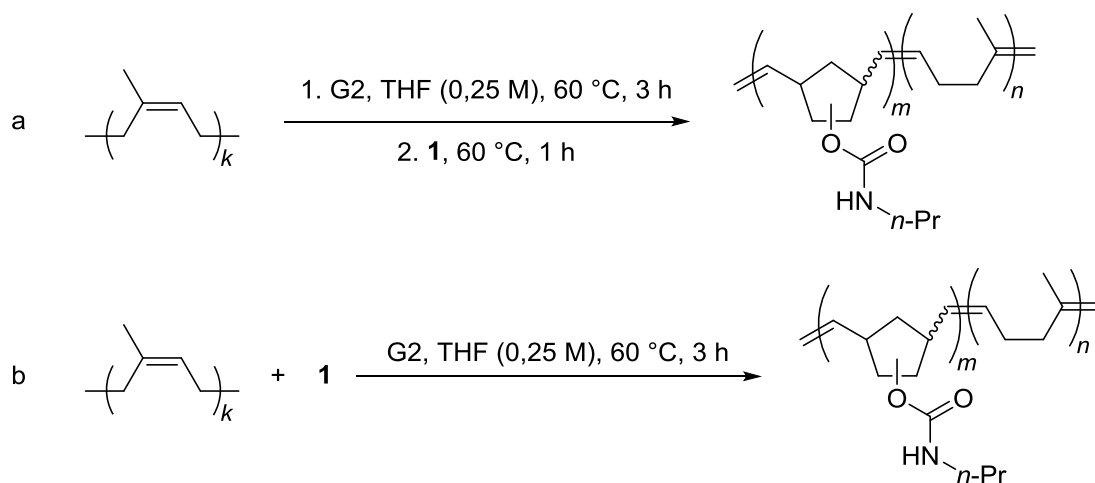


Schéma 28. Méthodes de copolymérisation mises au point à partir du norbornène **1** et de déchets de pneumatiques.

En suivant la première méthode, le norbornène **1** n'est ajouté que dans un second temps. Dans un premier temps, le catalyseur n'a donc pas d'autre choix que de réagir avec le polyisoprène (ou de ne pas réagir). Ainsi la formation de copolymère est favorisée (**Figure 42**). Un rendement massique de 15% a été obtenu en appliquant la première méthode avec le THF à 60 °C. La masse molaire moyenne en nombre, égale à 2,9 kg · mol⁻¹, et la dispersité, égale à 1,8, ont été déterminées par SEC. Ces résultats indiquent que le copolymère synthétisé à partir des déchets pneumatique est constitué de chaînes courtes de longueurs relativement régulières.

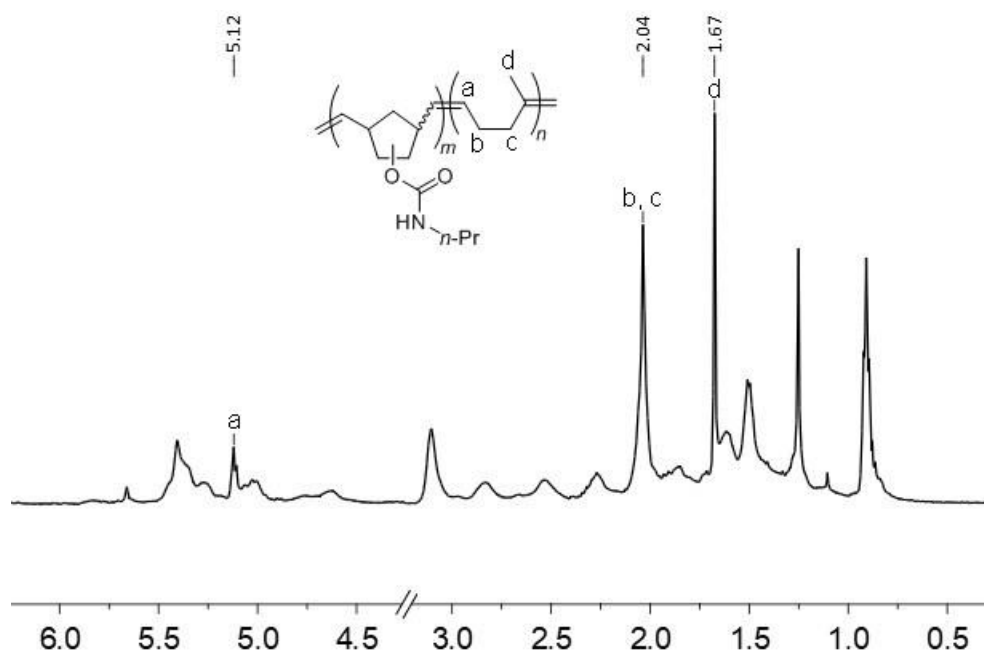


Figure 42. Spectre RMN ^1H du poly(isoprène-co-**1**) synthétisé par la 1^{re} méthode à partir de déchets de pneumatiques cryobroyés.

La seconde méthode n'a pas permis d'obtenir de précipité dans le MeOH, contrairement à la première méthode. Pourtant la seconde méthode, avec le polyisoprène synthétique, garantissait les meilleurs rendements. Ce résultat est dû au fait qu'en suivant la seconde méthode, le norbornène **1** et les pneumatiques cryobroyés sont ajoutés en même temps. Le catalyseur a le choix entre réagir avec l'un ou l'autre. Le norbornène **1** étant plus disponible et plus réactif, le poly**1** se forme dans un premier temps. Les transferts de chaînes avec le polyisoprène peu accessible sont défavorisés. C'est pourquoi le copolymère n'est pas récupéré.

Bien que le rendement obtenu par la première méthode soit modeste, une optimisation plus poussée permettra de l'améliorer. Ce résultat novateur ouvre en outre une nouvelle perspective dans la valorisation des déchets du caoutchouc. D'une part, la simplicité et la rapidité de la méthode garantissent les aspects pratique et économique de la valorisation. D'autre part, la modification des groupes pendants des dérivés du norbornène permettra d'élargir facilement la structure et les propriétés des copolymères.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, deux méthodes de synthèse de copolymères basées sur la ROMP de dérivés du norbornène et la CM du polyisoprène avec les polynorbornènes fonctionnalisés ont été développées.

Une première étude a consisté à synthétiser trois dérivés du norbornène porteurs d'une fonction uréthane. Cette fonction est connue pour former des liaisons hydrogène et, lorsqu'elle est portée par un monomère, donner après polymérisation un solide rigide. Les trois dérivés se distinguent par leur groupe pendant lié à la fonction uréthane (*n*-propyle, *n*-hexyle, phényle).

Dans un deuxième temps, l'homopolymère de chaque dérivé a été synthétisé par ROMP. Les conditions de réaction ont été optimisées en se basant sur le norbornène **1**. Dans le CH₂Cl₂ à reflux, pour une concentration en monomère de 0,25 M et avec 1%mol d'amorceur G2, la conversion en polymère est totale en quelques minutes. Cependant, le rendement isolé de poly**1** est limité par le fait que les chaînes les plus courtes ne précipitent pas. Cet inconvénient vient du fait que la masse molaire moyenne est faible. Pour le polymère obtenu à partir de la réaction de 0,25 M de norbornène **1** dans le CH₂Cl₂ à reflux, la masse molaire moyenne en nombre du précipité est de 33 kg · mol⁻¹. Avec les norbornènes **2** et **3**, les masses molaires moyennes en nombre sont supérieures à 100 kg · mol⁻¹ et les dispersités inférieures à 2. Par conséquent les chaînes de masses molaires inférieures à 10 kg · mol⁻¹ qui restent dans le filtrat sont presque inexistantes. Les rendements isolés sont presque quantitatifs.

Ensuite, des copolymères ont été synthétisés à partir du polyisoprène et des dérivés du norbornène. Deux méthodes ont été étudiées. La première a consisté à faire réagir d'abord le polyisoprène avec le catalyseur, puis à ajouter le dérivé du norbornène. En suivant la seconde méthode, le catalyseur a été ajouté au mélange de polyisoprène et de dérivé du norbornène. Au terme de la réaction, la précipitation dans MeOH permet de récupérer le copolymère, alors que la précipitation dans le pentane permet d'isoler l'homopolymère du dérivé du norbornène.

La seconde méthode a permis de synthétiser des copolymères constitués de différentes proportions d'unités isoprène et norbornène fonctionnalisés. Les rendements varient de 45 à 78% pour les poly(isoprène-*co*-**1**), de 72 à 92% pour les poly(isoprène-*co*-**2**) et de 69 à 72% pour les poly(isoprène-*co*-**3**). Les poly(isoprène-*co*-**1**) présentent une masse molaire moyenne en nombre allant de 31 à 74 kg · mol⁻¹ et une dispersité allant de 2,0 à 3,1. Quant aux poly(isoprène-*co*-**2**), leur masse molaire moyenne en nombre s'étend de 28 à 73 kg · mol⁻¹ et leur dispersité de 2,6 à 3,8. Enfin, les poly(isoprène-*co*-**3**) présentent une masse molaire moyenne en nombre allant de 43 à 101 kg · mol⁻¹ et une dispersité allant de 1,8 à 2,1. La SEC ne montre qu'une seule population de polymère, mais la possibilité que du polyisoprène résiduel reste en mélange avec le copolymère n'a pas pu être exclue. La DSC a permis de montrer que les copolymères synthétisés ont une structure à blocs.

Enfin, le procédé développé dans ce chapitre a été étendu aux déchets pneumatiques cryobroyés. Par la première méthode, il a ainsi été montré que du poly(isoprène-*co*-**1**) peut être synthétisé dans le THF à 60 °C avec un rendement de 15%, une masse molaire moyenne en nombre de 2,9 kg · mol⁻¹ et une dispersité de 1,8. Au contraire, la seconde méthode n'a pas conduit à l'obtention de copolymère. À cause de la faible réactivité des déchets pneumatiques, le poly**1** est formé préférentiellement par cette méthode.

Chapitre III

Élaboration d'ionogels par métathèse de dérivés du norbornène dans des liquides ioniques

1. Introduction

1.1. Rappels bibliographiques

L'usage des polymères comme matrice dans l'élaboration d'ionogel est pour la première fois répertorié dans les années 1990. Le groupe d'Ogata est un précurseur dans ce domaine. Il prépare des mélanges en différentes proportions d'halogénure de pyridinium et de polypyridinium avec du chlorure d'aluminium (**Figure 43**)^{177, 178}. L'ajout de l'halogénure de polypyridinium entraîne une nette augmentation de la viscosité, conduisant à la formation de solides viscoélastiques. Le caractère viscoélastique de ces mélanges peut s'avérer néanmoins problématique pour des applications où une bonne élasticité est nécessaire, par exemple pour des actionneurs flexibles^{179, 180}.

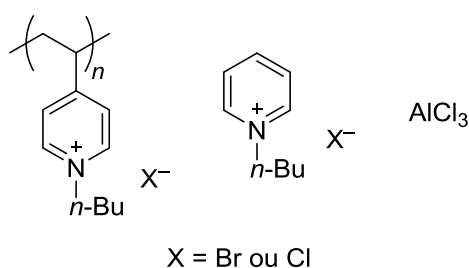


Figure 43. Constituants du premier ionogel à matrice polymère du groupe d'Ogata.

¹⁷⁷ Watanabe, M., Yamada, S. I., Sanui, K., & Ogata, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 929-931.

¹⁷⁸ Watanabe, M., Yamada, S. I., & Ogata, N. *Electrochim. Acta*, **1995**, 2285-2288.

¹⁷⁹ Fukushima, T., Asaka, K., Kosaka, A., & Aida, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 2410-2413.

¹⁸⁰ Liu, X., He, B., Wang, Z., Tang, H., Su, T., & Wang, Q. *Sci. Rep.* **2014**, 6673.

En 2000, le même groupe met un point un ionogel composé de polyméthacrylate de 2-hydroxyéthyle (PHEMA) et de $[C_2C_{1im}][BF_4]$. Le monomère et le liquide ionique sont d'abord mélangés, puis la polymérisation entraîne la gélification. Des films élastiques sont obtenus pour des mélanges contenant au plus 60% de liquide ionique¹⁸¹. La quantité de liquide ionique est donc faible au regard de celle de polymère. En conséquence, la conductivité mesurée ne dépasse pas $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 20 °C.

Pour augmenter la conductivité, il apparaît nécessaire d'accroître la charge en liquide ionique contenue dans la matrice. À cet effet, le groupe de Lodge¹⁸² propose d'utiliser un copolymère dont les interactions chimiques conduisent à son auto-organisation dans le liquide ionique, le but étant de confiner davantage de liquide ionique. Il s'inspire alors du SBS, un élastomère thermoplastique dont la formation de nœuds physiques est due à la séparation de phases entre les blocs polystyrènes extérieurs rigides et les blocs polybutadiènes intérieurs souples (**Figure 44**). Son étude consiste à employer un PS-*b*-PEO-*b*-PS commercial, dont l'auto-organisation est basée sur le même principe que celle du SBS, pour élaborer des ionogels. Le copolymère tribloc utilisé présente les caractéristiques suivantes : $M_n = 34 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,23$ et $f_{PEO} = 0,72$. L'ionogel obtenu permet de confiner jusqu'à 95% de $[C_4C_{1im}][PF_6]$ tout en gardant une bonne rigidité. Une conductivité ionique d'environ $1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, proche de celle du $[C_4C_{1im}][PF_6]$, est ainsi obtenue.

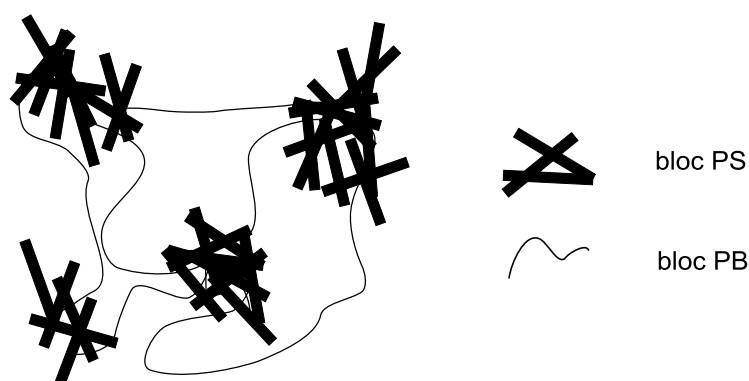


Figure 44. Auto-organisation du SBS.

Cependant, ce cas reste particulier et requiert l'utilisation d'un copolymère ayant une structure bien définie, qui nécessite une polymérisation contrôlée. C'est pourquoi la

¹⁸¹ Noda, A., & Watanabe, M. *Electrochim. Acta*, **2000**, 1265-1270.

¹⁸² He, Y., Boswell, P. G., Bühlmann, P., & Lodge, T. P. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 4645-4652.

majorité des travaux s'orientent vers l'utilisation de polymères plus accessibles. Pour garantir une capacité d'immobilisation du liquide ionique comparable, ces polymères sont réticulés chimiquement.

La réticulation chimique des polymères peut être divisée en trois approches. La première consiste à ajouter un agent réticulant à un polymère préalablement formé, la réticulation intervenant par une activation photochimique ou thermique (**Schéma 29a**). C'est par exemple le cas du soufre qui, lorsqu'il est mélangé au polyisoprène, conduit après chauffage à la vulcanisation du polymère. La seconde repose sur l'ajout de l'agent réticulant comme comonomère avant le début de la polymérisation (**Schéma 29b**). Cet agent réticulant doit contenir suffisamment de groupes fonctionnels pour que sa polymérisation soit pluridirectionnelle. À titre d'exemple, le divinylbenzène est notamment employé dans la polymérisation du styrène pour permettre sa réticulation. La troisième méthode se rapproche de la seconde. L'agent réticulant est cette fois l'unique monomère : son homopolymérisation est responsable de la formation du réseau réticulé (**Schéma 29c**). De cette façon, chaque unité de répétition d'une chaîne est liée à l'unité d'une autre chaîne.

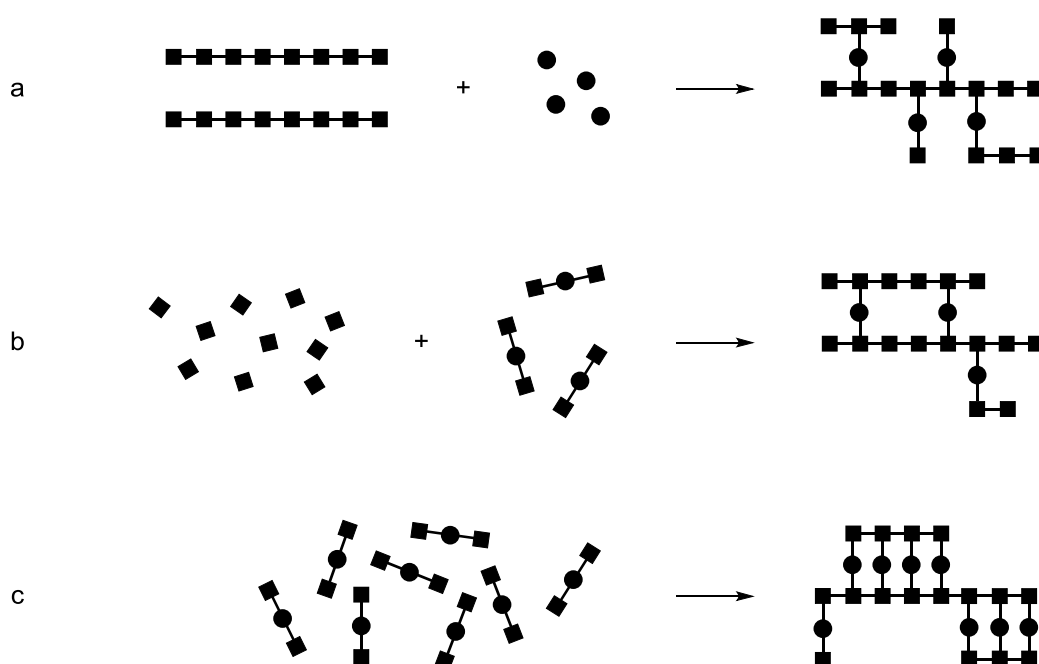


Schéma 29. Réticulation (a) à partir d'un polymère déjà existant, (b) par copolymérisation avec un agent réticulant et (c) par homopolymérisation de l'agent réticulant.

Ces deux dernières approches ont pour avantage de permettre la polymérisation et la réticulation en une seule étape. Elles sont en outre efficaces pour la préparation d'ionogels. Un mélange d'isomères de divinylbenzène et d'éthylvinylbenzène est par exemple mis à profit dans la polymérisation de la 4-vinylpyridine pour former un ionogel à base de $[C_8C_{1im}][NTf_2]$ ¹⁸³. Pour un ratio volumique de monomère/liquide ionique de 1 : 2,5 (soit environ 77%_m de liquide ionique), 5%_{mol} d'agent réticulant (c'est-à-dire de divinylbenzène) suffisent à former un gel. Un second ionogel est préparé sans 4-vinylpyridine, seulement avec le mélange d'isomères (**Figure 45a**). Dans ces conditions, la polymérisation dans le liquide ionique mène à la formation d'un gel cassant. Pour la constitution de la matrice, une attention particulière doit donc être portée aux proportions des comonomères afin d'accéder à un ionogel manipulable sans risque de détérioration. Un troisième ionogel est préparé dans le même liquide ionique avec une matrice constituée exclusivement par polymérisation du triméthacrylate de triméthylolpropane (**Figure 45b**). Ce monomère, contrairement au divinylbenzène, est capable de réticuler dans trois directions. Après conversion totale du monomère en polymère dans le liquide ionique, une cire est obtenue. Ce résultat prouve qu'une formulation à base de réticulant uniquement ne garantit pas la gélification du liquide ionique.

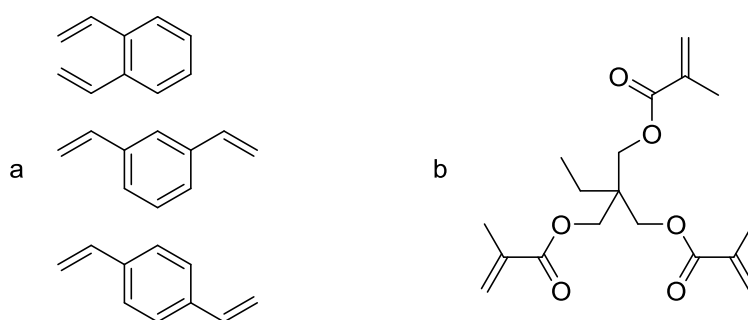


Figure 45. (a) Isomères du divinylbenzène et (b) triméthacrylate de triméthylolpropane.

La réticulation du PEO est aussi utilisée pour élaborer des ionogels à base de $[C_6C_{1im}][NTf_2]$ ¹⁸⁴. Cette réticulation est due à la réaction entre les bouts de chaînes de deux dérivés du PEO (**Schéma 30**). Le premier dérivé est un PEO à quatre branches terminé par des fonctions amines primaires. Le second est un PEO linéaire comportant un

¹⁸³ Snedden, P., Cooper, A. I., Scott, K., & Winterton, N. *Macromol.* **2003**, 4549-4556.

¹⁸⁴ Klingshirn, M. A., Spear, S. K., Subramanian, R., Holbrey, J. D., Huddleston, J. G., & Rogers, R. D. *Chem. Mater.* **2004**, 3091-3097.

ester d'*N*-hydroxysuccinimide à chaque extrémité. Des ionogels composés de différentes proportions entre le polymère et le liquide ionique sont obtenus de cette façon. Le plus chargé en [C₆C₁im][NTf₂] (en proportions) contient 62,5 mg de polymère pour 1,2 ml de liquide ionique (soit 96%*m* de liquide ionique). Sa conductivité ionique atteint 2,1 mS · cm⁻¹. Elle est donc proche des 2,7 mS · cm⁻¹ du [C₆C₁im][NTf₂].

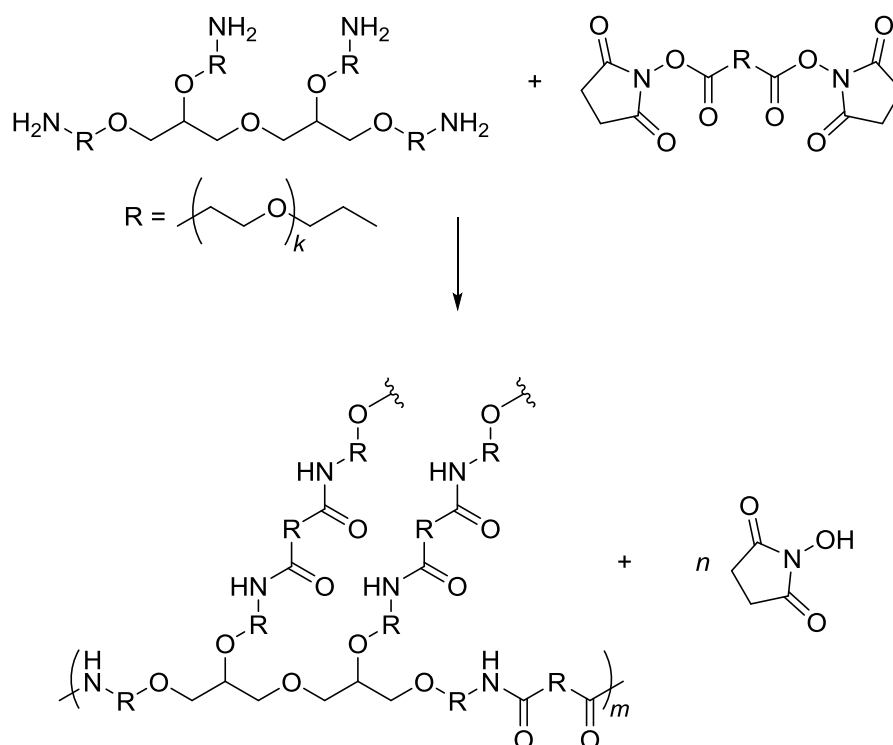


Schéma 30. Formation de PEO réticulé.

La même année, le groupe de Watanabe synthétise des ionogels par réticulation du PMMA dans le [C₂C₁im][NTf₂]¹⁸⁵. Un ionogel contenant 70%*m* de liquide ionique est caractérisé par une conductivité proche de 10 mS · cm⁻¹.

En 2013, le groupe de Lodge, en s'inspirant de la capacité d'auto-organisation du PS-*b*-PEO-*b*-PS utilisé lors de ses précédents travaux, synthétise des PEO-*b*-PS par polymérisation RAFT amorcée par l'AIBN. Le divinylbenzène est ajouté comme agent réticulant (**Schéma 31**)¹⁸⁶. La polymérisation est effectuée dans le [C₄C₁im][NTf₂], provoquant la gélification du milieu. Du LiNTf₂ est aussi ajouté au mélange. Les ions Li⁺ mobiles dans l'ionogel permettent son utilisation en tant qu'électrolyte pour des batteries lithium-ion.

¹⁸⁵ Susan, M. A. B. H., Kaneko, T., Noda, A., & Watanabe, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 4976-4983.

¹⁸⁶ Schulze, M. W., McIntosh, L. D., Hillmyer, M. A., & Lodge, T. P. *Nano Lett.* **2013**, 122-126.

Un ionogel préparé selon cette méthode avec 40% volumiques de liquide ionique présente une conductivité proche d' $1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 20°C , cette valeur étant décrite dans ces travaux comme le seuil à atteindre pour un électrolyte solide. En abaissant à 21% le volume de $[\text{C}_4\text{C}_{1}\text{im}][\text{NTf}_2]$, le module d'Young de l'ionogel est légèrement inférieur à 1 GPa. Ce module d'Young, similaire à celui du polytetrafluoroéthylène (PTFE, aussi appelé Teflon), est très élevé pour un ionogel. En revanche, la conductivité n'est plus que d'environ $10^{-1} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 20°C . Par ailleurs, les ionogels préparés par cette méthode supportent des températures de l'ordre de 100°C .

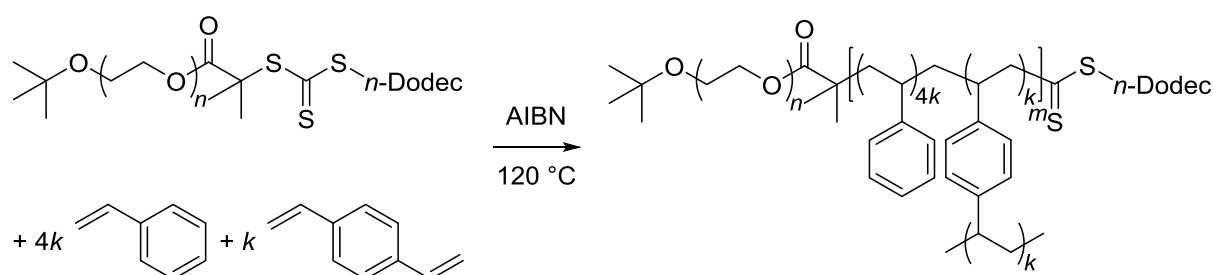


Schéma 31. Synthèse de poly(éthylène glycol-*b*-styrène) réticulé.

Une autre approche consiste à employer un procédé sol-gel pour préparer des ionogels à partir d'un oligomère de polydiméthylsiloxane (PDMS) terminé par des groupes triéthoxysilyléthyle, d'un liquide ionique et d'acide formique en tant que catalyseur¹⁸⁷. Cette approche a montré son efficacité avec le $[\text{C}_2\text{C}_{1}\text{im}][\text{NTf}_2]$, le $[\text{C}_4\text{C}_{1}\text{im}][\text{NTf}_2]$ et le $[\text{C}_2\text{C}_{1}\text{im}][\text{B}(\text{CN})_4]$. Le mélange des réactifs et du liquide ionique provoque la formation d'une résine, qui est ensuite chauffée pour former un ionogel après évaporation de l'EtOH généré (**Schéma 32**).

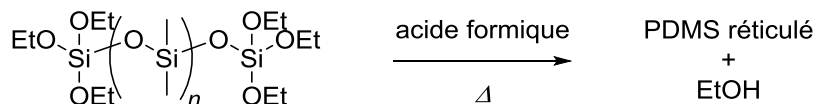


Schéma 32. Réticulation du PDMS.

En particulier, un ionogel contenant 80%*m* de $[\text{C}_2\text{C}_{1}\text{im}][\text{B}(\text{CN})_4]$ est obtenu. L'ionogel ainsi obtenu possède un module d'Young de 60 kPa. Il est donc beaucoup plus souple que celui décrit par l'équipe de Lodge. Il peut en outre subir une déformation élastique

¹⁸⁷ Horowitz, A. I., & Panzer, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 9780-9783

par compression correspondant à 30% de son épaisseur initiale. Une faible hystérèse est alors observée. Cet ionogel a aussi été soumis à 5000 cycles de contrainte mécanique et à une température de 200 °C sans altération de son intégrité. Ces caractéristiques physiques en font un matériau remarquable comparé à la plupart des ionogels préparés sans réticulation. De plus sa conductivité ionique à température ambiante est égale à $3,1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (12,6 pour le $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{B}(\text{CN})_4]$ seul). Dans ce cas, la masse molaire moyenne du PDMS fonctionnalisé utilisé dans cette étude est comprise entre 700 et 900 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, tandis que la masse molaire entre chaque nœud de réticulation de la matrice de l'ionogel est estimée à 1100 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Or si la réticulation avait lieu à chaque extrémité des chaînes d'oligomère, la masse molaire entre chaque nœud de réticulation de la matrice serait également comprise entre 700 et 900 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La réticulation est donc incomplète, ce qui n'empêche pas l'élaboration d'un ionogel performant.

Récemment, des ionogels sont élaborés avec des oligomères d'isoprène de différentes masses molaires moyennes (1300, 1900 et 2400 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), fonctionnalisés aux extrémités de leurs chaînes par des groupes acrylates. Les oligomères sont réticulés dans le $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}]\text{Ac}$ par le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA)¹⁸⁸. Le peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP) sert alors d'amorceur et l'octoate de cobalt de catalyseur. Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 5 h (**Schéma 33**). Des ionogels contenant 80%_m de liquide ionique sont ainsi préparés avec différentes proportions de polymère et de réticulant et différentes masses molaires de polymère. Plus la densité de réticulation augmente (en augmentant le taux de réticulant par rapport au polymère ou en diminuant la longueur des chaînes de celui-ci), plus l'ionogel est rigide. Leur élancement à la rupture correspond à environ 10% de leur longueur initiale quand la fraction massique d'oligomère de départ est inférieure à celle du réticulant. Quand la fraction massique de réticulant est de 0,4, l'élancement passe à $23 \pm 1\%$. De plus, l'étude montre que le module d'Young est lié à la densité de réticulation : plus celle-ci est haute, plus le module est élevé. Le module d'Young en traction maximal est mesuré pour l'ionogel formé de 80%_m de liquide ionique et 20% de polymère, ce dernier résultant d'un mélange de 80%_m de réticulant et de 20%_m d'oligomères ayant $\bar{D} = 32$. Il est évalué à $273 \pm 5 \text{ kPa}$. Cette valeur s'approche de celle du module d'Young du polyéthylène basse densité. Cet ionogel fortement réticulé est donc beaucoup plus souple que la plupart des polymères, tels que le nylon, le PMMA ou le

¹⁸⁸ Tran, T. K., Guyomard-Lack, A., Cerclier, C., Humbert, B., Colomines, G., Pilard, J. F., ... & Leroy, E. J. *Renew. Mater.* **2018**, 251-258.

polystyrène, dont le module d'Young est de l'ordre du GPa. Par ailleurs, les proportions d'oligomère et de réticulant n'ont que peu d'impact sur la conductivité ionique des ionogels, qui est de l'ordre de $10^{-1} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. La conductivité des ionogels est 6 à 8 fois moins élevée que celle du liquide ionique seul.

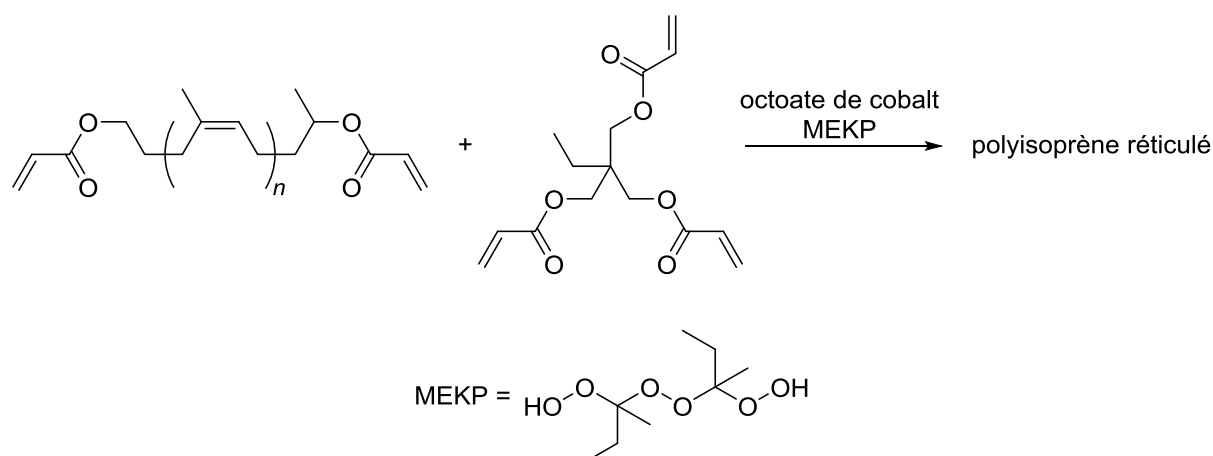


Schéma 33. Réticulation du polyisoprène par le TMPTA.

Ces exemples développés au cours des quinze dernières années montrent que des ionogels variés ont été élaborés par réticulation d'un polymère dans un liquide ionique. Le polymère réticulé forme une matrice capable de confiner une grande quantité de liquide ionique et de former un réseau stable au-delà de 100 °C. Les ionogels possèdent de bonnes propriétés mécaniques et une conductivité suffisante pour être appliqués comme électrolytes solides dans divers composants. Cependant, l'amélioration de la conductivité par augmentation de la proportion de liquide ionique se fait généralement au détriment des propriétés mécaniques de l'ionogel. Un compromis est alors à trouver. La recherche se poursuit donc, visant à élaborer de nouveaux ionogels plus performants à la fois du point de vue des propriétés mécaniques et du point de vue de la conductivité.

1.2. Utilisation de la ROMP pour la préparation d'ionogels

Il a été montré au deuxième chapitre que le norbornène, de par sa tension de cycle élevée, polymérise très bien par ROMP. De plus, des polynorbornènes réticulés ont déjà été synthétisés par métathèse, notamment à partir du dicyclopentadiène et de ses dérivés (**Schéma 34**)^{189, 190}. Cette réaction a été abondamment étudiée et a montré son efficacité pour la préparation de polymères thermodurcissables.

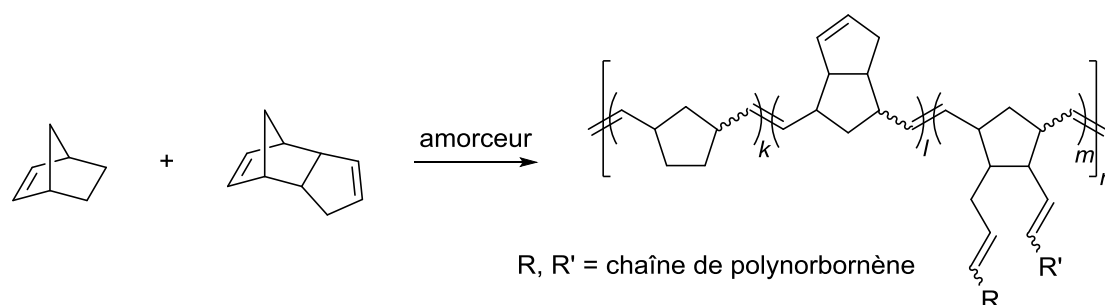


Schéma 34. Réticulation du polynorbornène par le dicyclopentadiène.

La ROMP du dicyclopentadiène est récemment appliquée à l'élaboration d'un ionogel¹⁹¹. Le dicyclopentadiène est alors polymérisé à la surface d'une électrode en or, puis immergé dans une solution de $[C_4C_{1im}][PF_6]$ dans le CH_2Cl_2 . Le solvant est évaporé, laissant l'ionogel à la surface de l'électrode. Le dicyclopentadiène étant alors utilisé sans comonomère, la densité de réticulation est donc élevée. Un ionogel contenant 31% volumiques de liquide ionique (soit 40%*m*) obtenu par cette méthode a une conductivité de $10^{-1} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Mais il est aussi possible de concevoir la matrice d'un ionogel issue de la ROMP d'un monomère composé de deux cycles insaturés. Comme expliqué précédemment, en raison de leurs faibles coûts, du large choix des groupes fonctionnels qui leurs sont liés et de leur tension de cycle élevée, les travaux de recherche présentés ici se sont orientés vers la synthèse de dérivés du norbornène composés de deux groupes norbornène reliés entre eux

¹⁸⁹ Yang, G., Mauldin, T. C., & Lee, J. K. *RSC Adv.* **2015**, 59120-59130.

¹⁹⁰ Saha, S., Ginzburg, Y., Rozenberg, I., Iliashevsky, O., Ben-Asuly, A., & Lemcoff, N. G. *Polym. Chem.* **2016**, 3071-3075.

¹⁹¹ Deng, X., Njoroge, I., & Jennings, G. K. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 6033-6040.

par divers groupes d'atomes. Ces monomères seront dans la suite de cette étude désignés sous le nom de bisnorbornènes. La polymérisation des bisnorbornènes doit conduire à la formation d'un polymère réticulé de par l'ouverture conjointe de leurs deux groupes norbornènes (**Schéma 35**). Une grande variété de bisnorbornène est envisageable, compte tenu des nombreux dérivés du norbornène disponibles commercialement. Ces composés bicycliques peuvent être synthétisés par réaction d'une molécule bifonctionnelle avec au moins deux équivalents d'un dérivé du norbornène. La molécule bifonctionnelle, outre son rôle de séparateur entre les deux groupes norbornène, permet d'influer sur les propriétés du bisnorbornène, telles que l'hydrophilie et la polarité, et donc l'affinité avec le liquide ionique. Le choix du séparateur aura donc potentiellement un impact sur la charge maximale de liquide ionique contenue dans l'ionogel et, par conséquent, sur la conductivité. La ROMP de tels monomères dans un liquide ionique représente donc un nouveau moyen d'obtenir facilement des ionogels aux propriétés conductrices et mécaniques ajustables dans le but de répondre au mieux aux applications pour lesquels ils peuvent être envisagés. L'étude présentée ici s'est focalisée sur l'utilisation des ionogels en tant qu'électrolytes.

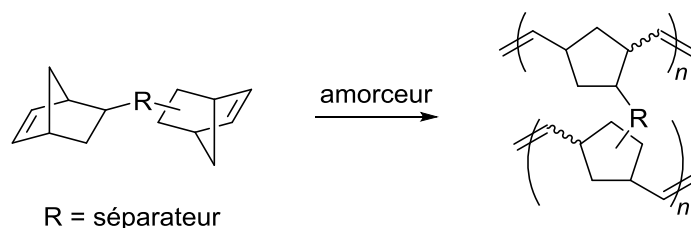


Schéma 35. ROMP d'un bisnorbornène.

1.3. Synthèse d'ionogels par réticulation physique ou chimique

Les travaux décrits dans la suite de ce chapitre ont pour but de préparer efficacement et simplement des ionogels par ROMP de différents dérivés du norbornène, afin qu'ils puissent être utilisés comme électrolytes solides pour des applications nécessitant

une conductivité de l'ordre d' $1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, par exemple pour des applications en tant qu'actionneurs tels que celui conçu par le groupe d'Aida¹⁹².

Deux voies de préparation des ionogels ont été étudiées, d'un côté par un processus physique reposant sur l'auto-organisation du polymère, de l'autre par un processus chimique basé sur la réticulation. Dans le premier cas, des polynorbornènes fonctionnalisés par des groupes pendants ont été utilisés comme matrice pour permettre une auto-organisation au sein du matériau ; dans le second, la polymérisation de bisnorbornènes a conduit à la formation du réseau réticulé.

Premièrement, plusieurs bisnorbornènes ont été synthétisés, chacun avec un séparateur ou un groupe pendant différent, en vue de comparer ultérieurement l'influence de ces derniers sur la capacité de la matrice à immobiliser le liquide ionique. Des séparateurs et des groupes pendants plus ou moins longs, plus ou moins rigides et plus ou moins polaires ont été utilisés afin de déterminer le plus adapté à la préparation des ionogels.

Deuxièmement, la ROMP des dérivés du norbornène a été étudiée. Pour cela, la polymérisation a d'abord été effectuée dans un solvant organique afin de faciliter les analyses par RMN. Les bisnorbornènes conduisant à la formation de polymères insolubles, leurs analogues composés d'un seul groupe norbornène ont été utilisés pour cette étude.

Troisièmement, après que les conditions optimales de la ROMP des dérivés du norbornène dans un solvant organique ont été déterminées, celles-ci ont été transposées à la réaction de polymérisation dans un liquide ionique pour former des ionogels. Deux approches ont été étudiées : d'abord la gélification par voie physique, grâce aux groupes pendants des dérivés du norbornène ; puis par voie chimique, grâce à la réticulation des bisnorbornènes. Plusieurs proportions de liquide ionique ont été testées pour connaître les capacités maximales d'intégration du liquide ionique par les matrices.

Dans un dernier temps, les propriétés conductrices des ionogels ont été évaluées. Ainsi, les influences de la proportion de liquide ionique et de la nature du polymère ont été observées.

¹⁹² Fukushima, T., Asaka, K., Kosaka, A., & Aida, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 2410-2413.

2. Structure des matrices polymères

2.1. Synthèse des monomères

Parmi les nombreux dérivés du norbornène commercialement disponibles, l'anhydride *cis*-5-norbornène-*endo*-2,3-dicarboxylique, autrement appelé l'anhydride carbique et noté **B** dans la suite de cette étude, est souvent employé comme précurseur de monomères pour la polymérisation par métathèse (**Schéma 36**)^{193, 194}. Il est obtenu par réaction de Diels-Alder du cyclopentadiène et de l'anhydride maléique. Pour les raisons invoquées dans la section 1.2.1 du deuxième chapitre, les orbitales de l'anhydride favorisent la cycloaddition menant à la formation du composé *endo*. Le composé **B** 100% *endo* est donc disponible, contrairement aux norbornènes **1** à **3** par exemple. Ce composé est par ailleurs relativement peu coûteux.

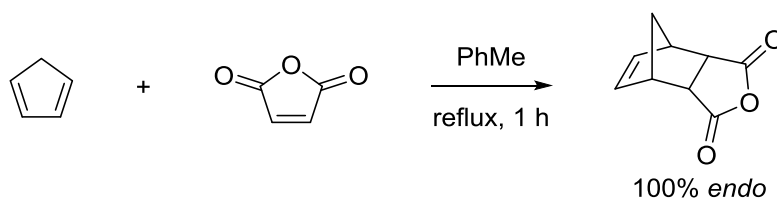


Schéma 36. Synthèse de l'anhydride carbique, noté **B**¹⁹⁵.

B peut réagir en milieu acide avec les amines primaires et aromatiques (**Schéma 37a**). Cette réaction permet d'obtenir avec de bons rendements une large gamme de dérivés du norbornène, eux-mêmes composés uniquement de l'isomère *endo*. La réaction de **B** avec différentes diamines est donc un moyen approprié de synthétiser des bisnorbornènes variés (**Schéma 37b**).

¹⁹³ Moatsou, D., Nagarkar, A., Kilbinger, A. F., & O'Reilly, R. K. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2016**, 1236-1242.

¹⁹⁴ Learsch, R., & Miyake, G. M. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2018**, 732-740.

¹⁹⁵ Brown, A. H., & Sheares, V. V. *Macromol.* **2007**, 4848-4853.

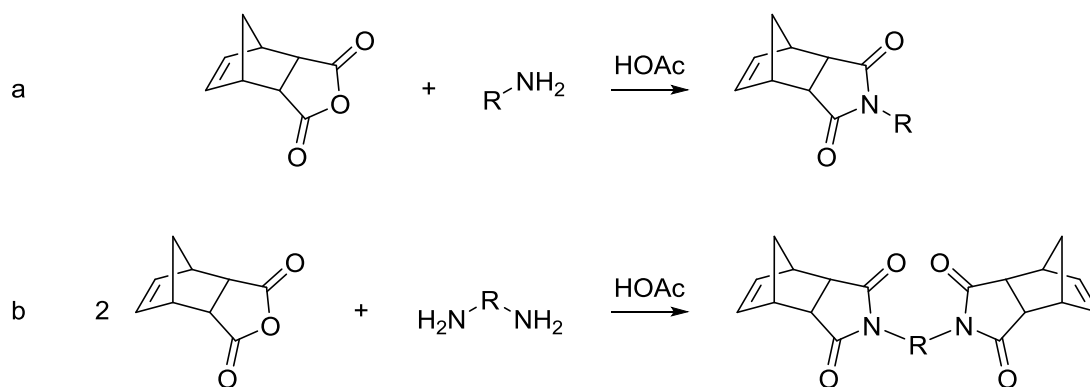


Schéma 37. Synthèse (a) d'un norbornène et (b) d'un bisnorbornène à partir de **B**.

Cinq bisnorbornènes et quatre norbornènes fonctionnalisés ont été étudiés dans l'optique de former des ionogels par polymérisation dans le liquide ionique, les premiers par voie chimique, les seconds par voie physique (**Figure 46**). Parmi ces neuf monomères, le dérivé **1** du chapitre précédent, porteur d'une fonction uréthane, a été repris. Un bisnorbornène de structure analogue à celle du norbornène **1** a aussi été choisi pour cette étude. L'objectif avec le poly**1** et le poly**11** est de voir si les nombreuses liaisons hydrogène présentes entre leurs unités de répétition favorisent la formation d'ionogels.

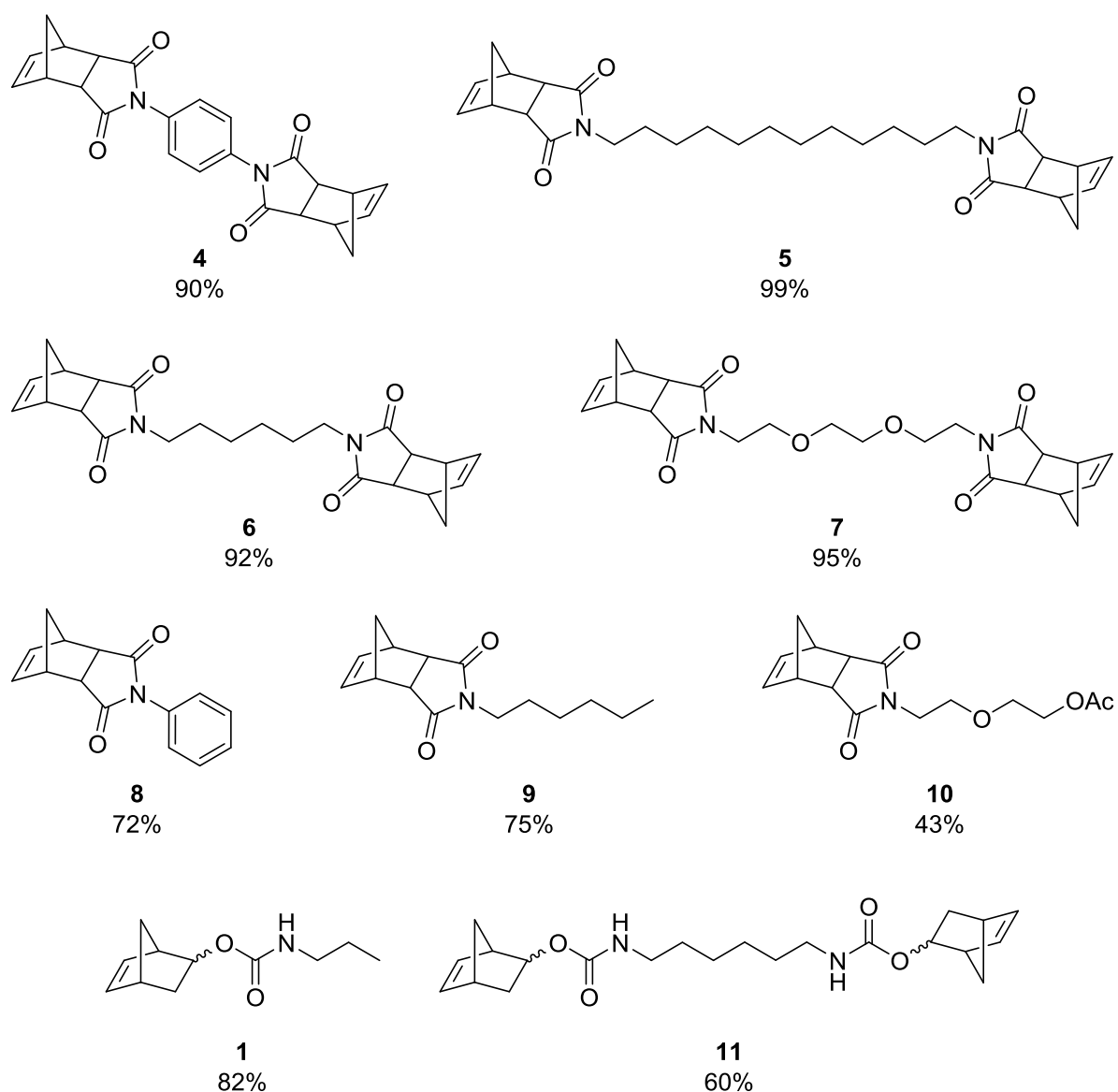


Figure 46. Dérivés du norbornène étudiés pour la formation d'ionogels.

Les bisnorbornènes **4** à **7** sont issus de la réaction de 2 équivalents de **B** avec 1 équivalent de diamine, tandis que les norbornènes fonctionnalisés **8** à **10** résultent d'un mélange équimolaire de **B** et d'amine (**Schéma 37**). De manière générale, la réaction a eu lieu à reflux de l'acide acétique (HOAc) pendant 12 h. Après évaporation partielle de l'HOAc le produit a été isolé par précipitation dans le pentane.

Le bisnorbornène **4** est issu de la réaction de la *p*-phénylènediamine avec **B**. Il est caractérisé en RMN ^1H par un singulet à 7,24 ppm correspond aux 4 protons du cycle aromatique, tandis que le déplacement chimique de ceux de la *p*-phénylènediamine est de 6,56 ppm. En RMN ^{13}C , les carbones sp^2 du cycle aromatique présentent des signaux à

131,7 (2 C) et 127,1 ppm (4 C) alors que ceux de la *p*-phénylènediamine sont présents à 138,5 et 116,7 ppm.

Le norbornène **8** a été obtenu à partir de l'aniline. La RMN ^1H indiquent un triplet à 7,43 ppm (3 H), un autre à 7,36 ppm (2 H) et le doublet à 7,13 ppm (3 H) qui sont attribués aux protons du groupe phényle. En RMN ^{13}C , le groupe phényle présente des signaux dont les déplacements chimiques sont compris entre 132,0 et 126,8 ppm. Par comparaison, les déplacements chimiques des signaux du cycle aromatique de l'aniline sont situés entre 7,15 et 6,61 ppm en RMN ^1H , et entre 146,6 et 115,2 en RMN ^{13}C .

Les dérivés **5**, **6**, **7**, **9** et **10** ont été obtenus par réaction de **B** avec, respectivement, le 1,12-diaminododécane, le 1,6-diaminohexane, le 2,2'-(éthylènedioxy)bis(éthylamine), l'1-aminohexane et le 2-(2-aminoéthoxy)éthanol. En RMN ^1H , le triplet correspondant aux CH_2N est un signal caractéristique, tout comme le signal correspondant aux CH_2N en RMN ^{13}C (**Tableau 7**). De plus, le composé **10** est caractérisé en RMN ^1H par un triplet à 4,16 ppm correspondant au CH_2OAc et un singulet à 2,07 ppm correspondant au CH_3COO . En RMN ^{13}C , le déplacement chimique du signal du CH_3COO est de 171,1 ppm ; celui du CH_3COO apparaît à 21,1 ppm.

Tableau 7. Déplacements chimiques des signaux correspondant aux CH_2N et CH_2N des composés **5**, **6**, **7**, **9** et **10**

Entrée	Composé	$\delta(\text{CH}_2\text{N})$ (ppm)	$\delta(\text{CH}_2\text{N})$ (ppm)
1	5	3,23	38,4
2	6	3,30	38,4
3	7	3,53	37,5
4	9	3,31	38,6
5	10	3,60	37,4

Les quatre bisnorbornènes (composés **4** à **7**) ont été synthétisés avec des rendements supérieurs à 90%, alors que les rendements des norbornènes fonctionnalisés sont plus faibles : les rendements des norbornènes **8** et **9** sont respectivement de 72 et 75%, alors que celui du **10** n'est que de 43%. Ce composé **10** a été obtenu par réaction de **B** avec le 2-(2-aminoéthoxy)éthanol (**Schéma 38**), qui possède à ses extrémités une amine primaire et un groupe hydroxyle. La fonction amine réagit comme dans les autres cas avec

l'HOAc et **B** ; cependant le groupe hydroxyle réagit avec l'acide pour former un groupe acétate par estérification. Par conséquent le produit isolé ne contient pas le groupe hydroxyle du 2-(2-aminoéthoxy)éthanol, mais un groupe acétate résultant de l'estérification avec l'HOAc. L'estérification n'étant pas totale, le rendement de **10** est plus faible que celui des autres dérivés.

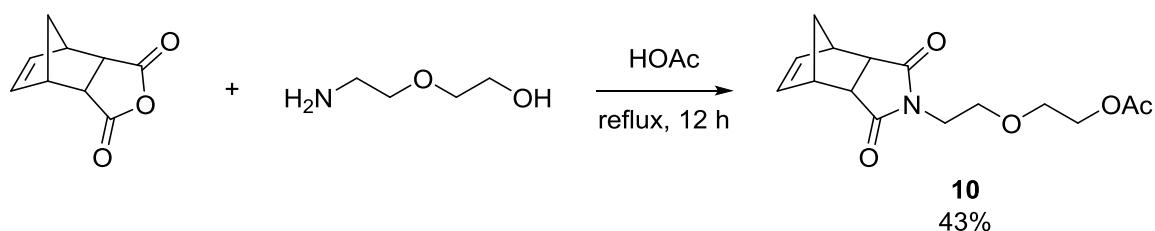


Schéma 38. Synthèse de **10**.

La synthèse du norbornène **1** à partir de l'alcool **A** et de l'isocyanate de propyle a été décrite dans la section 2.2.2 du chapitre précédent. Le bisnorbornène **11** a été synthétisé dans les mêmes conditions, par réaction du diisocyanate d'hexyle avec l'alcool **A** (**Schéma 39**). Un excès de l'alcool **A** (2,1 équivalents) par rapport au diisocyanate a été choisi pour éviter de trouver, au terme de la réaction, un mélange contenant, en plus du bisnorbornène **11**, du diisocyanate restant ainsi que le produit résultant de la réaction d'une seule fonction du diisocyanate.

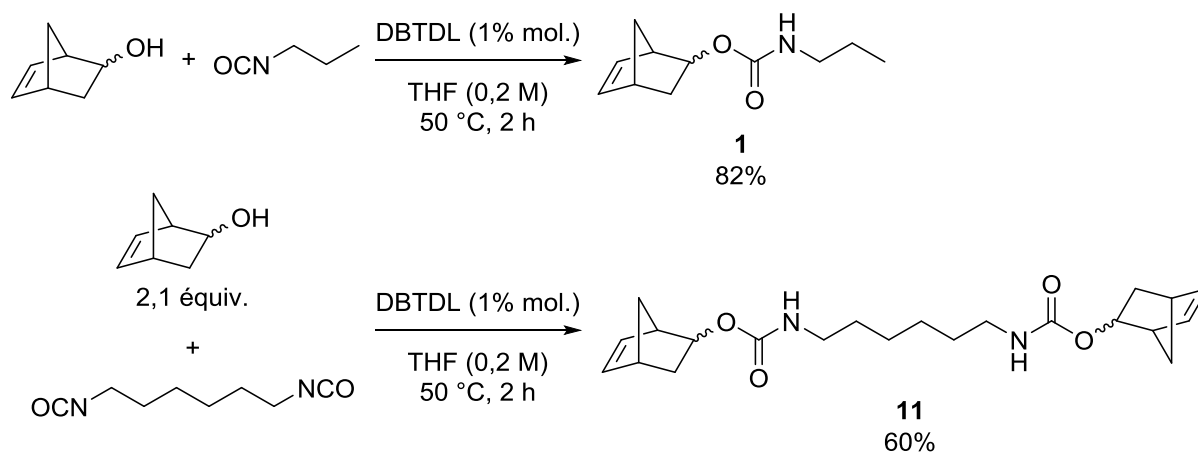


Schéma 39. Synthèse des norbornènes **1** et **11** par la réaction du 5-norbornén-2-ol avec un isocyanate et un diisocyanate respectivement.

Le bisnorbornène **11** a été caractérisé en RMN ^1H . Il présente, en particulier, les signaux caractéristiques des CH_2NH à 3,11 ppm. En RMN ^{13}C , le déplacement chimique du signal correspondant au CH_2NH est de 40,6 ppm.

2.2. Synthèse des polymères linéaires

Une étude préliminaire de la ROMP des dérivés du norbornène a été effectuée afin d'optimiser la synthèse des polymères. En effet, il est nécessaire de parvenir à une bonne conversion des monomères pour confiner un large excès de liquide ionique. Or le fait d'obtenir un polymère soluble facilite l'étude la réaction, notamment grâce à la spectroscopie RMN. La ROMP des bisnorbornènes, à cause de la réticulation engendrée, conduit à la formation de réseaux insolubles dont la caractérisation est limitée. C'est pourquoi dans un premier temps, en plus de la ROMP du dérivé **1** qui a été optimisée dans la section 2.3.1 du deuxième chapitre, celle des dérivés **8** à **10**, constitués d'un groupe norbornène et d'un groupe pendant, a été étudiée. Les structures des bisnorbornènes étant proches de celles de ces monomères, une efficacité similaire est attendue lors de leur polymérisation dans des conditions identiques. De plus, les liquides ioniques étant beaucoup plus coûteux que les solvants organiques, il a été décidé d'optimiser la polymérisation des dérivés du norbornène dans un solvant organique.

L'optimisation de la polymérisation du norbornène **8** a été effectuée dans un premier temps (**Schéma 40**). Une première réaction a été effectuée à température ambiante, avec 0,2 M de monomère dans le CH_2Cl_2 et 1%mol d'amorceur G2. Au bout de 2 h, la spectroscopie RMN ^1H du brut réactionnel a montré que 76% du monomère était converti (**Tableau 8**, entrée 1). La conversion a été déterminée en comparant l'intégration des pics correspondant, d'une part, aux deux protons de la double liaison du groupe norbornène et, d'autre part, à ces mêmes protons une fois le cycle ouvert. Afin d'augmenter le pourcentage de conversion, la réaction a ensuite été effectuée à reflux du CH_2Cl_2 . Dans ces conditions, la spectroscopie RMN ^1H du brut réactionnel au bout d'1 h indique que la conversion était totale (**Tableau 8**, entrée 2).

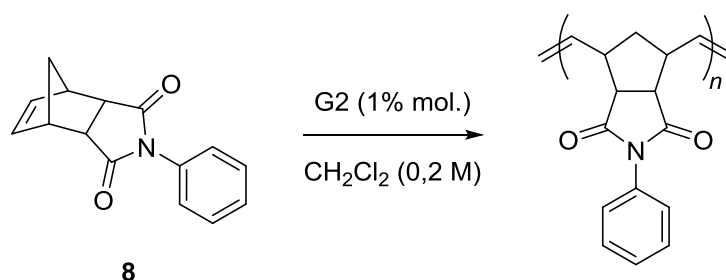


Schéma 40. ROMP du norbornène **8** dans le CH₂Cl₂.

Le norbornène **10** a ensuite été polymérisé à reflux du CH₂Cl₂ avec 1%mol d'amorceur G2. Dans ces conditions, seulement 20% du monomère a été converti au bout de 2 h (**Tableau 8**, entrée 3). La quantité de G2 a donc été élevée à 5%mol par rapport au monomère **10**. Cette fois, une conversion totale du monomère a été observée après 30 min de réaction (**Tableau 8**, entrée 4).

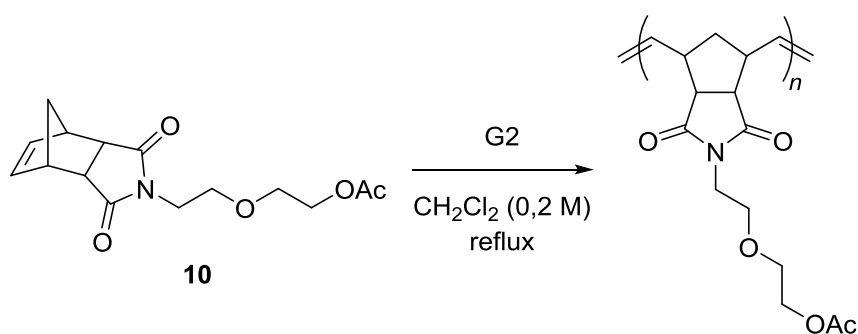


Schéma 41. ROMP du norbornène **10** dans le CH₂Cl₂.

Pour le dernier monomère de la série, le norbornène **9**, les conditions précédentes ont été conservées : le monomère a été polymérisé à reflux du CH₂Cl₂ avec 5%mol d'amorceur G2. Et comme précédemment, la conversion du monomère a été totale au bout de 30 min (**Tableau 8**, entrée 5).

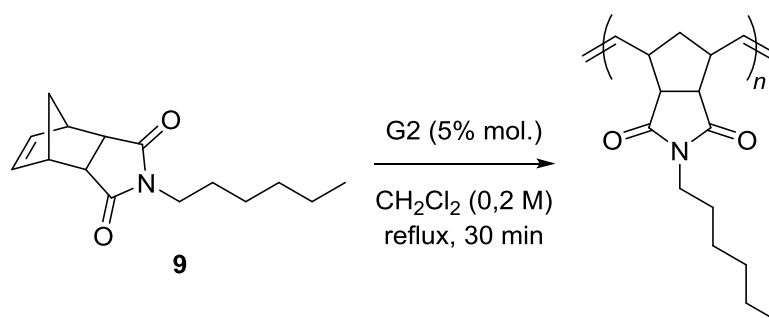


Schéma 42. ROMP du norbornène **9** dans le CH₂Cl₂.

En résumé, cette étude a permis de mettre au point des conditions efficaces pour effectuer la ROMP des norbornènes **8** à **10** avec une conversion totale en 1 h ou moins. Par ailleurs, 1%mol de G2 a permis la conversion totale du norbornène **8**, tandis que la charge d'amorceur a été élevée à 5% pour la ROMP des norbornènes **9** et **10**. Ces conditions réactionnelles concordent avec les conditions optimisées dans la section 2.3.1 du deuxième chapitre pour la ROMP du norbornène **1**. Le dérivé du norbornène avait alors été polymérisé dans le CH₂Cl₂ à reflux avec 1% d'amorceur G2.

Tableau 8. ROMP des norbornènes **8** à **10** dans le CH₂Cl₂

Entrée	Monomère ^a	Température	G2 (%mol) ^b	Durée de la réaction (h)	Conversion (%)
1	8	ambiante	1	2	76
2	8	reflux	1	1	100
3	10	reflux	1	2	20
4	10	reflux	5	0,5	100
5	9	reflux	5	0,5	100

^a Pour une concentration en monomère de 0,2 M dans le CH₂Cl₂. ^b Pourcentage molaire d'amorceur G2 par rapport à la quantité initiale de monomère.

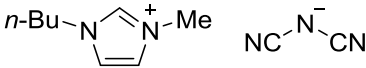
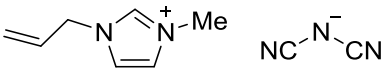
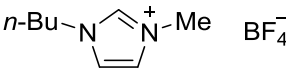
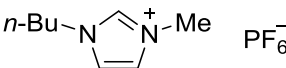
Après avoir démontré l'efficacité de la ROMP des monomères **8** à **10** dans le CH₂Cl₂, la polymérisation dans un liquide ionique a été envisagée dans le but de former des ionogels physiques. Les bisnorbornènes **4** à **7** ont ensuite été eux aussi polymérisés dans le liquide ionique, cette fois en vue de former des ionogels chimiques.

3. Élaboration des ionogels

3.1. Choix du liquide ionique

Les ionogels utilisés comme électrolytes doivent être suffisamment solides pour être manipulés et, surtout, bénéficier d'une bonne conductivité ionique. Par exemple, il a été montré qu'un actionneur de quelques centimètres pouvait fonctionner avec pour électrolyte un ionogel dont la conductivité était de l'ordre d' $1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ¹⁹⁶. Or plus un ionogel contient de liquide ionique, plus sa conductivité s'approche de celle du liquide ionique seul. L'usage d'un liquide ionique ayant une conductivité relativement élevée par rapport à l'ensemble des liquides ioniques est donc nécessaire. Sa conductivité se situera idéalement vers 1, voire $10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. Plusieurs liquides ioniques ont été sélectionnés (**Tableau 9**).

Tableau 9. Liquides ioniques sélectionnés pour la préparation d'ionogels

Entrée	Liquide ionique	Structure	σ à 20 °C ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)
1	$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$		28,0 ¹⁹⁷
2	$[\text{allylC}_1\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$		17,0 ¹⁹⁸
3	$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$		14,0 ¹⁹⁹
4	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$		1,4 ¹⁹⁹

¹⁹⁶ Liu, X., He, B., Wang, Z., Tang, H., Su, T., & Wang, Q. *Sci. Rep.* **2014**, 6673.

¹⁹⁷ Kong, W., Cao, P., He, X., Yu, L., Ma, X., He, Y., ... & Deng, Y. *RSC Adv.* **2014** 19356-19361.

¹⁹⁸ « 1-Allyl-3-methylimidazolium dicyanamide », sur *iolitec.de*, Iolitec.

¹⁹⁹ Galinski, M., Lewandowski, A., & Stepniak, I. *Electrochim. Acta* **2006**, 5567-5580.

Le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$, l' $[\text{allylC}_1\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ et le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ utilisés proviennent de fournisseurs, tandis que le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ a été synthétisé en suivant une méthode déjà décrite (**Schéma 43**)²⁰⁰.

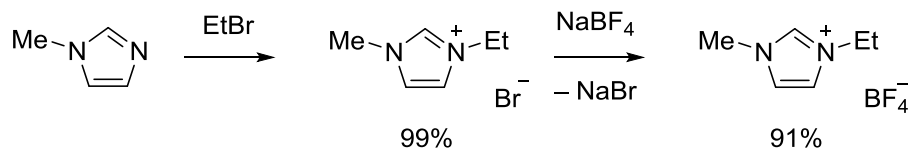


Schéma 43. Synthèse du $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$.

3.2. Élaboration d'ionogels physiques

Les monomères **9**, **10** et **1** ont été polymérisés dans le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ dans l'intention de former des ionogels physiques. Enfin, le poly(isoprène-*co*-**1**), dont la synthèse a été reportée au chapitre précédent (**Tableau 3**, entrée 6), a été utilisé pour former un autre ionogel par imprégnation dans le liquide ionique.

Afin d'obtenir des ionogels réguliers, dont l'épaisseur n'excède pas quelques millimètres, leur élaboration a été effectuée dans des piluliers de 14 mm de diamètre sans barreau aimanté. Ces conditions sont nécessaires à la mesure de l'impédance, qui permet de déterminer la conductivité.

La procédure de polymérisation des norbornènes **9** et **10** dans le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ a été la suivante (**Figure 47**). Le liquide ionique (70%*m*) et le monomère (30%*m*) sont placés dans un pilulier fermé à l'aide d'un septum. Le pilulier est dégazé, puis rempli d'argon. Du CH_2Cl_2 anhydre (environ 0,1 ml pour 500 mg de liquide ionique) est ensuite ajouté et le pilulier est agité manuellement jusqu'à dissolution complète du monomère. L'amorceur G2 (2,5%*mol* de la quantité de monomère) est ajouté à son tour, puis le pilulier est re-fermé et placé dans une étuve à 40 °C. Après gélification, le septum est retiré pour laisser le CH_2Cl_2 s'évaporer. Enfin, l'ionogel est extrait du pilulier.

²⁰⁰ Min, G. H., Yim, T. E., Lee, H. Y., Huh, D. H., Lee, E. J., Mun, J. Y., ... & Kim, Y. G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, 847-852.

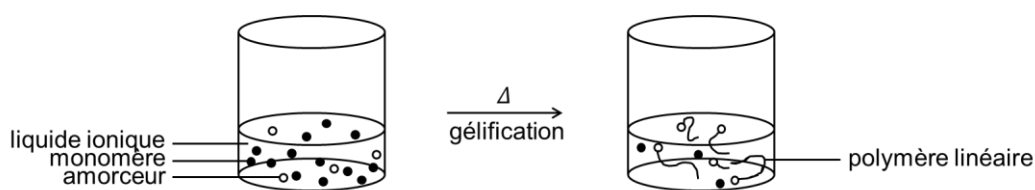


Figure 47. Gélification physique du liquide ionique par formation d'un polymère linéaire.

Les deux monomères ont été testés. Dans les deux cas, après 24 h à l'étuve à 40 °C, la gélification n'a pas été observée. Les deux mélanges ont donc été analysés par spectroscopie RMN ^1H . Dans le mélange contenant initialement le monomère **9**, l'intégralité de ce dernier a été convertie en polymère, comme en attestent la disparition du singulet à 6,26 ppm, attribué aux deux protons de la double liaison du norbornène, et l'apparition de deux pics larges à 5,69 et 5,58 ppm attribués aux protons des doubles liaisons conséquentes à l'ouverture du cycle. De même, dans le mélange contenant initialement le monomère **10**, la disparition du singulet à 6,09 ppm et l'apparition de deux pics larges à 5,67 et 5,56 ppm indiquent que la conversion en poly**10** a été totale. Ces essais montrent que la ROMP de **9** et de **10** dans le liquide ionique n'a pas permis l'élaboration d'ionogels par voie physique. Au lieu de cela, des mélanges liquides troubles de poly**9** (**Figure 48**, à gauche) et poly**10** (**Figure 48**, à droite) dans le $[\text{C}_4\text{C}_{1}\text{im}][\text{PF}_6]$ ont donc été obtenus.

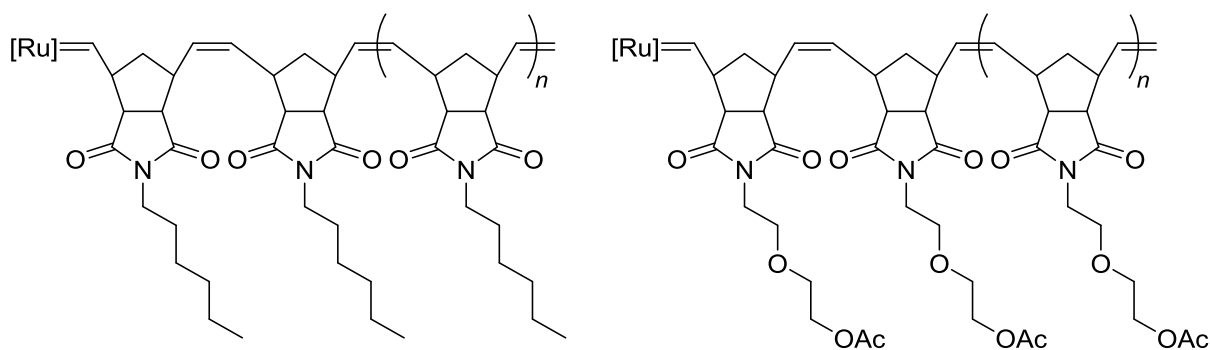


Figure 48. Structures (à gauche) du poly**9** et (à droite) du poly**10**.

Enfin, le précipité contenant le poly(isoprène-*co*-**1**) décrit dans le deuxième chapitre a été utilisé dans le but de préparer des ionogels. Le copolymère a été dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis ajouté au $[\text{C}_4\text{C}_{1}\text{im}][\text{PF}_6]$. Trois pourcentages massiques de liquide ionique ont été testés : 50, 70 et 90%*m*. Le CH_2Cl_2 a ensuite été évaporé à tempéra-

ture ambiante et pression atmosphérique. Dans les trois cas, un ionogel opaque a été obtenu. Avec 70 et 90%mol de $[\text{C}_4\text{C}_{1}\text{im}][\text{PF}_6]$, du liquide ionique reste en surface de l'ionogel. Le copolymère ne confine donc pas la totalité du $[\text{C}_4\text{C}_{1}\text{im}][\text{PF}_6]$. Cependant, avec 50%mol de $[\text{C}_4\text{C}_{1}\text{im}][\text{PF}_6]$, tout le liquide ionique est intégré dans l'ionogel.

La préparation d'ionogels par voie physique ayant été peu concluante, la voie chimique a ensuite été tentée en formant dans le liquide ionique des polymères réticulés à partir des bisnorbornènes.

3.3. Élaboration des ionogels chimiques

3.3.1. Influence du liquide ionique

3.3.1.1. ROMP de **6** et **7** dans le $[\text{C}_2\text{C}_{1}\text{im}][\text{BF}_4]$

Dans un premier temps, la capacité des différents liquides ioniques sélectionnés à former des ionogels a été testée avec les monomères **6** et **7**. Les mêmes conditions opératoires que décrites précédemment dans la section 3.2 pour les norbornènes **9** et **10** ont été employées. Cette fois, en revanche, des polymères réticulés sont formés en raison de la réactivité des deux cycles insaturés des bisnorbornènes. La gélification est donc effectuée par voie chimique (**Figure 49**).

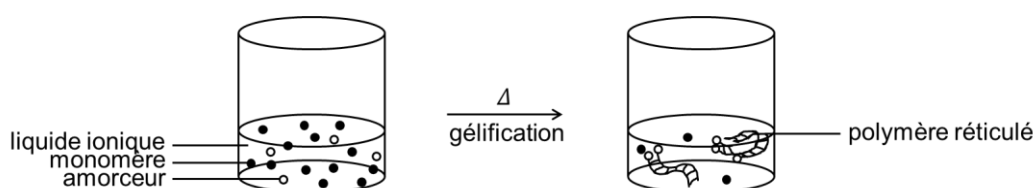


Figure 49. Gélification chimique du liquide ionique par formation d'un polymère réticulé.

Le $[\text{C}_2\text{C}_{1}\text{im}][\text{BF}_4]$ a été étudié en premier. Les monomères **6** et **7** n'étant pas solubles dans ce liquide ionique, deux cosolvants ont été testés (**Tableau 10**). De manière générale, un mélange contenant le monomère, 2,5%mol d'amorceur G2, le liquide ionique et un minimum de cosolvant a été placé à l'étuve à 40 °C pendant 24 h.

Tableau 10. Influence du cosolvant sur la ROMP de **6** et **7** dans le [C₂C₁im][BF₄]

Entrée	Monomère	Cosolvant	f_{Li}^a	Aspect final ^b
1	6	CH ₂ Cl ₂	0,7	hétérogène
2	7	CH ₂ Cl ₂	0,7	hétérogène
3	6	THF	0,7	hétérogène
4	6	THF	0,9	hétérogène

^a Fraction massique de liquide ionique par rapport à la quantité initiale de monomère. ^b Après 24 h à 40°C, avec 2,5%mol de G2.

Les monomères **6** et **7** sont solubles dans le CH₂Cl₂, cependant ce solvant n'est pas bien miscible avec le [C₂C₁im][BF₄]. Que ce soit avec le monomère **6** ou le **7**, la préparation d'un ionogel a tout de même été tentée avec 70%*m* de liquide ionique, mais sans succès (**Tableau 10**, entrées 1 et 2). L'apparition des signaux larges du poly**6** dans un cas et du poly**7** dans l'autre ont démontré la formation des polymères, mais le liquide ionique ne s'est pas suffisamment intégré à ces matrices pour former un ionogel : à la place, un mélange hétérogène a été obtenu.

Le THF a été choisi à son tour comme cosolvant, mais là encore la miscibilité avec le [C₂C₁im][BF₄] n'a pas été suffisamment bonne pour obtenir un ionogel (**Tableau 10**, entrées 3 et 4).

Des solvants miscibles avec le [C₂C₁im][BF₄], par exemple l'acétone, ont été envisagés. Cependant, parmi les solvants testés, aucun n'a permis de dissoudre les monomères **6** et **7**.

3.3.1.2. ROMP de **6** et **7** dans le [C₂C₁im][N(CN)₂], l'[allylC₁im][N(CN)₂] et le [C₄C₁im][PF₆]

Le [C₂C₁im][N(CN)₂] a alors été testé à la place du [C₂C₁im][BF₄]. Les monomères **6** et **7** ne sont pas non plus solubles dans ce liquide ionique ; cependant, cette fois, le liquide ionique est parfaitement miscible avec le CH₂Cl₂. La préparation de l'ionogel a été effectuée dans les conditions précédemment décrites. Néanmoins, pour un mélange contenant 70%*m* de liquide ionique, la gélification ne s'est produite ni avec **6** ni avec **7**, même après 24 h à 40 °C (**Tableau 11**, entrées 1 et 3). La spectroscopie RMN ¹H du mélange a permis

de mettre en évidence, dans les deux cas, la présence du monomère (notamment grâce au signal à 6,08 ppm attribué aux protons de la double liaison du groupe norbornène) et l'absence du polymère (**Figure 50**). La réaction n'a donc pas eu lieu.

Tableau 11. Essai de formation d'ionogels par ROMP de **6** et **7** dans une sélection de liquides ioniques

Entrée	Liquide ionique	Monomère	f_{Li}^a	Aspect final ^b
1	[C ₂ C ₁ im][N(CN) ₂]	6	0,7	liquide
2	[C ₂ C ₁ im][N(CN) ₂]	6	0,5	liquide
3	[C ₂ C ₁ im][N(CN) ₂]	7	0,7	liquide
4	[C ₂ C ₁ im][N(CN) ₂]	7	0,5	liquide
5	[allylC ₁ im][N(CN) ₂]	6	0,7	liquide
6	[allylC ₁ im][N(CN) ₂]	6	0,5	liquide
7	[allylC ₁ im][N(CN) ₂]	7	0,7	liquide
8	[allylC ₁ im][N(CN) ₂]	7	0,5	liquide
9	[C ₄ C ₁ im][PF ₆]	6	0,7	ionogel
10	[C ₄ C ₁ im][PF ₆]	7	0,7	ionogel

^a Fraction massique de liquide ionique par rapport à la quantité initiale de monomère. ^b Après 24 h à 40°C, avec 2,5%mol de G2.

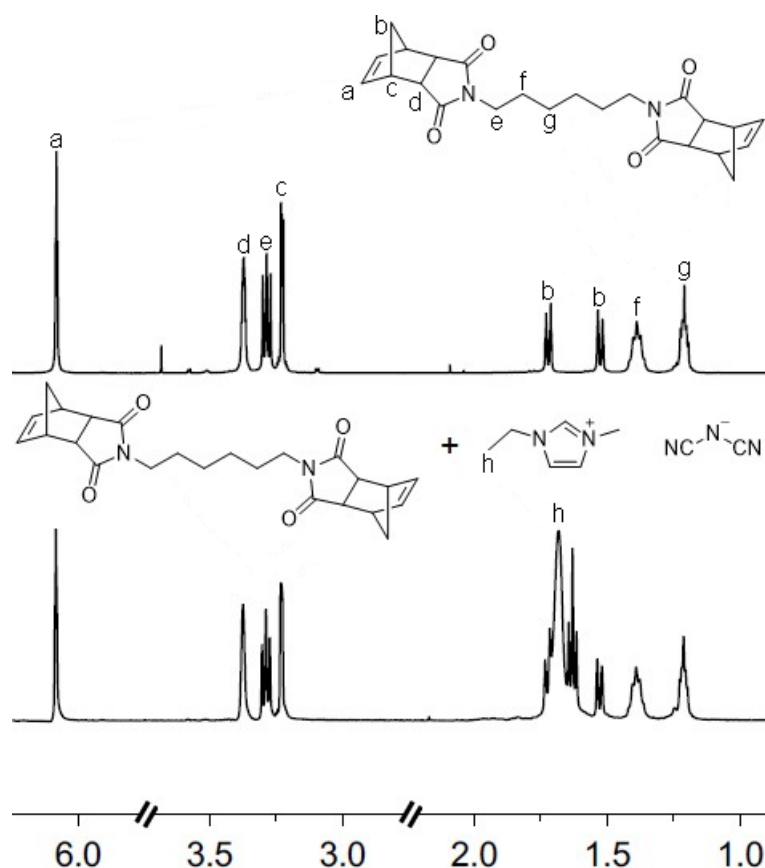


Figure 50. Signaux du monomère **6** sur le spectre du composé isolé (en haut) et celui du mélange (en bas) obtenu avec G2 et 70%*m* de [C₂C₁im][N(CN)₂] après 24 h à 40 °C (**Tableau 11**, entrée 1).

Afin de vérifier si le problème ne venait pas d'une trop grande proportion de liquide ionique, l'essai réalisé avec **6** et celui réalisé avec **7** ont été répétés, avec cette fois 50%*m* de liquide ionique au lieu de 70%*m* (**Tableau 11**, entrées 2 et 4). Le résultat a été le même. Il est d'ailleurs été montré que les *N*-hétérocycles aromatiques pouvaient interférer avec les catalyseurs de Grubbs dans les réactions de métathèse des alcènes²⁰¹. Il est possible, avec le [C₂C₁im][N(CN)₂], que la désactivation de l'amorceur provoquée par le cation imidazolium soit prépondérante au point d'empêcher la polymérisation.

L'[allylC₁im][N(CN)₂], composé du même anion mais d'un cation différent, a donc été utilisé. Une fois encore, les monomères **6** et **7** ont été mélangés en présence de 2,5%*mol* de G2 dans 70 et 90% de liquide ionique (**Tableau 11**, entrées 5 à 8). La spectroscopie RMN a montré que la réaction de polymérisation n'a pas eu lieu. Ces quatre essais n'ont pas non plus abouti à la formation d'ionogels. Comme avec le [C₂C₁im][N(CN)₂],

²⁰¹ Lafaye, K., Bosset, C., Nicolas, L., Guérinot, A., & Cossy, J. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, 2223-2241.

le cation peut être à l'origine d'une désactivation de l'amorceur, auquel cas la polymérisation et, de ce fait, la gélification ne peuvent pas avoir lieu.

Enfin, **6** et **7** ont été polymérisés dans le $[C_4C_{1im}][PF_6]$ en utilisant le CH_2Cl_2 en tant que cosolvant (**Tableau 11**, entrées 9 et 10). Deux ionogels rouges translucides, souples mais suffisamment solides pour être manipulés, ont été obtenus. Le cation du $[C_4C_{1im}][PF_6]$ étant un imidazolium de même que ceux du $[allylC_{1im}][N(CN)_2]$ et du $[C_2C_{1im}][N(CN)_2]$, il semble que dans les cas précédents l'anion, plus que le cation, ait été la cause de l'absence de gélification.

Compte tenu de ces résultats, il a été décidé, pour la suite de l'étude, d'étendre l'utilisation du $[C_4C_{1im}][PF_6]$ à la préparation d'ionogels avec les autres bisnorbornènes précédemment synthétisés.

3.3.2. Influence du monomère

Les bisnorbornènes ont été polymérisés dans le $[C_4C_{1im}][PF_6]$ en conservant les conditions précédentes, avec le CH_2Cl_2 comme cosolvant, en faisant varier, par rapport à la quantité initiale de monomère, les proportions de liquide ionique d'une part et d'amorceur G2 d'autre part (**Tableau 12**). Le pilulier contenant le mélange réactionnel a été placé à l'étuve à 40 °C et laissé pendant 2 h. Si au bout de ces deux heures la gélification n'a pas eu lieu, le pilulier a été laissé 24 h au total à l'étuve.

Tableau 12. Optimisation de la formation d'ionogels avec le $[C_4C_{1im}][PF_6]$

Entrée	Monomère	Amorceur (%mol) ^a	f_{LI}^b	Aspect final ^c
1	4	5	70	hétérogène
2	4	5	90	hétérogène
3	5	5	70	ionogel
4	5	2,5	70	liquide
5	6	2,5	70	ionogel
6	6	2,5	80	ionogel
7	6	5	90	ionogel

8	6^d	5	90	liquide
9	6	2,5	90	ionogel
10	6	1	90	liquide
11	6	2,5	92	ionogel ^e
12	7	2,5	70	ionogel
13	7	2,5	80	ionogel
14	7	2,5	90	ionogel
15	7	1	90	liquide
16	11	5	70	solide cassant
17	11	5	80	solide cassant

^a Par rapport au monomère. ^b Fraction massique de [C₄C₁im][PF₆] par rapport à la quantité initiale de monomère. ^c Après 2 h de réaction à 40 °C (sauf exception) si la gélification a eu lieu ; après 24 h autrement. ^d À température ambiante. ^e L'ionogel contenant 92%*m* de liquide ionique est particulièrement fragile.

Un premier ionogel, contenant 70%*m* de [C₄C₁im][PF₆], a été préparé par polymérisation du monomère **4** (**Tableau 12**, entrée 1). Dans ces conditions, un ionogel hétérogène et particulièrement fragile, contenant des inclusions de **4**, a été obtenu. Or la mesure d'impédance, qui mène à la conductivité, nécessite, d'une part, que les deux faces de l'échantillon soient bien planes et, d'autre part, qu'il soit suffisamment solide pour être pressé afin de garantir un contact homogène avec les électrodes. De ce fait, la conductivité de l'ionogel ne pourra pas être mesurée convenablement. L'augmentation à 90%*m* de la proportion de liquide ionique n'a pas amélioré l'aspect et la solidité de l'ionogel (**Tableau 12**, entrée 2).

Le bisnorbornène **5**, qui possède un groupe séparateur de 12 atomes de carbone, a ensuite été utilisé pour préparer des ionogels avec 70%*m* de liquide ionique. Dans un premier temps, 2,5%*mol* de G2 ont été ajoutés (**Tableau 12**, entrée 4). Après 24 h de réaction, la gélification n'a pas eu lieu. La spectroscopie RMN a montré la présence du monomère (notamment grâce au signal à 6,08 ppm attribué aux protons de la double liaison du groupe norbornène) dans le liquide ionique. En augmentant la quantité d'amorceur à 5%*mol*, un ionogel homogène s'est formé, toujours avec 70%*m* de [C₄C₁im][PF₆] (**Tableau 12**, entrée 3).

Le groupe séparateur du bisnorbornène **6** possède 6 atomes de carbone, alors que celui du bisnorbornène **7** contient trois fonctions éther. La ROMP des bisnorbornènes **6**

(**Figure 51**) et **7** (**Figure 52**) avec 2,5%mol de G2 a conduit à l'obtention d'ionogels contenant 70%_m de liquide ionique (**Tableau 12**, entrées 5 et 12). Ces monomères sont plus adaptés que le **5** à la formation d'ionogels avec le $[C_4C_{1im}][PF_6]$. Compte tenu de ce résultat, la proportion de liquide ionique a été élevée à 90%_m (**Tableau 12**, entrées 9 et 14). Deux nouveaux ionogels ont ainsi été obtenus. Un ionogel contenant 92%_m de $[C_4C_{1im}][PF_6]$ a été formé par la polymérisation de **6**, mais sa fragilité limite son utilisation (**Tableau 12**, entrée 11).

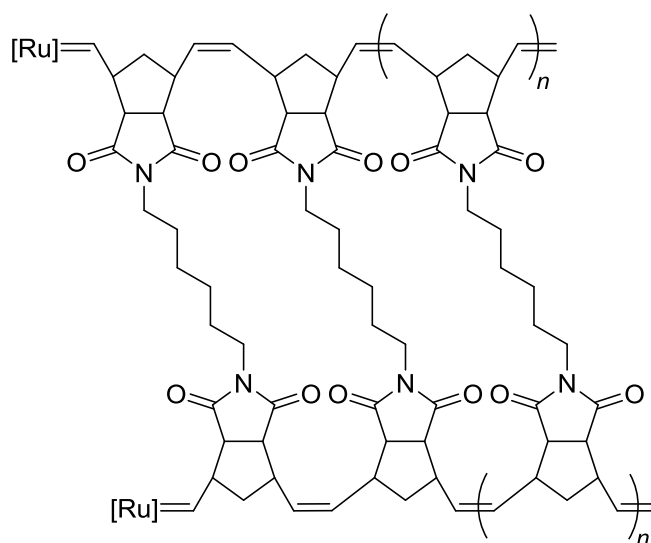


Figure 51. Structure du poly**6**.

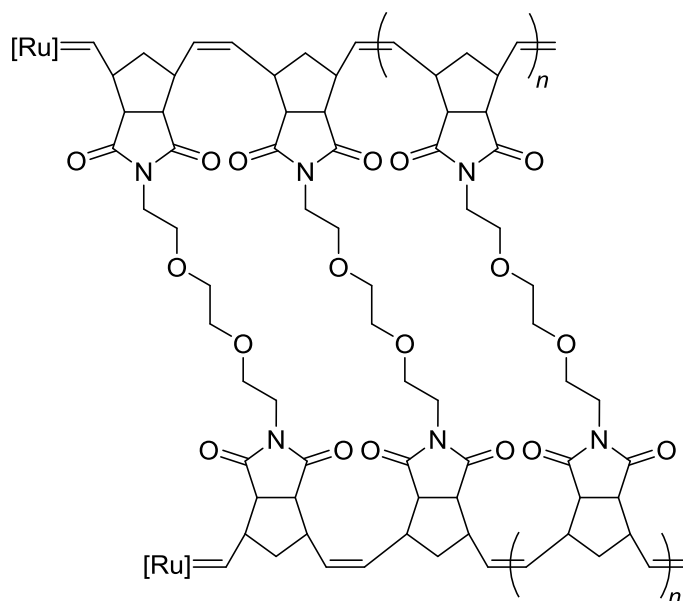


Figure 52. Structure du poly**7**.

Les monomères **6** et **7** ayant montré leur capacité à former des ionogels par polymérisation dans le $[C_4C_{1im}][PF_6]$, les proportions d'amorceur et de liquide ionique ont été modifiées dans le but d'optimiser le procédé. Dans ce contexte, il est avantageux d'élaborer des ionogels contenant une proportion maximale de liquide ionique et une proportion minimale d'amorceur.

D'abord, la ROMP de **6** dans un mélange contenant 90%*m* de liquide ionique (au lieu de 70%*m* auparavant) et 5%*mol* de G2 a été effectuée à température ambiante. Après 24 h, la gélification n'a pas eu lieu (**Tableau 12**, entrée 8). Une conversion de 14% du monomère **6** a été déterminée par RMN 1H . Cette faible conversion est donc responsable de l'absence de gélification. Le chauffage du mélange réactionnel est donc nécessaire à la conversion du monomère en polymère. Ce résultat est cohérent avec la conclusion tirée de la ROMP des monomères **8** à **10** dans le CH_2Cl_2 , selon laquelle hausser la température de la réaction à 40 °C contribue à augmenter significativement sa vitesse et le taux de conversion du monomère.

Ensuite, la proportion d'amorceur a été abaissée à 1%*mol* lors de la polymérisation de **6** et **7** dans le $[C_4C_{1im}][PF_6]$ à 40 °C (**Tableau 12**, entrées 10 et 15). Dans les deux cas, la gélification ne s'est pas produite après 24 h. Le taux de conversion des monomères atteint avec 1% d'amorceur n'est pas suffisant pour immobiliser le liquide ionique.

À proportions de $[C_4C_{1im}][PF_6]$ égales, les ionogels issus de la ROMP de **6** et de celle de **7** étant identiques d'aspect et semblables au toucher, les conductivités des deux ionogels composés de 90% de liquide ionique (donc les plus conducteurs) et de 2,5% d'amorceur (**Tableau 12**, entrées 9 et 14) seront comparées. Entre le **6** et le **7**, le monomère le plus approprié à l'élaboration d'ionogels servant d'électrolytes solides sera ainsi déterminé.

Enfin, le norbornène **11** a été polymérisé (**Figure 53**) dans le $[C_4C_{1im}][PF_6]$ avec 5% de G2. Un premier ionogel a été préparé avec 70%*m* de liquide ionique. À cause de sa fragilité, il n'a pas été possible de l'extraire du pilulier sans le casser. Il n'était donc pas adapté à être utilisé comme électrolyte solide et sa conductivité n'a pas pu être mesurée. Un second ionogel a été élaboré, cette fois avec 80% de liquide ionique. Le résultat a été identique. Le bisnorbornène **11**, contrairement aux précédents qui étaient issus de la réaction de **B** avec une diamine, a été synthétisé à partir de l'alcool **A** et du diisocyanate d'hexyle. Sa structure diffère donc davantage de celles des autres. Les fonctions uréthanes

sont connues pour former des liaisons hydrogène entre elles. Il est donc probable, en raison de la proximité de ces fonctions due à leur présence sur chaque unité de répétition du polymère formé dans le liquide ionique, que les unités de répétition constituent un empilement rigide. On pourrait donc s'attendre à une amélioration des propriétés mécaniques, mais l'inverse a été constaté.

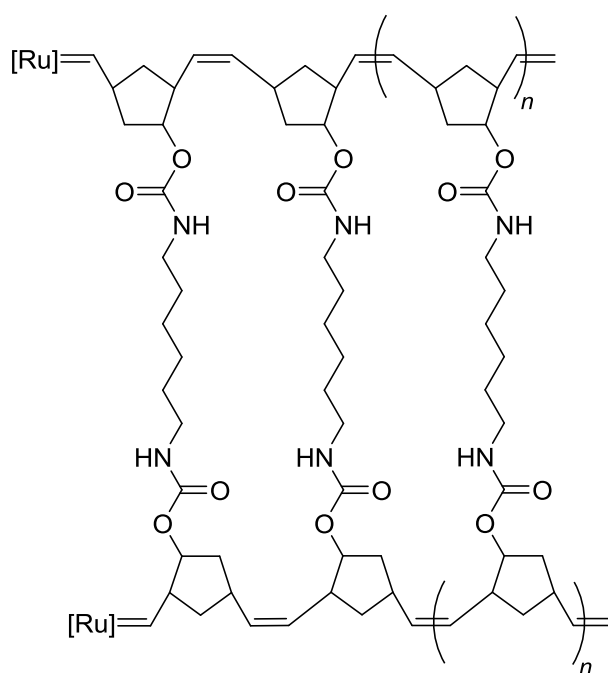


Figure 53. Structure du poly11.

En conclusion, les monomères **6** et **7** ont permis de former, en polymérisant en 2 h avec 2,5%mol de G2, des ionogels intégrant jusqu'à plus de 90% de $[C_4C_1im][PF_6]$. La stabilité thermique et la conductivité de ces ionogels a donc été étudiée par la suite.

3.4. Étude de la stabilité thermique et de la conductivité des ionogels

Les électrolytes étant généralement intégrés à des dispositifs électroniques fonctionnant au-dessous de 100 °C, l'analyse thermogravimétrique sert ici à vérifier si les ionogels préparés par ROMP d'un bisnorbornène dans le $[C_4C_{1im}][PF_6]$ sont adaptés, du point de vue de la stabilité thermique, à être employés en tant que tels.

Les ionogels dont la matrice est constituée de poly6 ont été choisis pour analyser l'impact de la proportion de $[C_4C_{1im}][PF_6]$ sur leur dégradation thermique. L'évolution de la masse en fonction de la température a été mesurée par TGA sur trois échantillons, contenant 70, 80 et 90%*m* de liquide ionique (**Figure 54**). Dans les trois cas, une brusque diminution de la masse de l'échantillon est observable à partir de 400 °C. Cela signifie que, indépendamment de la proportion de liquide ionique dans le gel, la dégradation intervient à cette température. La masse de l'échantillon passe alors d'environ 90% à moins de 10% de sa masse initiale. De plus, plus l'ionogel contient de liquide ionique, plus sa diminution massique est importante. La diminution de la masse de l'échantillon initiée autour de 400 °C correspond à la décomposition du liquide ionique²⁰².

²⁰² Cao, Y., & Mu, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 8651-8664.

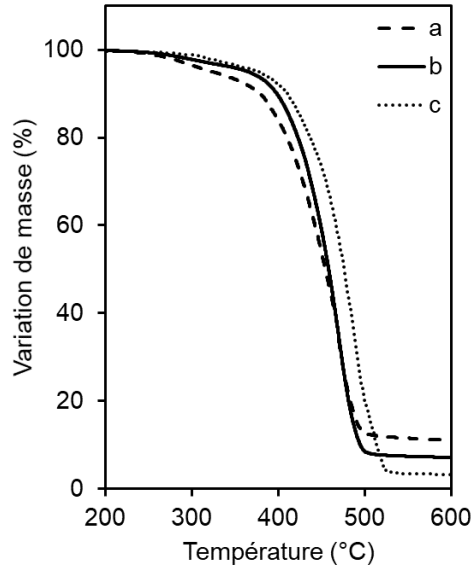


Figure 54. TGA des ionogels à base de poly6 contenant (a) 70%*m*, (b) 80%*m* et (c) 90%*m* de $[C_4C_{11}im][PF_6]$.

Afin de déterminer la conductivité des ionogels, l'impédance de ces derniers a ensuite été mesurée. La technique utilisée pour la mesure de l'impédance consiste à appliquer un signal sinusoïdal en tension de la forme :

$$\Delta E(\omega) = E_0 + E \sin(\omega t)$$

où $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence. Le signal de sortie, obtenu en courant, est de la forme :

$$\Delta I(\omega) = I_0 + I \sin(\omega t + \varphi)$$

où φ est le déphasage. L'impédance électrochimique correspond au rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

Elle peut donc être exprimée sous la forme complexe :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \cos \varphi + j(|Z(\omega)| \sin \varphi) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$$

En pratique, l'impédance des échantillons a été mesurée, au moyen d'un analyseur d'impédance, à 25, 40, 60, 80 et 100 °C. En balayant une plage de fréquences pour une température donnée, la fonction :

$$-Z'' = f(Z')$$

a été représentée. Cette représentation constitue un diagramme de Nyquist, ou diagramme d'impédance électrochimique. Elle permet de déterminer la résistance R (Ω) du matériau étudié, qui correspond à la valeur de Z' telle que $Z'' = 0$.

Un diagramme de Nyquist a été représenté pour chacune des 5 températures et, de ce fait, 5 résistances ont été obtenues par échantillon. Ensuite, les conductivités correspondantes ont été calculées par la relation :

$$\sigma = \frac{e}{R \cdot S}$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon et S sa surface. À chaque température, pour chaque échantillon, une conductivité a donc été associée.

En plus de la conductivité, une autre donnée importante, l'énergie d'activation (E_a), peut être déduite de ces mesures. Celle-ci correspond ici à l'énergie qu'il faut apporter pour déplacer un ion dans l'ionogel. La conductivité suit la loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$$

où σ_0 (S) est le terme pré-exponentiel, E_a (eV) est l'énergie d'activation, k_B (eV · K⁻¹) la constante de Boltzmann et T (K) la température. Par conséquent :

$$\ln(\sigma T) = \frac{-E_a}{k_B T} + \ln(\sigma_0)$$

En représentant $\ln(\sigma T) = f(1000/T)$ aux 5 températures auxquelles les mesures ont été effectuées, une droite d'équation $y = ax + b$ est obtenue. L'énergie d'activation est alors donnée par la relation :

$$E_a = -1000ak_B$$

À partir de ces éléments théoriques, les ionogels ont pu être analysés. Les mesures présentées ici ainsi que leur interprétation ont été effectuées par Audric Neveu, doctorant du Dr Valérie Pralong au CRISMAT.

Pour commencer, l'impédance à 25 °C de l'ionogel physique obtenu avec 50%*m* de poly(isoprène-*co*-1) et 50%*m* de [C₄C₁im][PF₆] a été mesurée. À partir de la valeur de l'impédance, une conductivité de $6 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25 °C a été calculée. Cette conductivité n'est pas suffisante pour que l'ionogel puisse être utilisé en tant qu'électrolyte. Par conséquent, les mesures d'impédances aux températures supérieures n'ont pas été effectuées et l'énergie d'activation n'a pas été calculée.

Parmi les ionogels préparés par voie chimique, quatre ont été sélectionnés pour étudier leur conductivité ionique en fonction de la température ainsi que leur énergie d'activation. Pour être considérés comme de bons électrolytes, les quatre ionogels étudiés doivent avoir une conductivité presque aussi haute que celle du [C₄C₁im][PF₆] et une énergie d'activation presque aussi basse. La conductivité du [C₄C₁im][PF₆] est d' $1,4 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ¹⁹⁹,

son énergie d'activation a été mesurée 0,7 eV²⁰³, bien que des valeurs supérieures aient été obtenues par ailleurs²⁰².

Deux des ionogels à base de poly6, l'un contenant 70%_m de [C₄C₁im][PF₆], l'autre 90% (**Tableau 12**, entrées 5 et 9 respectivement) et deux des ionogels à base de poly7, là encore l'un contenant 70%_m de [C₄C₁im][PF₆], l'autre 90% (**Tableau 12**, entrées 12 et 14 respectivement), ont été analysés. Ainsi, il a été possible de comparer, d'une part, les conductivités des ionogels issus du poly6 et du poly7 pour une même proportion de liquide ionique, et d'autre part les conductivités des ionogels issus d'un même polymère, mais contenant une proportion différente de liquide ionique.

Pour chacun de ces quatre ionogels, $\ln(\sigma T) = f(1000/T)$ a été représenté (**Figure 55** pour les échantillons contenant 70%_m de liquide ionique, **Figure 56** pour ceux en contenant 90%). Une droite d'équation $y = ax + b$ a été obtenue par régression linéaire. Le coefficient a de cette équation a permis de calculer l'énergie d'activation.

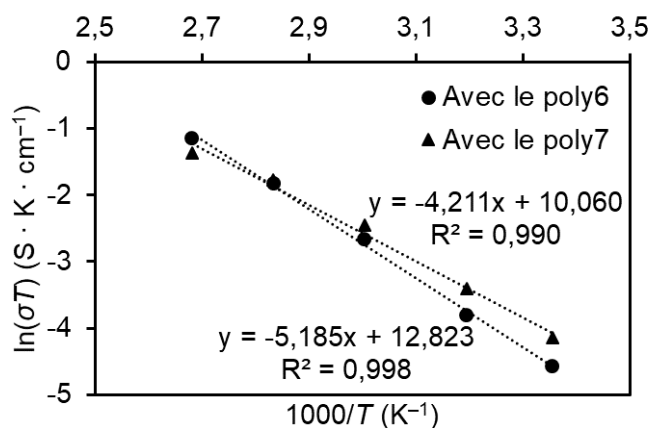


Figure 55. Évolution de la conductivité des ionogels contenant 70%_m de [C₄C₁im][PF₆] et 30%_m de poly6 ou de poly7 en fonction de la température.

²⁰³ Zaitsau, D. H., Paulechka, Y. U., & Kabo, G. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 11602-11604.

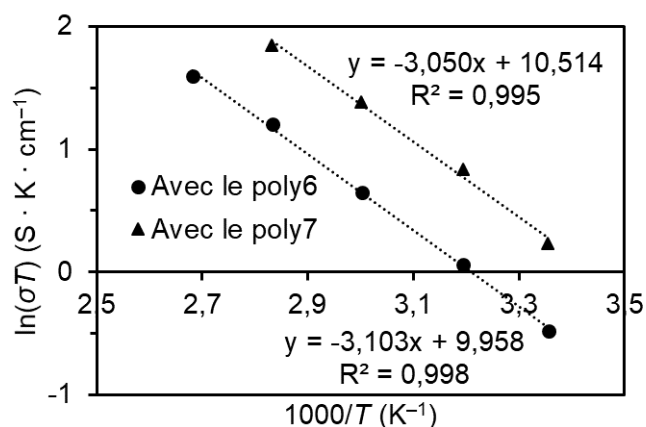


Figure 56. Évolution de la conductivité des ionogels contenant 90%*m* de [C₄C₁im][PF₆] et 10%*m* de poly6 ou de poly7 en fonction de la température.

Les conductivités et les énergies d'activation des ionogels étudiés ont ensuite été comparées (**Tableau 13**). La conductivité à 25 °C des ionogels constitués de 70%*m* de liquide ionique est de l'ordre de 10⁻² mS · cm⁻¹ (**Tableau 13**, entrées 1 et 2), alors qu'elle est de l'ordre d'1 mS · cm⁻¹ pour ceux qui en comptent 90%*m* (**Tableau 13**, entrées 3 et 4). Il ressort de ces mesures une nette différence entre les premiers et les seconds. La proportion de liquide ionique est donc un facteur déterminant de la conductivité de l'ionogel.

Tableau 13. Conductivités ioniques à 25°C et énergies d'activation des ionogels étudiés

Entrée	f_{LI}	Monomère	σ à 25 °C (mS · cm ⁻¹)	E_a (eV)
1	0,7	6	$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,45
2	0,7	7	$5,3 \cdot 10^{-2}$	0,36
3	0,9	6	2,1	0,27
4	0,9	7	4,3	0,26

En outre, à proportion de liquide ionique égale, les ionogels à matrice de poly7 (**Tableau 13**, entrées 2 et 4) sont plus conducteurs que ceux à matrice de poly6 (**Tableau 13**, entrées 1 et 3). Une hypothèse est que cette amélioration de la conductivité provient de la structure de la chaîne centrale du bisnorbornène **6** qui, du fait des fonctions éther qu'elle comporte, facilite le déplacement des cations dans l'ionogel.

Par ailleurs, les énergies d'activation sont de 0,45 et 0,36 eV pour les ionogels constitués de 90%*m* de liquide ionique et de 0,27 et 0,26 eV pour ceux qui en contiennent 70%*m*. Concernant ces derniers, une énergie d'activation supérieure de 0,1 eV a été calculée pour celui issu de la ROMP de **6** (**Tableau 13**, entrée 1) par rapport à celui issu de la ROMP de **7** (**Tableau 13**, entrée 2).

Compte tenu de ces résultats, il s'avère que l'ionogel composé de 90%*m* de [C₄C₁im][PF₆] et de 10%*m* de poly**7** est le plus adapté au rôle d'électrolyte. Sa conductivité, calculée à partir de la mesure de son impédance, est de 4,3 mS · cm⁻¹; son énergie d'activation est de 0,26 eV. Il faut cependant nuancer ces résultats qui sont, de façon surprenante, meilleurs que ceux du [C₄C₁im][PF₆] seul. Selon les appareillages et les méthodes, les mesures obtenues peuvent être nettement différentes. Par exemple, pour le [C₄C₁im][PF₆], des énergies d'activations de 137,8, 213 et 68 kJ · mol⁻¹ (soit 1,43, 2,22 et 0,71 eV respectivement) ont été calculées²⁰². Les mesures d'impédance réalisées sur les ionogels issus de la ROMP des bisnorbornènes **6** et **7** permet tout de même d'être assuré qu'avec 90%*m* de liquide ionique, ces ionogels ont une conductivité ionique et une énergie d'activation de mêmes ordres que celles du liquide ionique seul. De plus, les meilleurs résultats des ionogels à matrice de poly**7** sont attribués à l'effet des trois fonctions éther de chaque unité de répétition qui facilitent la mobilité des cations dans le gel.

4. Conclusion et perspectives

4.1. Conclusion

Ce travail a été effectué en collaboration avec le Dr Valérie Pralong du laboratoire CRISMAT. Les mesures de conductivité et leur interprétation ont été réalisées par Audric Neveu, doctorant dans son équipe.

Dans ce chapitre, un procédé de synthèse d'ionogels par immobilisation d'un liquide ionique, le $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$, dans une matrice polymère.

Les polymères utilisés ont été préparés par ROMP de norbornènes porteurs de groupes phényle (**8**), alkyle (**9**), éther (**10**) ou uréthane (**1**), ou de bisnorbornènes porteurs d'un cycle aromatique central (**4**), d'une chaîne apolaire (**5**, **6**), de fonctions éther (**7**) ou uréthane (**1**). Les nouveaux monomères et homopolymères linéaires ont été obtenus avec de bons rendements.

Deux voies de préparation d'ionogels ont été étudiées, d'une part une voie physique résultant de l'immobilisation du liquide ionique dans un réseau généré par interactions physiques des chaînes polymères, d'autre part une voie chimique où l'immobilisation du liquide ionique est obtenue par la réticulation des chaînes polymères.

La préparation d'ionogels physiques par ROMP des dérivés du norbornène préalablement synthétisés n'a pu permettre la formation d'ionogels par auto-organisation des chaînes polymères dans ce milieu. En revanche, l'utilisation de poly(isoprène-co-**1**) comme matrice, dont la synthèse est décrite dans le chapitre 2, a permis la formation d'un ionogel constitué de 50%*m* de $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$.

Quant aux ionogels chimiques, ils ont pu être obtenus en une étape par ROMP des bisnorbornènes **6** et **7** directement dans le liquide ionique. Des ionogels contenant jusqu'à 92%*m* de $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$ ont été préparés.

La conductivité des ionogels formés a été évaluée à différentes températures à partir de la mesure de leur impédance. Concernant l'ionogel physique à base de 50%*m* de poly(isoprène-co-**1**), une faible conductivité à 25 °C, principalement liée à la faible teneur en liquide ionique, a été déterminée. Les ionogels préparés par voie chimique avec 90%*m* de $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$ ont des conductivités proches de celle du liquide ionique seul. En particulier, l'ionogel élaboré à partir de 90%*m* de $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$ et du poly**7** porteur de fonctions éther atteint une conductivité de $4,3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25 °C.

4.2. Perspectives

4.2.1. Ajustement de la densité de réticulation

Jusqu'à présent, à chaque fois, un bisnorbornène a été polymérisé seul dans un liquide ionique afin de former un ionogel. C'est donc l'homopolymérisation d'un agent réticulant qui a été à l'origine de la formation d'un réseau tridimensionnel (**Schéma 29c**). Dans ce type de polymérisation, chaque unité de répétition constituant un pont entre deux chaînes, la densité de réticulation est maximale. Le maillage formé par le polymère est resserré au point de pouvoir immobiliser une masse de liquide ionique qui lui est 9 fois supérieure. La densité de réticulation, en plus d'influer sur la capacité à immobiliser le liquide ionique, affecte les propriétés mécaniques de l'ionogel : la mobilité des chaînes est largement amoindrie par le fait qu'elles soient liées les unes aux autres par de nombreux liens chimiques. Afin de déterminer l'influence de la densité de réticulation sur un ionogel, un comonomère (le norbornène et l'un de ses dérivés) non réticulant peut être employé comme séparateur entre les ponts intermoléculaires (**Schéma 29a**).

Deux choix sont alors possibles. L'un consiste à utiliser un comonomère « neutre », structurellement proche de l'agent réticulant, dans le seul but de modifier la densité de réticulation. Par exemple, le norbornène non modifié peut être polymérisé avec les dérivés **6** ou **7** (**Figure 57**) dont la capacité à faire gélifier le $[C_4C_{1im}][PF_6]$ a été démontrée. Afin que le mononorbornène ait le moins d'influence possible en dehors de la modification de la densité du réseau, il s'avèrerait encore plus judicieux de choisir un dérivé portant le même type de substituant que celui de l'agent réticulant (**9** avec **6**, **10** avec **7**...). En particulier, il serait pertinent d'étudier la copolymérisation des norbornènes **1** et **11** (**Figure 58**) dans le $[C_4C_{1im}][PF_6]$. La ROMP du norbornène **11** ayant entraîné la formation d'ionogels trop fragiles pour être exploités, l'usage du comonomère **1** comme séparateur entre les nœuds de réticulation pourrait, en augmentant la mobilité des chaînes, produire des ionogels plus souples.

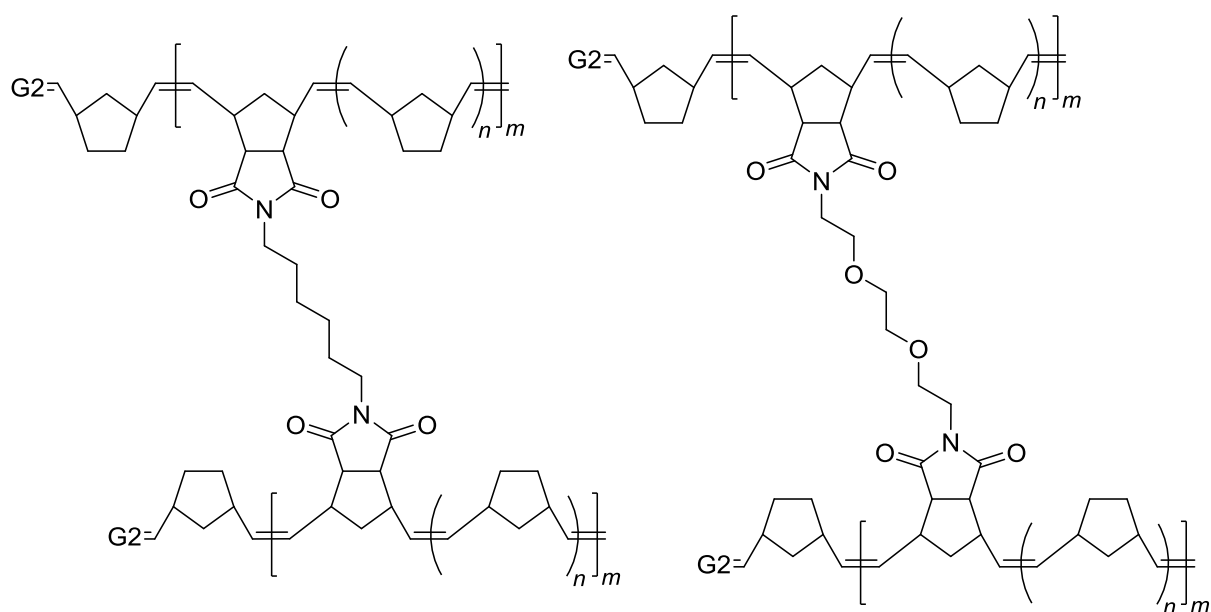


Figure 57. Polymères formés par la ROMP du norbornène avec (à gauche) le dérivé **6** et (à droite) le dérivé **7**.

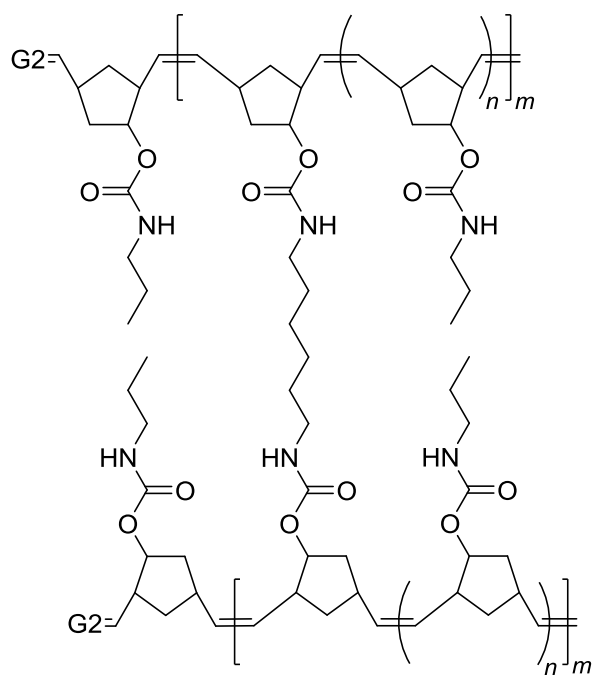


Figure 58. Polymère formé par la ROMP du mononorbornène **1** et du bisnorbornène **11**.

L'autre choix revient à employer un mononorbornène dont la structure chimique est opposée à celle de l'agent réticulant. Ainsi, en ajustant les proportions entre les deux comonomères, il serait possible de régler non seulement la densité de réticulation, mais aussi certaines propriétés du copolymère formé, telles que la balance hydrophile ou la polarité. Cette méthode serait alors un moyen d'ajuster l'affinité entre le réseau polymère

et le liquide ionique et, de ce fait, d'augmenter davantage la proportion de liquide ionique dans l'ionogel.

Ces possibilités, qui permettrait de modifier à la fois la conductivité et les propriétés mécaniques des ionogels, n'ont pas été suffisamment développées pour y apporter des conclusions claires. Elles représentent néanmoins une importante perspective à la préparation d'ionogels par ROMP de dérivés du norbornène.

4.2.2. Utilisation d'un amorceur sans métal

Enfin, le problème du ruthénium a déjà été évoqué. La ROMP des bisnorbornènes dans le $[\text{C}_4\text{C}_{11}\text{im}][\text{PF}_6]$, responsable de la formation des ionogels, est amorcée par un complexe de ruthénium. Or ce métal est cher, peu abondant et loin d'être idéal en ce qui concerne le recyclage des ionogels, même si la quantité d'amorceur est infime par rapport à celle de liquide ionique. Pour donner une idée des proportions dans un ionogel contenant 90%*m* de liquide ionique et 2,5%*mol* d'amorceur par rapport à la quantité initiale de **6** ou **7**, 4 mg de G2 permettent de former un gel avec 80 à 90 mg de monomère et 700 à 800 mg de liquide ionique. Mais l'inconvénient principal est que le complexe du ruthénium soit piégé par la gélification et qu'il soit impossible de l'en retirer ensuite sans altérer la structure de l'ionogel. Il serait donc intéressant de trouver une alternative aux complexes de ruthénium (et même de tungstène et de molybdène) pour l'élaboration d'ionogels par ROMP dans un liquide ionique.

Depuis quelques années, le groupe de Boydston développe la ROMP du norbornène et de plusieurs de ses dérivés au moyen d'un éther d'énol et d'un sel de pyrylium (**Figure 59**)^{204, 205, 206}. Le sel de pyrylium sert de médiateur rédox : une fois passé à l'état excité sous l'effet d'une source lumineuse ($450 < \lambda < 480 \text{ nm}$), il capte un électron appartenant à l'éther d'énol qui forme un radical cation. Le radical cation amorce la polymérisation en formant un complexe [2+2] avec le monomère cycloalcène. Le cycle s'ouvre et la propagation s'ensuit. Le radical cation présent en bout de chaîne forme un couple redox avec le pyrylium réduit. La polymérisation se termine donc par la réduction du bout de chaîne

²⁰⁴ Ogawa, K. A., Goetz, A. E., & Boydston, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 1400-1403.

²⁰⁵ Goetz, A. E., & Boydston, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 7572-7575.

²⁰⁶ Goetz, A. E., Pascual, L. M., Dunford, D. G., Ogawa, K. A., Knorr Jr, D. B., & Boydston, A. J. *ACS Macro Lett.* **2016**, 579-582.

(Schéma 44). Cependant, tant qu'il reste du monomère, la polymérisation peut être amorcée de nouveau par une exposition à la lumière.

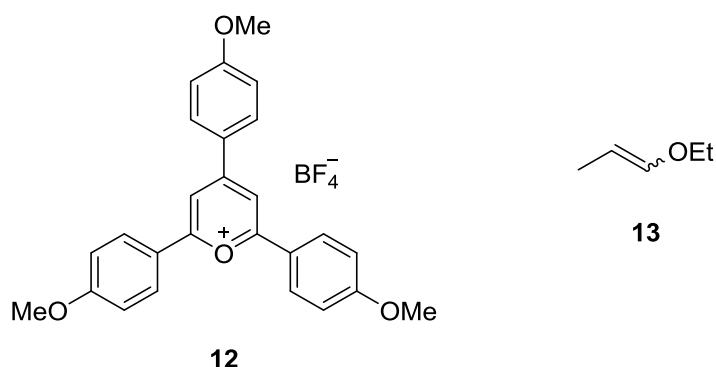


Figure 59. Sel de pyrylium 12 et éther d'énol 13.

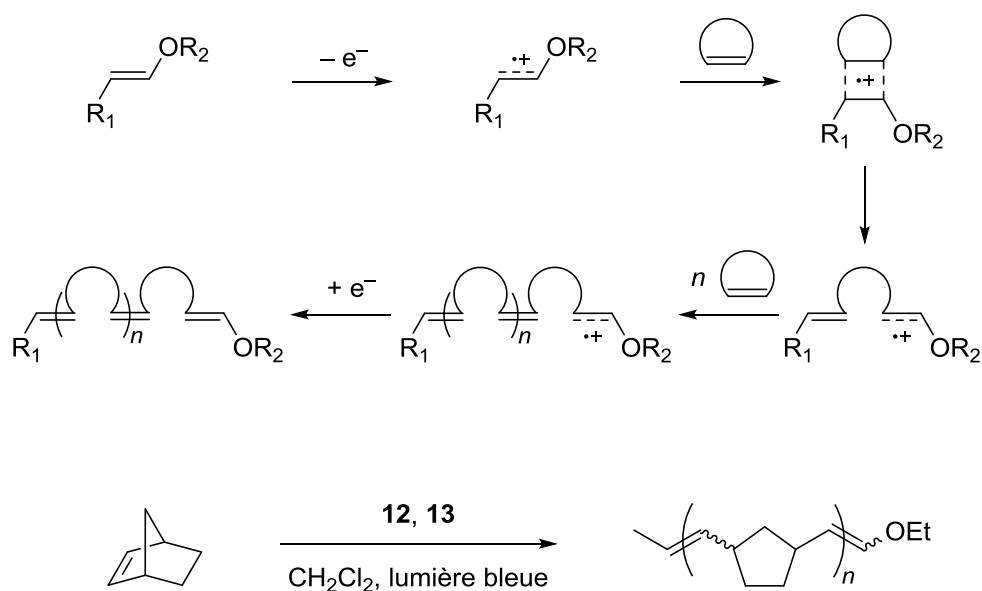


Schéma 44. (En haut) mécanisme de la ROMP sans métal et (en bas) polymérisation du norbornène.

Pour l'heure, cette alternative à la ROMP traditionnelle présente néanmoins des limites. Bien que la ROMP sans métal du norbornène engendre des conversions allant jusqu'à 95%, cette polymérisation appliquée à des monomères plus complexes pose des difficultés. Par exemple, la ROMP de l'*endo*-dicyclopentadiène avec le sel de pyrylium et l'éther d'énol a été étudiée dans le but de former un réseau réticulé par ouverture des deux cycles insaturés du monomère. Cette méthode aurait pu permettre d'immobiliser du liquide ionique pour former un ionogel sans métal. Cependant, lors de la ROMP sans métal, il a été démontré que seule la partie norbornène de l'*endo*-dicyclopentadiène s'ouvrait, et

non la partie cyclopentène, contrairement à la ROMP effectuée avec les amorceurs de Grubbs. Un polymère linéaire a donc été obtenu. Par ailleurs, la ROMP sans métal du 5-norbornène-2-méthanol n'a pas fonctionné. L'hydroxyle de ce dérivé a alors été protégé par différents groupes (Me, Boc, Piv, TES et TBS). Seul le 5-norbornène-2-méthanol protégé par un Boc a polymérisé dans les conditions précédemment mises au point. Une conversion de 50% a été observée, pour un rendement isolé par précipitation de 20%. La ROMP amorcée par un éther d'énol avec un sel de pyrylium dans le rôle de médiateur rédox est donc une alternative prometteuse à la ROMP traditionnelle, mais qui est pour l'instant limitée à quelques monomères. Appliquée à la polymérisation de bisnorbornènes dans des liquides ioniques pour former des ionogels, elle permettrait d'éviter l'inconvénient du métal qui reste piégé dans le gel.

Conclusion générale

Les travaux décrits dans cette thèse ont été consacrés à la synthèse de copolymères de type poly(isoprène-*co*-norbornène) et d'homopolymères de type polynorbornène en utilisant la réaction de métathèse. Ces polymères ont ensuite été exploités pour la préparation d'ionogels.

La synthèse des homopolymères est basée sur la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse de différents dérivés du norbornène. Quant aux copolymères, ils sont obtenus en couplant cette réaction de polymérisation et la métathèse croisée à partir du polyisoprène et de dérivés du norbornène.

Dans un premier temps, le procédé de synthèse des copolymères a été étudié et optimisé à partir du polyisoprène synthétique et de dérivés du norbornène, puis il a été étendu au caoutchouc naturel et à des déchets de pneumatiques de camion cryobroyés.

Après la synthèse de dérivés du norbornène porteurs d'une fonction uréthane, l'étude de leur polymérisation a été effectuée afin d'évaluer l'influence du solvant, de la température, de la proportion de catalyseur et de la concentration en monomère sur l'efficacité et le contrôle de la polymérisation. Puis la synthèse de poly(isoprène-*co*-norbornène) a été étudiée et optimisée. Deux méthodes de synthèse ont alors été proposées. La première consiste à obtenir le copolymère de façon séquencée en synthétisant, à partir du polyisoprène, un intermédiaire porteur de l'amorceur, puis en ajoutant le dérivé du norbornène pour effectuer la métathèse croisée et la polymérisation par ouverture de cycle. La seconde consiste à effectuer simultanément la métathèse croisée et la polymérisation, sans formation préalable d'un intermédiaire. Les conditions de récupération des copolymères par précipitation ont été optimisées. Selon les contre-solvants choisis, le polynorbornène ou le poly(isoprène-*co*-norbornène) ont été récupérés. La seconde méthode de synthèse a permis d'obtenir les meilleurs rendements massiques en copolymère (jusque 92%). L'analyse par DSC des copolymères a mis en évidence la structure à blocs de ces copolymères. Enfin, le procédé a été appliqué aux déchets de pneumatiques,

permettant d'obtenir le poly(isoprène-*co*-norbornène) avec un rendement massique de 15%.

Dans un second temps, l'élaboration d'ionogels par immobilisation d'un liquide ionique dans une matrice polymère a été développée dans le but d'utiliser ces ionogels comme électrolytes solides. Deux types d'ionogels ont été élaborés, des ionogels physiques résultant de l'immobilisation du liquide ionique dans un réseau généré par interactions physiques des chaînes polymères, et des ionogels chimiques où l'immobilisation du liquide ionique est obtenue par la réticulation des chaînes.

Après la synthèse de dérivés du norbornène dont les fonctions introduites peuvent potentiellement mener, après polymérisation, à l'auto-organisation des chaînes polymères, la préparation des ionogels physiques par polymérisation des dérivés du norbornène dans différents liquides ioniques a été étudiée. Ces conditions n'ont malheureusement pas conduit à la formation d'ionogels. Le seul ionogel physique obtenu dans ce travail est issu de l'auto-organisation d'un poly(isoprène-*co*-norbornène) dans le [C₄C₁im][PF₆]. Cependant la conductivité de cet ionogel est loin de celle du [C₄C₁im][PF₆] seul à cause de la faible teneur en liquide ionique (50%*m*).

La préparation d'ionogels chimiques grâce à la polymérisation par métathèse par ouverture de cycle de bisnorbornènes dans le [C₄C₁im][PF₆] a été optimisée pour permettre la formation de deux types d'ionogel pouvant contenir jusque 92%*m* de liquide ionique. L'un est constitué à partir d'une matrice polybisnorbornène dont les chaînes principales sont liées entre elles par une chaîne apolaire à six atomes de carbone, l'autre à partir dont les chaînes principales sont liées entre elles par une chaîne comportant trois fonctions éther. Les ionogels chimiques obtenus ici ont des conductivités proches de celle du [C₄C₁im][PF₆] seul.

Les perspectives de ce travail sont multiples. D'une part, de façon à améliorer la conductivité des ionogels, la proportion de liquide ionique qui les compose pourra être augmentée en utilisant des matrices porteuses de groupes fortement polaires ou ioniques. D'autre part, l'influence de la densité de réticulation par copolymérisation d'un dérivé du norbornène avec un bisnorbornène pourra être étudiée. Par ailleurs, la présence de ruthénium dans les ionogels pouvant impacter sa conductivité, d'autres types d'amorceur de polymérisation pourront être étudiés. Enfin, des liquides ioniques ayant une meilleure conductivité pourront être étudiés pour la préparation des ionogels.

Partie expérimentale

1. General information

NMR spectra were recorded on a Bruker Avance Spectrometer for ^1H NMR (500 MHz). Chemical shifts (δ) were reported in parts per million downfield from tetramethylsilane (TMS). Coupling constants J are reported in Hertz (Hz). Abbreviations are used as follow: s = singlet, d = doublet, t = triplet, sept = septuplet, m = multiplet.

The number-average molecular weights (M_n) and molecular weight distribution ($\mathcal{D}$) were measured using size exclusion chromatography (SEC) on a Waters system (515 HPLC pump, 410 differential refractometer, and 996 photodiode array detector) with two styragel water columns (HR5E THF 7.8×300 mm from 2000 to 4×10^6 g mol $^{-1}$ and HR1 THF 7.8×300 mm from 100 to 4000 g mol $^{-1}$). The SEC analyses were performed at 35°C , using tetrahydrofuran (THF) as the eluant with a flow rate of 1 mL min^{-1} . The calibration was performed using a series of narrow molecular weight linear polystyrene standards (ranging from 1.27×10^3 g mol $^{-1}$ to 3.04×10^6 g mol $^{-1}$).

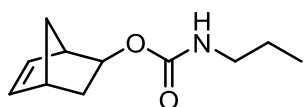
Waste rubber samples were used without any further purification and grounded with a SPEX sample prep Freezer/Mill 6770.

The following starting materials were purchased from Sigma Aldrich and used without further purification, 5-norbornen-2-ol, carbic anhydride, ethyl vinyl ether (99%), Grubbs second generation catalyst, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate.

All manipulations were performed by standard Schlenk techniques under an Ar atmosphere.

2. Synthesis

2.1. Synthesis of norbornene derivatives bearing a urethane group

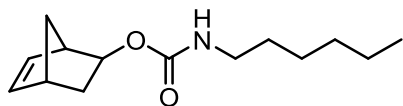


Monomer 1. To a solution of 5-norbornen-2-ol (*endo* and *exo*, 1.21 g, 11 mmol) in dry THF (40 ml) under Ar, propylene isocyanate (0.94 ml, 10 mmol) was added. Then DBTDL (2 drops) was added. The mixture was heated to 60 °C and stirred for 2 h. The mixture was cooled to room temperature and the solvent was evaporated, affording a yellow oil. The crude product was purified by chromatography (SiO₂, pentane/EtOAc 9:1) to obtain the monomer 1 (1.60 g, 82 %) as a colourless oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.33-6.31 (m, 1H), 6.22-6.20 (m, 1H), 5.97-5.96 (m, 2H), 5.25-5.24 (m, 1H), 4.62-4.61 (m, 1H), 4.55 (br, 2H), 3.13 (s, 1H), 3.11-3.10 (m, 4H), 2.87 (s, 1H), 2.82 (s, 2H), 2.14-2.09 (m, 1H), 1.70-1.37 (m, 7H), 1.32 (d, J = 10.8 Hz, 1H), 0.93-0.90 (m, 7H).

¹³C (500 MHz, CDCl₃): δ 156.7, 140.9, 138.4, 132.8, 131.7, 75.4, 75.2, 47.7, 47.5, 46.2, 46.0, 42.7, 42.2, 40.6, 34.6, 23.3, 23.2, 11.2, 11.1.

HRMS (ESI): [M + H]⁺ calcd for C₁₁H₁₈NO₂, 196.1338; found, 196.1339.

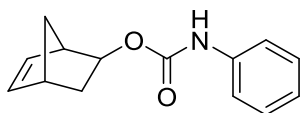


Monomer 2. To a solution of 5-norbornen-2-ol (*endo* and *exo*, 1.21 g, 11 mmol) in dry THF (40 ml) under Ar, hexyl isocyanate (1.46 ml, 10 mmol) was added. Then DBTDL (2 drops) was added. The mixture was heated to 60 °C and stirred for 2 h. The mixture was cooled to room temperature and the solvent was evaporated, affording a yellow oil. The crude product was purified by chromatography (SiO₂, pentane/EtOAc 95:5) to obtain the monomer 2 (1.85 g, 78 %) as a colourless oil.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 6.33-6.31 (m, 1H), 6.22-6.20 (m, 1H), 5.97-5.96 (m, 2H), 5.25-5.24 (m, 1H), 4.62-4.61 (m, 1H), 4.55 (br, 2H), 3.13-3.10 (m, 5H), 2.87 (s, 1H), 2.82 (s, 2H), 2.14-2.09 (m, 1H), 1.64-1.21 (m, 22H), 0.86-0.80 (m, 7H).

^{13}C (500 MHz, CDCl_3): δ 156.8, 141.1, 138.5, 132.9, 131.8, 75.3, 47.8, 47.6, 46.3, 46.2, 42.4, 41.1, 40.7, 34.7, 31.6, 30.1, 26.6, 22.7, 14.2.

HRMS (ESI): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NO}_2$, 237.1707; found, 237.1706.

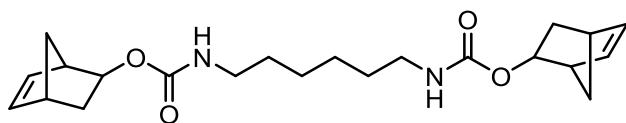


Monomer 3. To a solution of 5-norbornen-2-ol (*endo* and *exo*, 1.21 g, 11 mmol) in dry THF (40 ml) under Ar, phenyl isocyanate (1.09 ml, 10 mmol) was added. Then DBTDL (2 drops) was added. The mixture was heated to 60 °C and stirred for 2 h. The mixture was cooled to room temperature and the solvent was evaporated, affording a yellow oil. The crude product was purified by chromatography (SiO_2 , pentane/EtOAc 95:5) to obtain the monomer 3 (1.38 g, 60 %) as a white solid.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.32-7.27 (m, 4H), 7.24-7.18 (m, 4H), 6.99-6.95 (m, 2H), 6.58 (br, 1H), 6.48 (br, 1H), 6.30-6.28 (m, 1H), 6.19-6.17 (m, 1H), 5.95-5.93 (m, 1H), 5.93-5.91 (m, 1H), 5.30-5.27 (m, 1H), 4.66-4.64 (m, 1H), 3.13 (s, 1H), 2.89 (s, 1H), 2.79 (s, 2H), 2.13-2.08 (m, 1H), 1.70-1.65 (m, 1H), 2.13-2.08 (m, 1H), 1.70-1.65 (m, 1H), 1.54-1.52 (m, 1H), 1.43-1.39 (m, 2H), 0.95-0.92 (m, 1H).

^{13}C (500 MHz, CDCl_3): δ 153.7, 141.3, 138.7, 138.1, 132.7, 131.8, 129.1, 123.4, 118.6, 76.3, 76.0, 47.8, 47.6, 46.3, 46.1, 42.4, 40.7, 34.7.

HRMS (ESI): $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{Na}$, 252.1000; found, 252.1003.



Monomer 11. To a solution of 5-norbornen-2-ol (*endo* and *exo*, 1.21 g, 11 mmol) in dry THF (20 ml) under Ar, hexamethylene diisocyanate (0.80 ml, 5 mmol) was added. Then DBTDL (2 drops) was added. The mixture was heated to 60 °C and stirred for 3 h. The mixture was cooled to room temperature and the solvent was evaporated, affording a yellow oil. The crude product was purified by chromatography (SiO_2 , pentane/EtOAc 9:1) to obtain the monomer 4 (1.48 g, 76 %) as a colourless oil.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 6.31-6.29 (m, 2H), 6.20-6.19 (m, 2H), 5.95-5.93 (m, 4H), 5.22-5.20 (m, 2H), 4.72-4.70 (m, 2H), 4.60-4.58 (4H), 3.09-3.06 (m, 10H), 2.80 (s, 2H), 2.75 (s, 4H), 2.05-2.02 (m, 2H), 1.63-1.24 (m, 28H), 0.85 (d, $J = 15$ Hz, 2H).

^{13}C (500 MHz, CDCl_3): δ 156.7, 140.9, 138.4, 132.8, 131.7, 75.4, 75.2, 47.6, 47.5, 46.2, 46.0, 42.2, 40.7, 40.6, 34.6, 29.9, 26.3.

HRMS (ESI): $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}$, 411.2260; found, 411.2258.

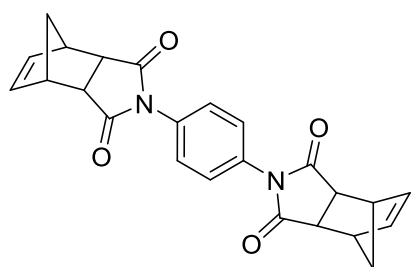
2.2. Copolymerisation of polyisoprene and norbornene derivatives bearing a urethane group

Method A. *cis*-1,4-Polyisoprene (0.5, 1 or 2 mmol isoprene repeating units) was swelled in CH_2Cl_2 (3 ml). Grubbs 2nd generation catalyst (8.5 mg, 10 μmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 3 h. Then a solution of **1** (195 mg, 1 mmol) in CH_2Cl_2 (1 ml) was added and the mixture was stirred for 1 h. Ethyl vinyl ether (1 ml) was added and the mixture was stirred for 0.5 h. The copolymer was precipitated in MeOH, filtrated then dried under vacuum to give a pale grey solid (9-17 %).

Method B. *cis*-1,4-Polyisoprene (0.5, 1 or 2 mmol isoprene repeating units) was swelled in CH_2Cl_2 (3 ml). A solution of **1** (195 mg, 1 mmol) in CH_2Cl_2 (1 ml) was added, then Grubbs 2nd generation catalyst (8.5 mg, 10 μmol). The mixture was stirred at room temperature for 3 h, then ethyl vinyl ether (1 ml) was added and the mixture was stirred for 0.5 h. The copolymer was precipitated in MeOH, filtrated then dried under vacuum to give a pale grey solid (42-78 %).

2.3. Synthesis of norbornene derivatives from carbic anhydride

General procedure for the synthesis of bisnorbornenes. The diamine (1 mmol) and carbic anhydride (328 mg, 2 equiv.) were added to HOAc (5 ml). The mixture was stirred under reflux for 12 h, cooled to room temperature then precipitated in pentane to afford the product.

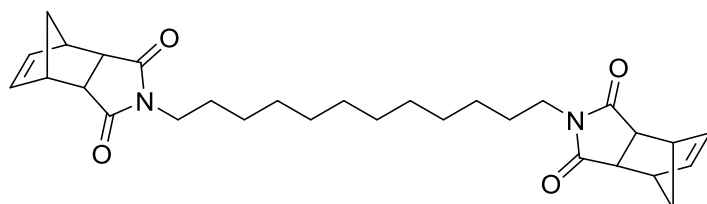


Bisnorbornene 4. Off-white solid. Yield 90%.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.24 (s, 4H), 6.23 (s, 4H), 3.51-3.49 (m, 4H), 3.42-3.41 (m, 4H), 1.78 (d, J = 9 Hz, 2H), 1.60 (d, J = 9 Hz, 2H).

^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 176.8, 138.2, 131.9, 127.0, 77.6, 77.2, 76.7, 48.0, 46.1, 43.2.

HRMS (ESI): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4$, 401.1501; found, 401.1505.

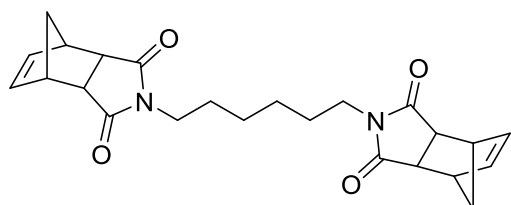


Bisnorbornene 5. Off-white solid. Yield 99%.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 6.08 (s, 4H), 3.38-3.37 (m, 4H), 3.40 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 3.23-3.22 (m, 4H), 1.72 (d, J = 9 Hz, 2H), 1.53 (d, J = 9 Hz, 2H), 1.40 (quint, J = 7.5 Hz, 4H), 1.21 (br, 16H).

^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 177.9, 134.5, 52.3, 45.8, 45.0, 38.6, 29.7, 29.6, 29.3, 27.9, 27.0.

HRMS (ESI): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_4$, 493.3066; found, 493.3067.

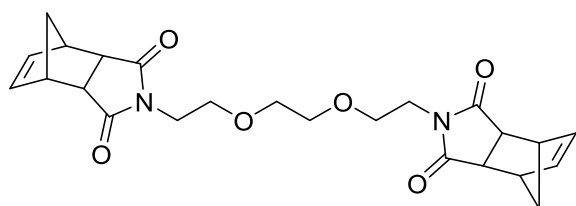


Bisnorbornene 6. Off-white solid. Yield 92%.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 6.08 (s, 4H), 3.38-3.36 (m, 4H), 3.29 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 3.23-3.22 (m, 4H), 1.72 (d, J = 9 Hz, 1H), 1.53 (d, J = 9 Hz, 1H), 1.39 (quint, J = 7.5 Hz, 4H), 1.21 (quint, J = 7.5 Hz, 4H).

^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 177.9, 134.6, 52.4, 45.9, 45.0, 38.4, 27.7, 26.5.

HRMS (ESI): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_4$, 409.2127; found, 409.2130.



Bisnorbornene 7. Off-white solid.

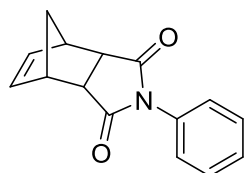
Yield 95%.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 6.08 (s, 2H), 3.53 (t, $J = 9$ Hz, 4H), 3.51 (s, 4H), 3.47 (t, $J = 9$ Hz, 4H), 3.38-3.37 (m, 4H), 3.26-3.25 (m, 4H), 1.72 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 1.53 (d, $J = 9$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 177.8, 134.6, 70.0, 67.3, 52.2, 45.9, 45.0, 37.5.

HRMS (ESI): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_6$, 441.2026; found, 441.2031.

General procedure for the synthesis of functionalized norbornenes. The diamine (1 mmol) and carbic anhydride (164 mg, 1 equiv.) were added to HOAc (5 ml). The mixture was stirred under reflux for 12 h, cooled to room temperature then precipitated in pentane to afford the product.

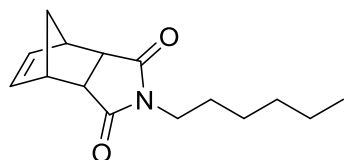


Norbornene 8. Off-white solid. Yield 72%.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.43 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.36 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.26 (s, 2H), 3.52-3.50 (m, 2H), 3.44-3.42 (m, 2H), 1.79 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 1.61 (d, $J = 9$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 176.7, 134.5, 131.8, 129.0, 128.5, 126.6, 52.1, 45.7, 45.4.

HRMS (ESI): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2$, 240.1025; found, 240.1026.

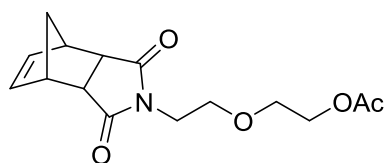


Norbornene 9. Colourless oil. Yield 75%.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 6.08 (s, 2H), 3.38-3.37 (m, 2H), 3.31 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 3.23-3.22 (m, 2H), 1.72 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 1.53 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 1.41 (quint, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.24 (br, 4H), 0.86 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 177.9, 134.5, 52.3, 45.8, 45.0, 38.6, 31.5, 27.9, 26.7, 22.6, 14.1.

HRMS (ESI): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NO}_2$, 238.1807; found, 238.1809.



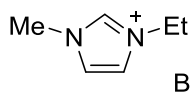
Norbornene 10. Off-white solid. Yield 43%.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 6.09 (s, 2H), 4.16 (t, J = 5 Hz, 2H), 3.60 (t, J = 5 Hz, 2H), 3.54 (t, J = 6 Hz, 2H), 3.50 (t, J = 6 Hz, 2H), 3.38-3.37 (m, 2H), 3.26-3.25 (m, 2H), 2.07 (s, 3H), 1.72 (d, J = 9 Hz, 1H), 1.53 (d, J = 9 Hz, 1H).

^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 177.7, 171.1, 134.5, 68.5, 67.3, 63.7, 52.2, 45.9, 45.0, 37.4, 21.1.

HRMS (ESI): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NO}_5$, 294.1341; found, 294.1343.

2.4. Synthesis of $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$



$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate). Bromoethane (0,41 ml, 5.5 mmol) was added dropwise at 0 °C to

a stirred solution of 1-methylimidazole (411 mg, 5 mmol) in MeCN (3.5 ml). The reaction mixture was stirred at 30 °C for 48 h. Removal of the solvent under reduced pressure afforded crude 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide (99%) as a colourless oil.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 10.38 (s, 1H), 7.53 (s, 2H), 4.39 (q, J = 7,5 Hz, 2H), 4.09 (s, 3H), 1.58 (t, J = 7,5, 3H).

^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 137.3, 123.6, 121.9, 45.4, 36.8, 15.7.

Then sodium tetrafluoroborate (549 mg, 5 mmol) was added to a solution in acetone (3.5 ml) of the crude 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide obtained from the previous step. The reaction mixture was stirred at room temperature for 24 h. The resulting mixture was filtered through a pad of celite. Evaporation of the solvent under reduced pressure afforded the product (91%) as a colourless oil.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8.55 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 4.13 (q, J = 7,5 Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 1.58 (t, J = 7,5, 3H).

^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 135.8, 123.6, 122.0, 44.9, 35.7, 14.8.

HRMS (ESI): $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2$, 111.0922; found, 111.0926.

Application de la métathèse à la dégradation contrôlée de polydiènes pour la synthèse de copolymères et à l'élaboration d'ionogels

Mots-clés : métathèse, caoutchouc naturel, polyisoprène, polynorbornène, liquide ionique, ionogel, électrolyte

Résumé :

Les travaux décrits dans cette thèse ont été consacrés à la synthèse de copolymères de type poly(isoprène-*co*-norbornène) et d'homopolymères de type polynorbornène. Ces polymères ont ensuite été exploités pour la préparation d'ionogels.

La synthèse des homopolymères est basée sur la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse de différents dérivés du norbornène. Quant aux copolymères, ils ont été obtenus en couplant cette réaction de polymérisation et la métathèse croisée à partir du polyisoprène et de norbornènes fonctionnalisés.

Dans un premier temps, le procédé de synthèse des copolymères a été étudié et optimisé avec du polyisoprène synthétique, puis il a été étendu à des déchets de pneumatiques de camion cryobroyés, permettant d'obtenir le poly(isoprène-*co*-norbornène) avec un rendement massique de 15%.

La préparation d'ionogels chimiques grâce à la polymérisation par métathèse par ouverture de cycle de bisnorbornènes dans le $[C_4C_{1im}][PF_6]$ a été optimisée pour permettre la formation de deux types d'ionogel pouvant contenir jusqu'à 92% de liquide ionique. Les ionogels chimiques obtenus ici ont des conductivités proches de celle du $[C_4C_{1im}][PF_6]$ seul.

Keywords: metathesis, naturel rubber, polyisoprene, polynorbornene, ionic liquid, ionogel, electrolyte

Abstract:

The work described in this thesis has been devoted to the synthesis of poly(isoprene-*co*-norbornene)-type copolymers and homopolymers of the polynorbornene type. These polymers were then exploited for the preparation of ionogels.

Homopolymer synthesis is based on ring-opening metathesis polymerization of various norbornene derivatives. As for the copolymers, they were obtained by coupling this polymerization reaction and cross-metathesis from polyisoprene and functionalized norbornenes.

In a first step, the copolymer synthesis process was studied and optimized with synthetic polyisoprene, then it was extended to cryobrunched truck tire waste, making it possible to obtain poly(isoprene-*co*-norbornene) with a mass yield of 15%.

The preparation of chemical ionogels by ring-opening metathesis polymerization of bisnorbornenes in $[C_4C_{1im}][PF_6]$ has been optimized to allow the formation of two types of ionogel that can contain up to 92 wt% ionic liquid. The chemical ionogels obtained here have conductivities close to that of $[C_4C_{1im}][PF_6]$ alone.