



Synthèse de nouveaux polymères issus de la biomasse pour applications dans le domaine des énergies alternatives

Amira Elloumi

► To cite this version:

Amira Elloumi. Synthèse de nouveaux polymères issus de la biomasse pour applications dans le domaine des énergies alternatives. Chimie organique. Université de Lyon; Université de Tunis El Manar, 2019. Français. [⟨NNT : 2019LYSE1271⟩](#). [⟨tel-02612646⟩](#)

HAL Id: tel-02612646

<https://theses.hal.science/tel-02612646v1>

Submitted on 19 May 2020

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.



HAL Authorization



N°d'ordre NNT : xxx

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° accréditation
(École Doctorale Matériaux)

Spécialité de doctorat :
Discipline : (Chimie Organique)

Soutenue publiquement le 17/12/2019, par :
(Amira KALLEL Ep ELLOUMI)

SYNTHÈSE DE NOUVEAUX POLYMÈRES ISSUS DE LA BIOMASSE POUR APPLICATIONS DANS LE DOMAINE DES ENERGIES ALTERNATIVES

Devant le jury composé de :

Chehimi, Mohamed Mehdi	Directeur de Recherche	CMPE/Paris	Rapporteur
Chatti, Saber	Professeur	INRAP/Tunis	Rapporteur
Sintes, Nathalie	Maître de Conférences	UCBL / Lyon	Examinatrice
Said Zina, Mongia	Professeure	FST /Tunis	Examinatrice
Drockenmuller, Eric	Professeur	UCBL / Lyon	Directeur de thèse
Ben Romdhane, Hatem	Professeur	FST /Tunis	Directeur de thèse
Ladaviere, Catherine	Directrice de Recherche	CNRS/ Lyon	Invitée

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) et au laboratoire de Chimie (Bio) Organique, Structurale et de Polymères – Synthèse et Études Physico-chimique (CBOSP) dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université Claude Bernard Lyon 1 et l'Université de Tunis el Manar.

Je voudrais remercier tout d'abord, Messieurs Thierry Delair et Farhat REZGUI Directeurs respectifs de l'IMP (Site LYON 1) et du CBOSP pour avoir accepté de m'accueillir dans leur laboratoire afin de poursuivre une thèse de doctorat.

Je remercie tout particulièrement mes deux Directeurs de thèse, Monsieur Eric DROCKENMULLER, Professeur à l'Université Lyon 1 et Monsieur Hatem BEN ROMDHANE, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, pour avoir assuré l'encadrement scientifique de cette thèse. Je remercie Professeur Drockenmuller pour son suivi des travaux, son enthousiasme, sa disponibilité et son accueil chaleureux au sein de l'IMP. Merci également au Professeur Ben Romdhane, pour son encadrement efficace, ses conseils et la confiance qu'il m'a accordée. Je les remercie tous les deux pour le soutien, les encouragements, et pour m'avoir permis de présenter mes travaux dans différents congrès et journaux scientifiques.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Messieurs Saber Chatti, professeur à l'Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-Chimique, Tunis et Mohamed Mehdi Chehimi, Directeur de Recherche au CNRS de l'Institut de Chimie et des Matériaux à Paris-Est pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame Mongia Said Zina, Professeure à la Faculté des Sciences de Tunis - Université de Tunis El Manar et à Madame Sintès Nathalie, Maître de Conférences à l'Université Lyon 1, pour avoir accepté d'être les examinatrices de ce travail et de participer à ce jury. Merci également à Madame Ladavière Catherine, Directrice de Recherche au CNRS de l'IMP à Lyon d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier Docteur Karim Aissou et Professeur Daniel Taton du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), pour m'avoir aidé dans les caractérisations morphologiques de mes polymères.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Anatolie Serghei, Chargé de recherche CNRS à l'IMP qui s'est toujours montré disponible pour m'aider sur les mesures de Conductivité ionique de mes polymères.

J'adresse aussi tous mes remerciements à tous les membres des deux laboratoires IMP et CBOSP, permanents, doctorants, postdoctorants et stagiaires qui sont devenus pour certains plus que des collègues ! Je tiens ainsi à remercier en premier lieu tout le personnel du laboratoire (Agnès, Ali, Florian, Sylvie, Nadia, Khayria) permettant aux deux laboratoires de fonctionner au mieux et nous apportant un confort de travail exceptionnel.

Au cours des séjours scientifiques effectués à l'IMP, j'ai eu la chance de rencontrer des personnes formidables qui sont devenues de véritables ami(e)s, certains depuis que je les ai rencontré : Souma, Hend, Mayma, Sana, Mo, Ori. Vous avez été d'un soutien sans faille tant au laboratoire que sur un plan personnel, en acceptant mon humeur désagréable pendant la période de rédaction et en me remontant le moral quand il y en avait besoin. Je ne manquerais pas de remercier Nour, Imen, Sarra, Clairou, Thibaut, Renaud Pass Pass, Guillaume, Walid, Dimitri, Flo, Soline, Mathieu, Marwa et Asma pour leur gentillesse et leur soutien. Je tiens à remercier tout particulièrement les collègues du bureau 328 ! je n'oublierai jamais les moments agréables que nous avons partagés ensemble : Margarita, Omda, Baptiste, Mo et Ori.

J'adresse aussi tous mes remerciements à ma famille et à ma belle-famille et tout particulièrement mes parents, mon mari, ma fille sans lesquels rien de tout cela n'aurait été possible. Vous m'avez toujours poussé (et supporté) pendant ces longues années d'études, accepté mon rythme d'aller-retour et aidé à traverser les moments plus difficiles. Pour tout cela MERCI.

Pour finir je tiens à remercier l'Université de Tunis el Manar., le programme CMIRA et le projet IDEXLYON pour leurs soutiens financiers.

RESUME

Titre : Synthèse et propriétés de polymères et copolymères diblocs conducteurs ioniques partiellement issus de la biomasse.

La synthèse de poly(1,2,3-triazolium)s partiellement biosourcés a été effectuée par polymérisation radicalaire contrôlée via un processus de transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) de monomères méth(acrylate)s fonctionnalisés 1,2,3-triazole issus de l'acide levulinique, suivie par des réactions de *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole et de métathèse ionique pour conduire à des groupements 1,2,3-triazoliums. Le contrôle de la polymérisation RAFT a été établi et les extrémités de chaîne dormantes du polyméthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole ont été réactivées pour donner des BCP neutres et chargés. Deux poly(1,2,3-triazole)s et deux poly(1,2,3-triazolium)s copolymères à blocs (BCPs) à différentes fractions de bloc ont été élaborés par la polymérisation RAFT du polyméthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole et du styrène, suivie par la *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole et la métathèse anionique du triazolium intermédiaire. Les propriétés de tous les matériaux obtenus ont été déterminés ainsi que la conductivité ionique des dérivés poly(1,2,3-triazolium)s. Les propriétés morphologiques et d'auto-assemblage des BCP neutres et chargés ont été étudiées.

Mots clés : Poly(liquides ioniques)s, Poly(1,2,3-triazolium)s, chimie Click, Acid levulinique, Polymerisation par RAFT, copolymères diblocs.

ABSTRACT

Title: Synthesis and properties of conductive ionic polymers and diblock copolymers partially derived from biomass.

The syntheses of partially biobased poly(1,2,3-triazolium)s were first investigated by reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of tailor-made 1,2,3-triazole-functionalized (meth)acrylate monomers derived from levulinic acid followed by N-alkylation of the 1,2,3-triazole moieties and subsequent anion exchange. Control over RAFT polymerization was ascertained, and dormant chain-ends of 1,2,3-triazole-functionalized polymethacrylate could be re-activated to afford neutral BCPs **11**₂₁ and **11**₇₅ and charged BCPs **12**₂₁ and **12**₇₅. Sequential RAFT polymerizations of 1,2,3-triazole-functionalized methacrylate and styrene followed by N-alkylation and anion exchange reactions, affords two poly(1,2,3-triazole) and two poly(1,2,3-triazolium)-based diblock copolymers (BCPs) with different weight fractions of each block. Structure/properties relationships of all obtained materials were discussed and ionic conductivity poly(1,2,3-triazolium)s was assessed. The morphological and self-assembling properties of neutral and charged BCPs in bulk and in thin films were investigated.

Keywords : Poly(ionic liquid)s, Poly(1,2,3-triazolium)s, Click chemistry, Levulinic acid, RAFT polymerization, Diblock copolymer.

LISTE DES ABBREVIATIONS PAR ORDRE ALPHABETIQUE

σ_{DC}	Conductivité ionique en courant direct
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_w	Masse molaire moyenne en poids
T_α	Température de transition alpha
T_{d10}	Température de dégradation thermique pour 10 % de perte de masse
T_g	Température de transition vitreuse
AFM	Microscopie à Force Atomique
AIBN	Azobisisobutyronitrile
AL	Acide lévulinique
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATRP	Polymérisations radicalaires par transfert d'atome
BCP	Copolymère à bloc
BDS	Spectroscopie d'impédance diélectrique
CH_2Cl_2	Dichlorométhane
$CHCl_3$	Chloroforme
CH_3CN	Acétonitrile
CH_3I	Iodure de méthyle
CMRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par le Cobalt
CuAAC	Cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen azoture-alcyne catalysée au cuivre
$CuIP(OEt)_3$	Complexe de iodure de cuivre et de triéthylphosphite
CTA	Agent de transfert de chaîne
$\mathcal{D}$	Dispersité
DCC	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
DEG	Diéthylène glycol
DIPEA	Di-isopropyléthylamine
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
DMAP	4-diméthylaminopyridine
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DP_n	Degré de polymérisation moyen en nombre
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
Et_2O	Ether diéthylique
EtOAc	Acétate d'éthyle
H_2O	Eau
HRMS	Spectrométrie de masse haute résolution
IL	Liquide ionique
KFSI	Bis(fluorosulfonyl)imide de potassium
LiTFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium
LV	Lévulinate de vinyle
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
MeOH	Méthanol
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
NMRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
$PhCH_3$	Toluène
PIL	Poly(liquide ionique)
PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée
PS	Polystyrène
PT	Poly(1,2,3-triazole)
PTT	Polytriméthylène téréphtalate

RAFT	Polymérisation radicalaire contrôlée via un processus de transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation
ROMP	Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse
ROP	Polymérisation par ouverture de cycle
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
St	Styrène
TFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
THF	Tétrahydrofurane
TIL	Liquide ionique à base 1,2,3-triazolium
TPIL	Poly(liquide ionique) à base 1,2,3-triazolium

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

I.	INTRODUCTION	4
II.	LA BIOMASSE.....	5
II.1.	<i>Généralités</i>	5
II.1.1.	Définitions et ressources	5
II.1.1.	La biomasse lignocellulosique	5
II.2.	<i>Conversion de la biomasse lignocellulosique</i>	7
II.2.1.	Extraction de la cellulose	7
II.2.2.	Conversion de la cellulose	8
III.	L'ACIDE LEVULINIQUE	11
III.1.	<i>Production de l'acide lévulinique</i>	11
III.2.	<i>Valorisation de L'acide lévulinique et ses dérivés</i>	12
IV.	MATERIAUX POLYMERES ISSUS DE L'ACIDE LEVULINIQUE	19
IV.1.	<i>Polymères à base d'acide lévulinique obtenus via une Polymérisation par étapes</i>	19
IV.2.	<i>Polymères à base d'acide lévulinique obtenus via une Polymérisation en chaîne</i>	21
V.	LES POLY (LIQUIDE IONIQUE)S PILS	26
V.1.	<i>Introduction</i>	26
V.2.	<i>Caractéristiques principales des PILs</i>	29
V.3.	<i>Principales applications des PILs</i>	30
V.3.1.	PILs pour dispositifs électrochimiques	30
V.3.2.	Matériaux intelligents	38
V.3.3.	Précurseurs de matériaux carbonés	40
V.3.4.	Autres utilisations	41
VI.	CONCLUSION SUR LES DEUX PREMIERES PARTIES	49
VII.	ETAT DE L'ART SUR LES PILS A BASE 1,2,3-TRIAZOLIUM.....	51
VII.1.	<i>Introduction</i>	51
VII.2.	<i>Élaboration de TPILs ayant des groupes 1,2,3-triazolium pendants</i>	52
VII.2.1	Polyacrylates à base 1,2,3-triazolium	53
VII.2.2	Polyméthacrylate à base 1,2,3-triazolium	54
VII.2.3	Polyesters de vinyle à base 1,2,3-triazolium	56
VII.2.4	Polypeptóide à base 1,2,3-triazolium	56
VII.2.5	Polysiloxane à base 1,2,3-triazolium	57
VII.3.	<i>Elaboration de TPILs ayant des groupes 1,2,3-triazolium au sein de la chaîne principale</i>	58
VII.3.1	Poly(1,2,3-triazoliums) issus d'une polyaddition par CuAAC	58

VII.3.2	Poly(1,2,3-triazoliums) hyperbranchés.....	62
VIII.	CONCLUSION.....	63
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	65

CHAPITRE II : Synthèse de poly(1,2,3-triazolium)s partiellement biosourcés issus de l'acide lévulinique

I.	INTRODUCTION	85
II.	SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MONOMERES ACRYLATE ET METHACRYLATE ISSUS DE L'ACIDE LEVULINIQUE ET FONCTIONNALISES 1,2,3-TRIAZOLE.	86
II.1.	Synthèse de l'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole issu de l'acide lévulinique.....	87
II.2.	Synthèse du monomère méthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole	89
II.3.	Synthèse du monomère acrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole.....	91
III.	SYNTHESE DES POLY(1,2,3-TRIAZOLE)S PAR POLYMERISATION RAFT	94
III.1.	Introduction	94
III.2.	Rappel sur les méthodes de polymérisation radicalaires.....	94
	contrôlées et la polymérisation RAFT.....	94
III.3.	Synthèse du poly(1,2,3-triazole)s méthacrylate.....	97
a)	Étude cinétique :	98
b)	Caractérisation structurale :	100
III.4.	Synthèse du poly(1,2,3-triazole)s acrylate	101
a)	Étude cinétique :	102
b)	Caractérisation structurale	103
III.5.	Étude de solubilité et analyses thermique des poly(1,2,3-Triazole)s.....	106
a)	Etude de solubilité	106
b)	Analyses thermiques.....	106
IV.	SYNTHESE DES POLY(1,2,3-TRIAZOLIUM)S	109
IV.1.	Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) méthacrylate.....	109
IV.2.	Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) acrylate	110
V.	CARACTERISATION DES POLY(1,2,3-TRIAZOLIUM)S	112
a)	Etude de solubilité	112
b)	Analyse par chromatographie d'exclusion stérique	112
c)	Analyses thermiques et Conductivité ionique des poly(1,2,3-triazolium)s	114
VI.	CONCLUSION	118
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	120

CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de copolymères diblocs à base de polystyrène et de poly(1,2,3-triazolium) méthacrylate

I.	COPOLYMERES DIBLOCS CONTENANT UN BLOC POLY(LIQUIDE IONIQUE)S (BCP PILS)	122
I.1.	<i>Introduction</i>	122
I.2.	<i>Synthèse des copolymères à bloc poly(liquide ionique)s</i>	122
a)	Polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (méthode RAFT).	122
b)	Polymérisation radicalaire contrôlée par le cobalt (Cobalt-mediated radical polymerization) (CMRP)) : ..	126
c)	Polymérisation par les nitroxydes (NMP)	127
d)	Polymérisation par transfert d'atome (ATRP)	128
e)	Polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (ROMP)	129
f)	Modification chimique du polymère	129
I.3.	<i>Principales applications des BCPs à base PIL</i>	130
a)	BCPs à base PIL pour l'énergie	131
b)	BCPs à base PIL pour la séparation gazeuse	131
c)	BCPs à base PIL comme dispersants et stabilisants	131
II.	SYNTHESE DES POLY(1,2,3-TRIAZOLIUM)S COPOLYMERES A BLOCS BCPs-TPILS.....	131
II.1.	<i>Introduction</i>	131
II.2.	<i>Synthèse des copolymères à blocs par polymérisation RAFT</i>	132
II.2.1.	Analyse par spectroscopie RMN 1H.....	134
II.2.2.	Analyse par chromatographie d'exclusion stérique	135
II.3.	<i>Synthèse des poly(1,2,3-triazolium)s copolymères à blocs BCPs-TPILs</i>	136
II.3.1.	Propriétés physicochimiques des copolymères à blocs	138
II.3.1.1.	Étude de solubilité	138
II.3.1.2.	Analyses thermiques.....	139
II.3.1.3.	Analyses thermogravimétriques.....	139
II.3.1.4.	Analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	140
II.3.2.	Étude morphologique	142
II.3.2.1.	Étude de la morphologie des films par AFM	144
II.3.2.1.	Étude de la morphologie des matériaux par SAXS	146
III.	CONCLUSION	147
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	149
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	151
	PARTIE EXPERIMENTALE	153

Introduction Générale

Dans le contexte du développement durable, un des défis majeurs de notre siècle est la maîtrise de la consommation énergétique. La demande en besoin énergétique ne cesse d'augmenter avec la croissance démographique mondiale et l'industrialisation galopante des pays émergents. Une croissance continue de la consommation énergétique mondiale a été estimée à 3,3 Giga tonnes d'équivalent pétrole (Gtep) en 1960, à 12 Gtep en 2005 et elle est évaluée à 15 Gtep pour 2020.¹ Par ailleurs, à cause de l'épuisement prévu des ressources fossiles et des problèmes environnementaux apportés par leur consommation, il est nécessaire d'avoir recours à d'autres sources d'énergie renouvelable pour continuer à satisfaire les besoins énergétiques mondiaux tout en protégeant l'environnement. Les énergies renouvelables qui regroupent la géothermie, le chauffage thermodynamique, le solaire thermique et photovoltaïque, les bioénergies, l'éolien, les énergies marines et l'hydraulique font désormais l'objet de nombreuses recherches.

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été menées sur la biomasse qui constitue l'une des principales sources d'énergie renouvelable, qui respecte l'environnement et qui peut provenir des déchets ménagers ou de l'agriculture ou encore de l'industrie du bois. Ces recherches sur la valorisation de la biomasse visent donc le développement des molécules et matériaux biosourcés afin de substituer les produits chimiques d'origine fossile pour des applications dans le domaine de l'énergie alternative, détergence, transport, bâtiment, emballage, etc. sachant que peu d'innovations passent l'échelle industrielle. Parmi les molécules plateforme issues de la valorisation de la biomasse, on peut citer l'acide lévulinique (AL). Cette molécule a été reconnue comme un précurseur intéressant à cause entre autres de sa fabrication industrielle simple et sa capacité à conduire aux nombreux autres produits d'intérêt et certains polymères.

Une voie de recherche prometteuse dans cette optique est le développement des poly(liquides ioniques) (PILs) biosourcés qui pourraient avoir des applications dans le domaine des énergies alternatives. En effet, les PILs appartiennent à la famille des polyélectrolytes. Ce sont des polymères dont l'unité de répétition est un liquide ionique. Dans une certaine mesure, les poly(liquides ioniques) sont des analogues macromoléculaires

Introduction générale

des liquides ioniques (IL) qui combinent idéalement les meilleurs attributs des ILs avec ceux des matériaux polymères.² Ils présentent des propriétés intéressantes permettant la possibilité de les utiliser dans diverses applications, comme par exemple, des précurseurs pour la catalyse, des membranes pour la séparation des gaz, des agents dispersants ou stabilisants de nanoparticules inorganiques ou organiques et des conducteurs ioniques solides pour le stockage de l'énergie ou les dispositifs électrochimiques.

Dans cette étude, on se focalise aux PILs comportant des groupements 1,2,3-triazolium (TPILs) et présentant également des propriétés intéressantes dans de très nombreux domaines d'applications. Leur développement s'est appuyé sur le développement de l'ingénierie macromoléculaire des liquides ioniques à base 1,2,3-triazolium grâce à la cycloaddition 1,3-dipolaire entre un alcyne et un azoture catalysée par le Cu(I) (CuAAC). Cette combinaison constitue une inspiration considérable pour la synthèse des polyélectrolytes conducteurs ioniques avec des nouvelles structures et fonctionnalités.

L'objectif visé par cette thèse est de montrer l'existence d'un potentiel en énergies renouvelables susceptible d'être valorisé et plus particulièrement en utilisant des coproduits issus de la biomasse tels que l'acide lévulinique (AL) et ses dérivés. Pour cela, de nouveaux PILs à base de 1,2,3-triazolium ont été synthétisés à partir des monomères biosourcés, tout en contrôlant la masse molaire moyenne en nombre des polymères ainsi que leurs dispersités par la méthode de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT). Afin de combiner les propriétés mécaniques telles que la résistance des polymères organiques avec les propriétés de conductivité ionique intéressantes des PILs, nous proposons donc d'élaborer des copolymères à blocs poly(liquide ionique)s BCP PILs biosourcés.

Ce manuscrit comporte trois chapitres qui détaillent les différents aspects ces travaux de thèse.

La première partie du premier chapitre présente brièvement une étude bibliographique de la biomasse et ses dérivés. Nous détaillons une molécule plateforme issue de la valorisation de la biomasse, à savoir l'AL. La deuxième partie de ce chapitre présente une vue d'ensemble sur les PILs et les TPILs, incluant leur synthèse, leurs principales architectures ainsi que leurs applications.

Introduction générale

Le deuxième chapitre décrit d'abord la synthèse et la caractérisation de nouveaux polyacrylates et polyméthacrylates issus de la biomasse, comportant des groupements 1,2,3-triazole au sein de la chaîne polymère préparés par la méthode RAFT. Ensuite, deux nouveaux poly(liquide ionique)s à structures 1,2,3-triazoliums (TPILs) ont été élaborés. Dans cette étude nous présentons la méthode de modification chimique post-polymérisation via une *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole suivie par la métathèse ionique de l'iodure de 1,2,3-triazolium intermédiaire. En plus, les différentes propriétés structurales, physico-chimiques et thermiques de ces homopolymères TPILs ainsi que leurs précurseurs ont été examinés.

Le troisième chapitre est consacré à l'extension des chaînes d'homopolymères méthacrylates pour élaborer des copolymères à blocs constitués de deux types d'enchainement à différentes proportions : une séquence styrénique associée à un homopolymère à structure 1,2,3-triazole pendante. Ensuite, la modification chimique des copolymères à blocs neutres utilisée permet d'obtenir les poly(1,2,3-triazolium)s copolymères à blocs BCPs-TPILs. Les relations structures /propriétés des copolymères à blocs neutres et chargés ainsi que des travaux antérieurs ont été étudiés en détails. Une partie de ce chapitre a été consacrée à la morphologie des copolymères à blocs à différentes proportions et leurs homologues TPILs afin de mettre en évidence l'organisation de ces matériaux à l'échelle nanométrique.

Une dernière partie présente les protocoles expérimentaux employés au cours de cette étude ainsi que les méthodes et techniques d'analyse utilisés pour caractériser les produits obtenus.

CHAPITRE I :
Etude
Bibliographique

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

I. Introduction

L'évolution du prix des réserves mondiales d'origine fossile tels que le pétrole, le charbon ou le gaz naturel, associée aux volontés politiques et institutionnelles de développer une industrie chimique de plus en plus respectueuse de l'environnement justifie la recherche de technologies alternatives et de matières premières capables de limiter la dépendance en ces combustibles fossiles et d'abaisser les atteintes à l'environnement, notamment en ce qui concerne le dégagement de dioxyde de carbone. Le remplacement des produits issus du pétrole, que ce soit dans le domaine des intermédiaires chimiques, de la production de l'énergie (biocarburants) ou des matériaux, par des matières premières renouvelables provenant de la biomasse constitue donc un enjeu sociétal majeur. L'utilisation rationnelle de la biomasse permet donc d'améliorer les avantages économiques et environnementaux tout en réduisant la pollution. Avec les progrès et les nombreux projets de recherches portant sur la valorisation de la biomasse et sa conversion en molécules d'intérêt, une étude, établissant un classement de ces produits chimiques en se basant sur leur valorisation et sur plusieurs autres paramètres environnementaux et économiques a été réalisée par le département américain à l'énergie.¹ L'acide lévulinique figure dans ce classement parmi les douze précurseurs les plus prometteurs en raison entre autres de sa méthode d'obtention simple et son aptitude à conduire à la synthèse de nombreuses autres molécules d'intérêt et certains polymères.

Nous nous intéressons dans ces travaux de thèse à synthétiser deux précurseurs issus d'un dérivé de l'acide lévulinique et renfermant des structures 1,2,3-triazolium. La polymérisation de ces monomères biosourcés permet d'élaborer et d'étudier les propriétés des polymères et copolymères diblocs conducteurs ioniques. La première partie de ce chapitre rend compte de l'étude bibliographique sur la biomasse en général et sur l'acide lévulinique en particulier. Cette recherche nous a permis d'identifier les stratégies de synthèse de l'acide lévulinique et les synthons dérivés de cette molécule plateforme évoqués dans la littérature. La deuxième partie traite de l'emploi de l'acide lévulinique en tant que (co)monomère pour l'élaboration d'architectures macromoléculaires. Enfin, dans la dernière partie nous présentons un bref aperçu sur les PILs [poly(líquide-ionique)s] et les

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

TPILs [poly(1,2,3-triazolium...)], incluant leur synthèse, leurs principales architectures ainsi que leurs applications.

II. La Biomasse

II.1. Généralités

II.1.1. Définitions et ressources

Comme mentionné précédemment, pour répondre à nos besoins en énergie primaire tout en respectant l'environnement, la valorisation de la biomasse apparaît comme l'une des nombreuses alternatives possibles. La biomasse constitue l'ensemble des composés organiques d'origine végétale, animale ou fongique pouvant être utilisés comme source de carbone permettant la production d'énergie, de biocarburant ou de divers composés chimiques et matériaux d'intérêt économique.

La biomasse végétale, qui nous intéresse ici, désigne l'ensemble des espèces vivantes faisant parti du règne des plantes. Celle-ci est séparée en deux constituants principaux :

- **La biomasse lignocellulosique**, qui se trouve dans les végétaux tels que la pomme de terre, la betterave, la canne à sucre ou le blé. Elle est riche en polysaccharides tels que le saccharose ou l'amidon. Par fermentation, ces constituants permettent d'obtenir du bioéthanol et du biobutanol.²
- **La biomasse oléagineuse**, est généralement issue des plantes cultivées pour leurs fruits ou leurs graines tel que le colza, le tournesol, le palmier à huile ou le soja qui sont riches en matière grasse (lipides) et qui permettent la production de nombreuses huiles végétales.

Ces deux classes de biomasse constituent des sources potentielles de molécules chimiques plateformes et de biocarburants pour remplacer au moins en partie les ressources fossiles.

II.1.1. La biomasse lignocellulosique

Parmi les principaux composés issus de la biomasse, on peut citer la lignocellulose. La valorisation de coproduits lignocellulosiques par différentes voies constitue un enjeu majeur

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

pour le possible remplacement des ressources fossiles. Elle est composée en proportions variables selon la source, de lignine, d'hémicelluloses et majoritairement de cellulose.³

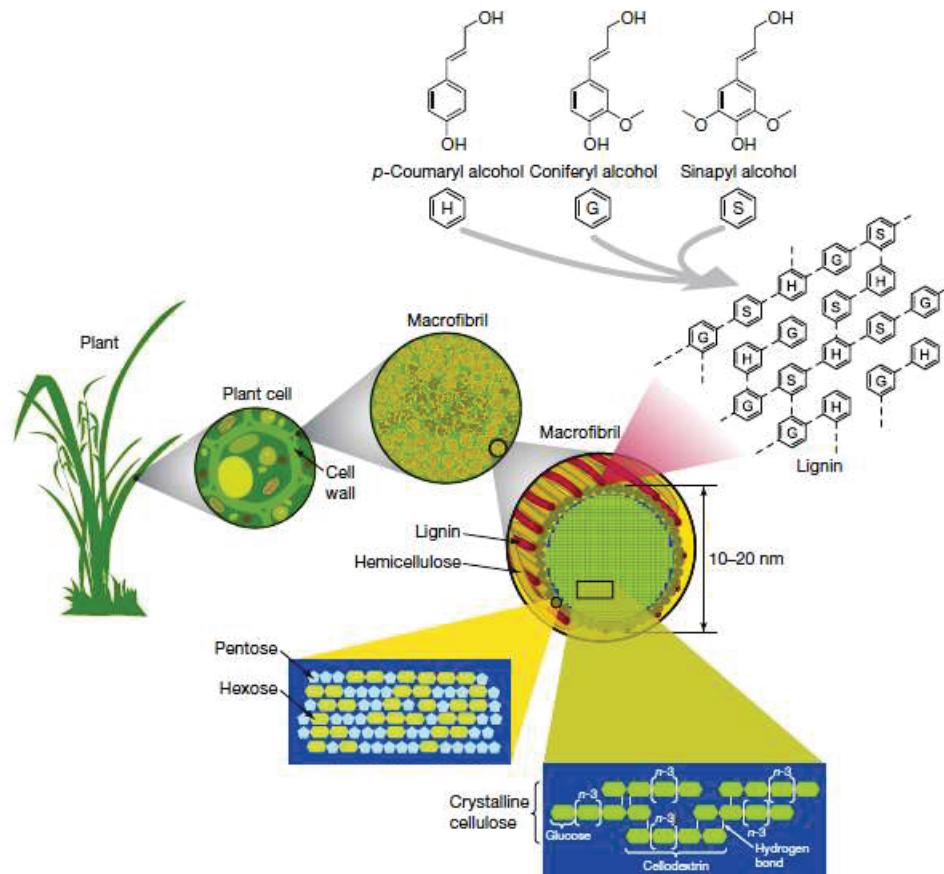


Figure I.1 : Composition de la biomasse lignocellulosique.⁴

Le constituant majoritaire de la biomasse lignocellulosique est la cellulose. Elle est protégée par la lignine et se situe au cœur des fibres lignocellulosique (Figure I.1). Il s'agit d'un biopolymère linéaire composé d'unités de glucose liées par des liaisons formant ainsi une longue chaîne de polysaccharide. Le degré de polymérisation de la cellulose (X_n) varie entre 400 et 1400 en fonction de son origine et de son prétraitement. La cellulose est semi cristalline et possède donc des régions amorphes et des régions cristallines. Le taux de cristallinité de la cellulose varie en fonction des différentes espèces végétales. Les chaînes de cellulose ont une tendance élevée à s'enchevêtrer à cause de leurs conformations spatiales et de leurs constituants chimiques. Ce qui favorise la formation de liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Le deuxième constituant majoritaire de la biomasse lignocellulosique est la lignine. Elle est constituée principalement d'unités phénoliques contrairement à la cellulose et l'hémicellulose, qui se composent essentiellement de saccharides.

L'hémicellulose est un composé minoritaire qui sert à relier la cellulose à la lignine. Elle est composée de polysaccharides branchés complètement amorphes, dont la composition varie en fonction de l'espèce végétale dont elles sont issues. Les xylanes sont composés d'une chaîne principale à base de xylose qui constitue la famille d'hémicelluloses la plus abondante. Ce type de chaîne permet la production de nombreuses résines furaniques, biocarburants, solvants etc... par hydrolyse acide ou basique.

II.2. Conversion de la biomasse lignocellulosique

II.2.1. Extraction de la cellulose

Afin de rendre la cellulose plus accessible à d'ultérieures réactions chimiques pour l'élaboration d'une grande variété de produits, le fractionnement des constituants de la lignocellulose est nécessaire. Il est parfois difficile selon la nature de la lignocellulose de séparer efficacement la lignine et les hémicelluloses de la cellulose. Ceci est dû à la faible différence de réactivité de ces deux polymères. Les prétraitements existants peuvent être distingués en trois groupes, de nature physique, thermo-physico-chimique et thermo-chimique.¹ Selon la voie de transformation choisie, une large gamme de composés clés peuvent être obtenus à partir de la valorisation de la cellulose et peuvent remplacer un grand nombre d'intermédiaires provenant des ressources fossiles. La Figure I.2 représente la stratégie de l'obtention des différents produits (intermédiaires chimiques et biocarburants) à partir de la valorisation de la cellulose.

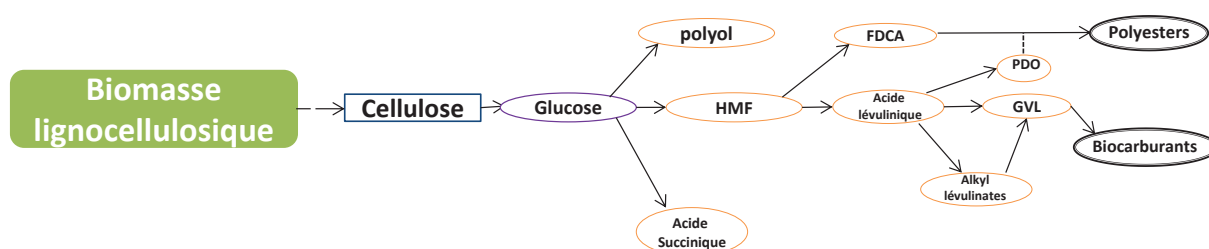


Figure I.2 : Feuille de route pour la conversion de la cellulose.¹

(GVL : γ -valérolactone, PDO : pentane-1,4- diol, HMF : 5-hydroxyméthylfurfural, FDCA : acide2,5-furane dicarboxylique).

II.2.2. Conversion de la cellulose

Grâce aux fortes liaisons hydrogènes inter-chaînes dans les zones cristallines, les fibres de cellulose présentent une bonne ténacité et une insolubilité dans la plupart de solvants. Malgré la complexité de sa composition, de nombreuses recherches sont encore d'actualité afin de valoriser intégralement la biomasse lignocellulosique. La transformation de la cellulose permet d'accéder à divers intermédiaires organiques d'intérêt : une grande variété de produits pouvant être obtenus à partir du glucose. Le département de l'énergie américain (DOE) a recensé une douzaine de molécules plateformes issues du glucose et obtenues via des procédés biologiques et/ou chimiques par dépolymérisation de la cellulose (Figure I.3).^{1,5} Ces 12 molécules plateformes peuvent être utilisées ultérieurement dans la synthèse d'un grand nombre de matériaux ou produits chimiques à haute valeur ajoutée. Depuis le rapport du DOE, des progrès considérables ont été réalisés dans la transformation de ces coproduits comme matière première pour l'industrie chimique.

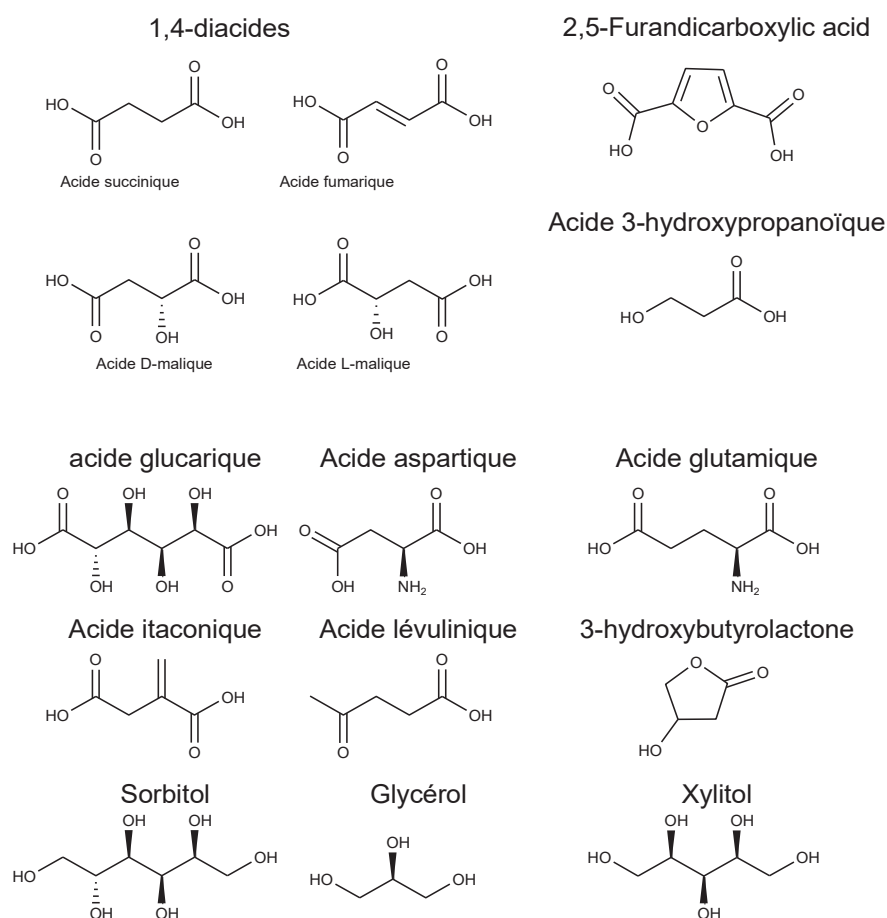


Figure I.3 : Structures chimiques des 12 molécules plateforme désignées par le département de l'énergie américain (DOE).¹

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- L'utilisation de cellulose permet l'obtention des 1,4-diacides en C4 comme les acides succinique, malique et fumarique par fermentation. Ces diacides sont utilisés pour la synthèse des produits pétrochimiques tels que le butane-1,4-diol, le tétrahydrofurane, la γ -butyrolactone, etc... L'acide succinique est un précurseur de polymères biosourcés, tels que les polyamides et les polyesters.⁶ L'acide fumarique et l'acide maléique sont obtenus par déshydrogénation de l'acide succinique.⁷
- L'acide 2,5-furane dicarboxylique est obtenu par traitement acide des sucres via le fructose et puis par oxydation sélective du 5-hydroxyméthylfurfural. Il permet de remplacer l'acide téréphtalique pour la production de polyesters tel que le Polyéthylène téréphtalate (PET).
- L'acide 3-hydroxypropionique provient de la fermentation du glycérol. Il permet l'obtention de certains acrylates et le propane-1,3-diol. Ce dernier, produit à partir de la fermentation du glucose ou du glycérol, permet d'obtenir le polytriméthylène téréphtalate (PTT) utilisé dans la fabrication des fibres de tapis, et trouve des applications dans l'alimentation, les cosmétiques ou l'industrie pharmaceutique.
- L'acide aspartique est obtenu par fermentation du glucose. L'une des configurations de l'acide aspartique la plus fréquente est l'acide L-aspartique, principalement employé pour produire l'aspartame, un édulcorant artificiel.
- L'acide glucarique est obtenu par oxydation du glucose avec de l'acide nitrique. Il permet l'obtention de nouveaux polyamides et conduit à de nouveaux types de polyesters.
- L'acide glutamique est produit par fermentation du glucose. C'est l'acide aminé le plus abondant de l'alimentation humaine et présent dans de nombreuses protéines végétales et animales. Il est souvent utilisé comme additif alimentaire.
- L'acide itaconique est obtenu par fermentation de glucose. Il est utilisé comme comonomère dans la production d'acrylonitrile-butadiène-styrène et de latex d'acrylates.
- L'acide lévulinique, obtenu de la cellulose et ses dérivés, a un fort potentiel pour l'industrie chimique. Le mécanisme le plus communément reporté pour son obtention suppose d'abord une déshydratation du glucose conduisant à l'hétérocycle 5-Hydroxyméthylfurfural (5-HMF).⁸⁻¹³ Ce dernier est ensuite réhydraté pour donner l'acide

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

lévulinique et de l'acide formique. Il est utilisé pour la synthèse de nombreuses molécules d'intérêt qui seront détaillées plus loin.

- La 3-hydroxybutyrolactone est produite par dégradation oxydative de l'amidon. Elle peut être convertie en un grand nombre de dérivés de lactones et en tétrahydrofurane.
- Le glycérol constitue un intermédiaire dans la production de biodiesel à partir de triglycérides (huiles végétales). Il peut aussi être transformé en un grand nombre de molécules d'intérêt.
- Le sorbitol produit par réduction chimique du glucose, il peut être obtenu à partir du sucrose ou de mélanges de fructose et de glucose. C'est un composant rentrant dans la production d'hydrocarbures et de nombreux produits tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, l'acide lactique, le glycérol, l'isosorbide, le 1,4-sorbitan et des résines de polyesters insaturés.
- Le xylitol et l'arabitol sont issus de l'hydrogénation catalytique des sucres ou de l'extraction de la biomasse lignocellulosique. Ils sont utilisés dans la fabrication d'éthylène glycol, de propylène glycol, de glycérol, d'acide lactique, d'acide xylarique et d'un mélange de furanes hydroxylés.

La biomasse lignocellulosique constitue donc une source de carbone renouvelable et abondante permettant le remplacement partiel de certains produits (intermédiaires chimiques et combustibles) issus des ressources non-fossiles. Une large gamme de composés clés peuvent être obtenus. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à une molécule plateforme issues de la valorisation de la cellulose, à savoir l'acide lévulinique. Cette molécule a été reconnue comme un coproduit intéressant à cause entre autres de son obtention industrielle relativement simple et sa possibilité de conduire à de nombreux autres produits d'intérêt, notamment les esters lévuliniques. Nous allons donc nous intéresser dans ce qui suit à la valorisation de ce dérivé.

III. L'acide lévulinique

III.1. Production de l'acide lévulinique

L'acide lévulinique (AL) est obtenu à partir de la cellulose et de ses dérivés. Il est parmi les 12 produits biosourcés qui sont considérés comme des précurseurs plateformes pour la synthèse de nombreuses molécules d'intérêt.¹⁴⁻¹⁷

Les premières études de synthèse de l'AL ont été faites par Mulder en 1840. L'AL a été obtenu par chauffage de sucre en milieu acide (Figure I.4).

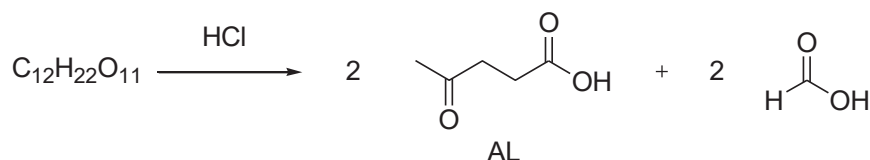


Figure I.4: Synthèse de l'AL à partir de sucre

De nombreuses recherches ont été menées afin de faciliter la synthèse de l'AL, néanmoins la méthode la plus connue est celle de l'hydrolyse acide de la cellulose.^{15,18,19}

Comme mentionné précédemment, le mécanisme le plus communément reporté pour l'obtention de l'AL suppose d'abord une déshydratation du glucose conduisant à l'hétérocycle 5-Hydroxyméthylfurfural (5-HMF).¹⁹ Ce dernier est ensuite réhydraté pour donner l'acide lévulinique et de l'acide formique.¹⁷ La production de l'acide lévulinique à partir de la cellulose est résumée dans la Figure I.5.

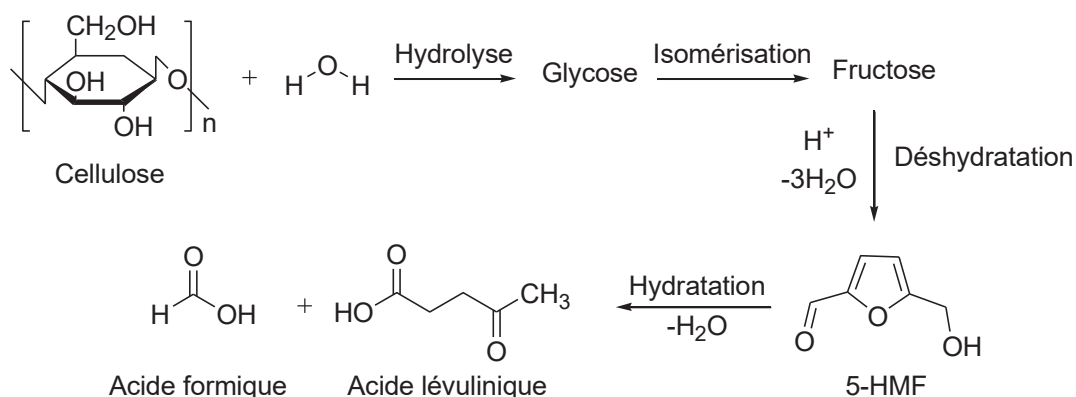


Figure I.5: Synthèse de l'AL à partir de glucose.^{14,20}

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

En raison de la présence des deux groupes carbonyle et carboxylique, l'AL peut être transformé en de nombreuses autres molécules d'intérêt.¹⁷

III.2. Valorisation de L'acide lévulinique et ses dérivés

Plusieurs recherches ont été menées sur la biomasse qui est l'une des principales sources d'énergie renouvelable, qui respecte l'environnement et qui peut provenir des déchets ménagers, de l'agriculture ou encore de l'industrie du bois. Ces études s'intéressent donc à la substitution des produits chimiques d'origine fossile par des molécules biosourcées pour des applications dans plusieurs domaines. La production de L'AL à partir de la biomasse permet de substituer des produits chimiques d'origine fossile et de minimiser la pollution et l'accumulation des déchets. Le cycle de vie de L'AL est décrit dans la Figure I.6.

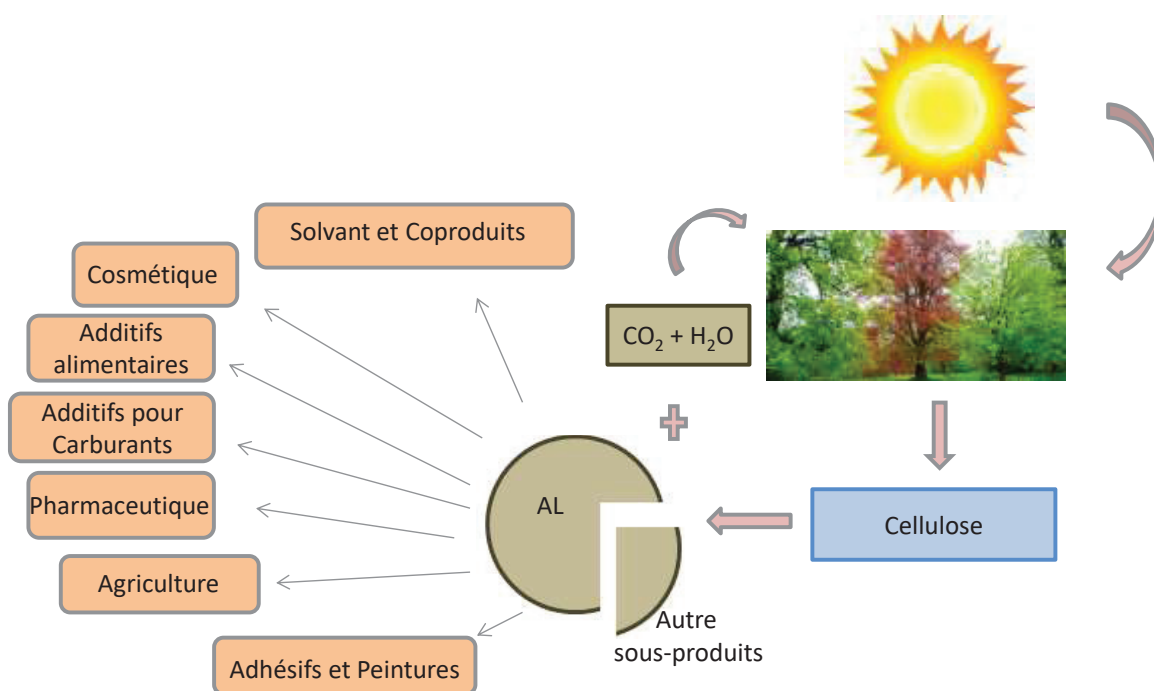


Figure I.6: Représentation du cycle de vie de l'AL.¹⁶

L'AL est utilisé dans différentes applications et dans la synthèse de divers esters tels que ceux représentés sur la Figure I.7. Chaque dérivé peut être utilisé, à son tour dans plusieurs domaines.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- Les esters lévuliniques

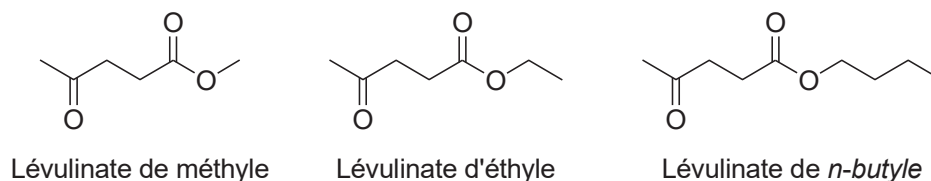


Figure I.7: Structure chimiques de quelques polymers esters lévuliniques.

Les esters lévuliniques peuvent être facilement obtenus par estérification de l'AL et d'alcools en présence d'un catalyseur acide^{21,22} ou bien directement à partir de la biomasse en présence d'un catalyseur. Ils sont utilisables dans l'industrie des arômes et des parfums et comme additifs de carburants diesel et biodiesel.²¹⁻²⁴ Plusieurs études techno-économiques ont été menées concernant l'utilisation des esters lévuliniques comme additifs pour la production de carburants liquides hydrocarbonés.²⁵⁻²⁹ En raison de la présence des deux groupes carbonyles de réactivités différentes, les esters lévuliniques peuvent être transformés en d'autres molécules d'intérêt comme par exemple, la γ -valérolactone utilisable comme solvant et à partir de laquelle de nombreux hydrocarbures peuvent être obtenus.³⁰

- L'acide Δ -aminolevulinique

L'acide Δ -aminolevulinique (DALA) est l'un des dérivés de l'AL qui montre un fort potentiel en tant qu'herbicide et insecticide.³¹ Il est aussi utilisé en tant que principe actif dans la thérapie photodynamique du cancer.³² Selon le laboratoire d'énergie renouvelable national américain (NREL), ce dérivé peut être obtenu par bromation de l'AL en présence de méthanol suivie d'un traitement avec l'anion diformylamide (Figure I.8).³³

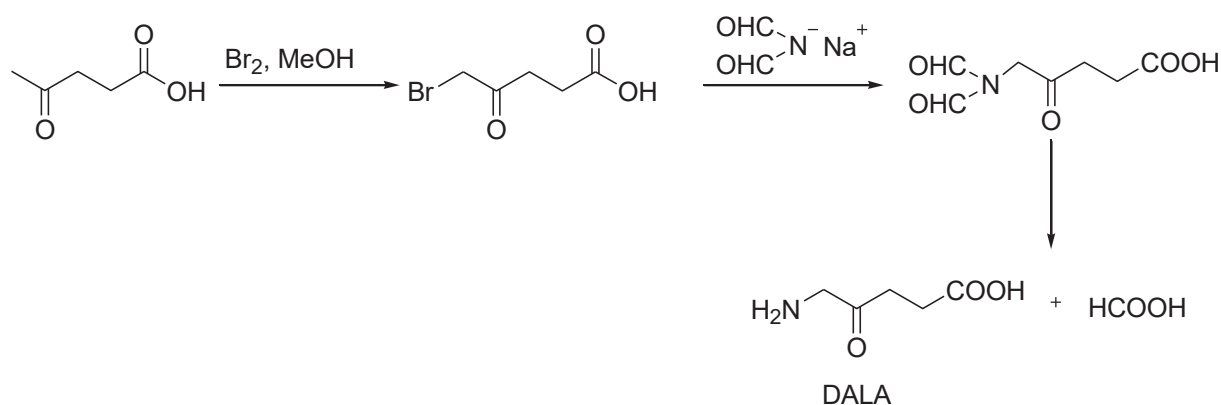


Figure I.8 : Synthèse de l'acide Δ -aminolevulinique (DALA) selon NREL.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- L'acide succinique

L'acide succinique obtenu par oxydation de l'AL³⁴⁻³⁶ (Figure I.9) est considéré lui aussi comme l'un des douze molécules les plus prometteuses issues de la biomasse.

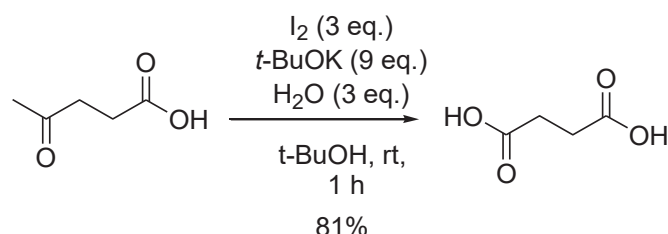


Figure I.9 : Synthèse de l'acide succinique à partir de l'AL.³⁷

L'acide succinique a un fort potentiel industriel^{7,38} dans plusieurs domaines tels que celui des produits alimentaires en tant que régulateur de pH, agent antimicrobien et agent aromatisant, ainsi que dans l'industrie pharmaceutique où il est utilisé comme additif des vitamines et pour la production des antibiotiques et des acides aminés.³⁹ L'acide succinique est également utilisé en tant qu'agent moussant, tensioactif et détergent ou dans l'industrie métallurgique en tant que chélateur d'ions pour prévenir la corrosion.⁷

Par ailleurs l'acide succinique peut être utilisé en tant que précurseur de nombreux produits chimiques importants, notamment l'anhydride maléique, le butane-1,4-diol, la 2-pyrrolidinone, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP), le THF, les sels de succinate et la γ -butyrolactone (GBL).⁴⁰ L'anhydride maléique étant un dérivé important pour l'obtention de produits chimiques d'intérêt tels que la GBL, le butane-1,4-diol et le THF. La GBL est principalement utilisée pour la production de pyrrolidones, telles que la NMP et la N-vinylpyrrolidone. La GBL peut être utilisée aussi comme solvant.⁴¹ La 2-pyrrolidone est un intermédiaire pour la production de polyamides. Elle est utilisée également dans la synthèse de médicaments, de produits pharmaceutiques et de produits agrochimiques.⁴²

- L'acide diphenolique

L'acide diphenolique (DPA) est obtenu par condensation de l'AL avec deux équivalents phénol (Figure I.10).⁴³ Le DPA, analogue structural du bisphénol A (BPA), est utilisé afin de remplacer le BPA dans la production de polycarbonates, de résines époxy, de polyarylates et

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

d'autres polymères industriels issus du BPA⁴⁴ ou dans d'autres applications telles que dans les lubrifiants, les adhésifs et les peintures.⁴⁵

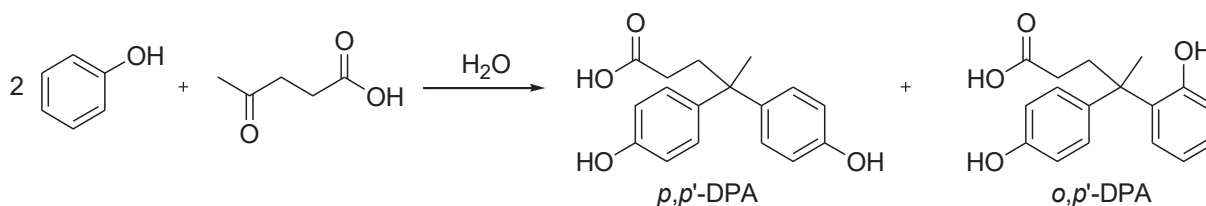


Figure I.10 : Synthèse de DPA par condensation de l'AL.⁴³

- Angelica lactone

L'Angelica lactone est un précurseur qui permet la production de γ -Valérolactone (GVL) à partir de l'AL. La déshydratation de l'acide lévulinique produit l'Angélica lactone et l'hydrogénation de ce dernier permet l'obtention de la GVL.⁴⁶⁻⁴⁸ Le dimère de l'Angelica lactone (Figure I.11), produit intermédiaire dans la production de GVL, est une nouvelle matière première pour la production d'hydrocarbures ramifiés en C7 à C10 sous forme de mélanges d'essence avec une gamme de volatilité élevée.⁴⁹

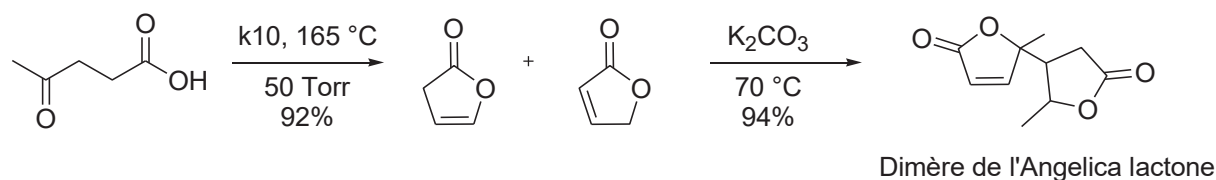


Figure I.11 : Production du dimère de l'Angelica lactone.⁵⁰

- Valine–Citulline–P-AminoBenzyl (VC–PAB) Carbamates

Le VC – PAB Carbamate est produit par acylation de protéine amine⁵¹ avec l'AL dans une première étape. Le groupe hydroxyle de l'amide résultant est ensuite converti en carbonate. Ce dernier a réagi ensuite avec une amine (dérivé de l' α -galactosylceramide (α -GalCer)) dans la pyridine avec la triéthylamine pour donner le VC–PAB Carbamate (Figure I.12). Ce dernier est utilisé dans la production d'une nouvelle classe de vaccins conjugués anti-tumeurs.⁵²

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

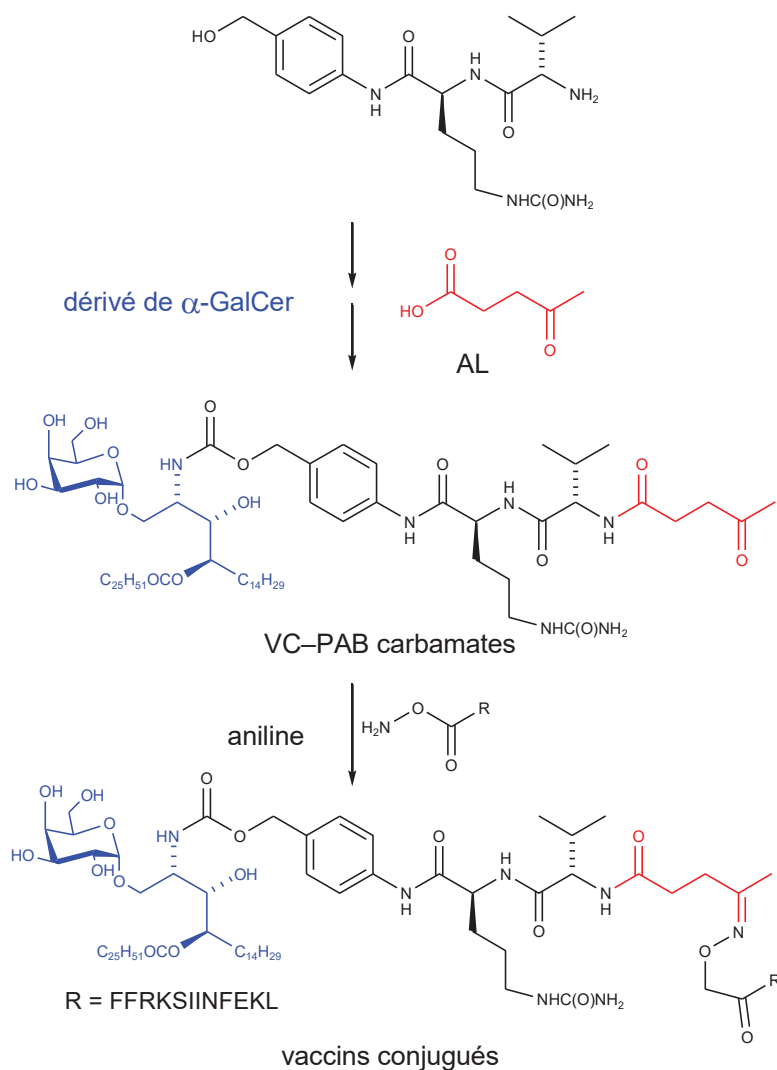


Figure I.12 : Structure d'un vaccin conjugué.

- Aspergildes A, B et C

Koh et al. ont décrit la synthèse des Aspergildes A, B et C en plusieurs étapes en utilisant des dérivés issus de l'AL ou du HMF (Figure I.13).⁵³ Ces composés ont une activité biologique.⁵⁴

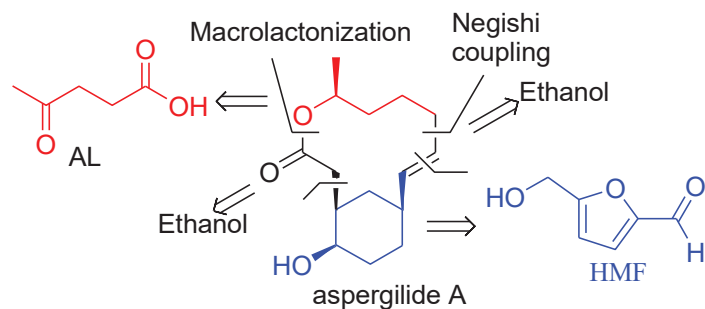


Figure I.13 : Approche rétro-synthétique de l'aspergilde A.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- Butanone

La butanone est obtenue par décarboxylation de l'AL. Elle peut être utilisée comme solvant en synthèse organique et permet aussi de conduire à plusieurs autres composés par différentes réactions comme montrée dans la Figure I.14.⁵⁵⁻⁵⁷

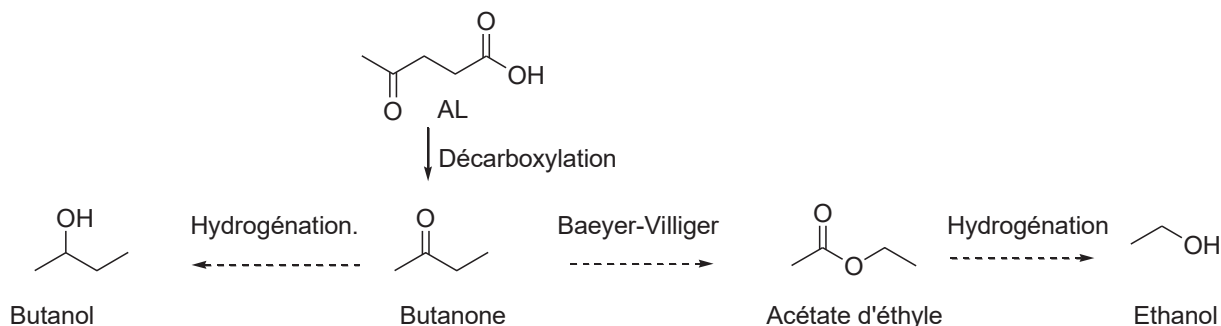


Figure I.14 : Synthèse de la butanone et de ses dérivés à partir de l'AL.

- γ -Valerolactone

La γ -valérolactone (GVL) peut être obtenue à partir de l'AL par différentes méthodes (Figure I.15). L'hydrogénation de l'AL conduit à la formation d'un acide intermédiaire instable qui est l'acide γ -hydroxyvalérique. La cyclisation de ce dernier par estérification intramoléculaire permet la production de la GVL.⁵⁸ La deuxième voie débute par la déshydratation de l'AL pour former α -l'angelica lactone, qui est suivie d'une hydrogénation en GVL.⁴⁶ La GVL est un composé stable et réactif qui permet de produire des molécules plateforme à partir de l'AL, tels que des esters valériques, la nonan-5-one, le 2-méthyltétrahydrofurane, le pentane-1,4-diol et la α -méthylène- γ -valérolactone.⁵⁹⁻⁶³ La GVL peut être directement utilisée comme carburant ou additif pour carburant.^{58,61,63-65}

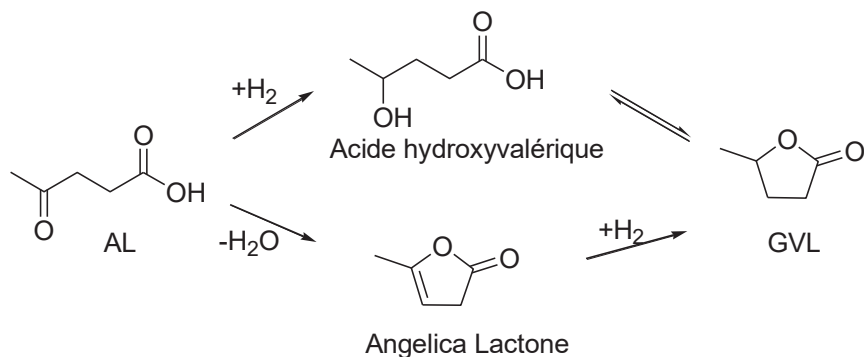


Figure I.15 : Voie d'obtention de la γ -valérolactone (GVL).⁴⁶

Le tableau I. 1 résume les principales applications des composés issus de l'AL.

Tableau I. 1 : Dérivés de l'AL et leurs principales applications.

Intermédiaires chimiques	Applications et dérivés	Références
Esters lévuliniques	- arômes et parfums - additifs pour carburants diesel et biodiesel	23,66,67 25,26,28,29,67
Acide Δ-aminolevulinique (DALA)	- herbicide et insecticide - composant actif de la thérapie photodynamique dans le traitement du cancer	32
Acide succinique	- produits alimentaires - additif pour les vitamines et pour la production des antibiotiques et les acides aminés - agent moussant, tensioactif et détergent - l'industrie métallurgique - produits chimiques : l'anhydride maléique, le 1,4-butanediol, le 2-pyrrolidinone, le 1-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP), le THF, les sels de succinate et le γ-butyrolactone (GBL).	7,39,40
Acide diphénolique	- production de polycarbonates, de résines époxy, de polyarylates - lubrifiants, adhésifs et peintures	44,45
Angelica lactone	- production de GVL - hydrocarbures ramifiés	46–49,68
VC – PAB Carbamates	vaccins conjugués anti-tumeurs	52
Butanone	- Solvant - Ethanol, butanol	55
γ-valérolactone (GVL)	- carburant liquide - esters valériques, de la 5-nonanone, du 2-méthyltétrahydrofurane et du α-méthylène-γ-valérolactone	17,58,61,63–65,69

IV. Matériaux polymères issus de l'acide lévulinique

Dans cette partie nous allons décrire les principaux matériaux polymères issus de l'AL. Dans une première partie, nous passerons en revue les polymères obtenus par polymérisation par étapes puis nous présenterons les principaux travaux portant sur la valorisation de l'AL par l'élaboration de nouveaux matériaux obtenus via une polymérisation en chaîne de l'AL ou l'un de ses dérivés.

IV.1. Polymères à base d'acide lévulinique obtenus via une Polymérisation par étapes

Plusieurs polymères biosourcés ont été élaborés à partir de monomères dérivés de l'AL.⁷⁰ On peut par exemple citer la polymérisation de l'acide 5-hydroxylévulinique développée par l'équipe de Zhang pour l'élaboration du poly (acide 5-hydroxylévulinique) (Figure I.16).

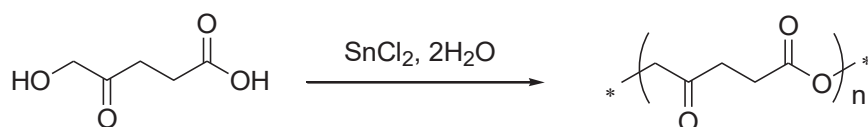


Figure I.16: Polycondensation de l'acide 5-hydroxylévulinique.

En plus de son utilisation en tant que carburant et additif pour carburant,^{58,59,61,64,71-73} le GVL ainsi que son isomère insaturé (angélica lactone) ont été utilisés pour l'élaboration de polyesters et de copolyesters biodégradables.^{74,75} La Figure I.17 présente la préparation de certains de ces polymères.

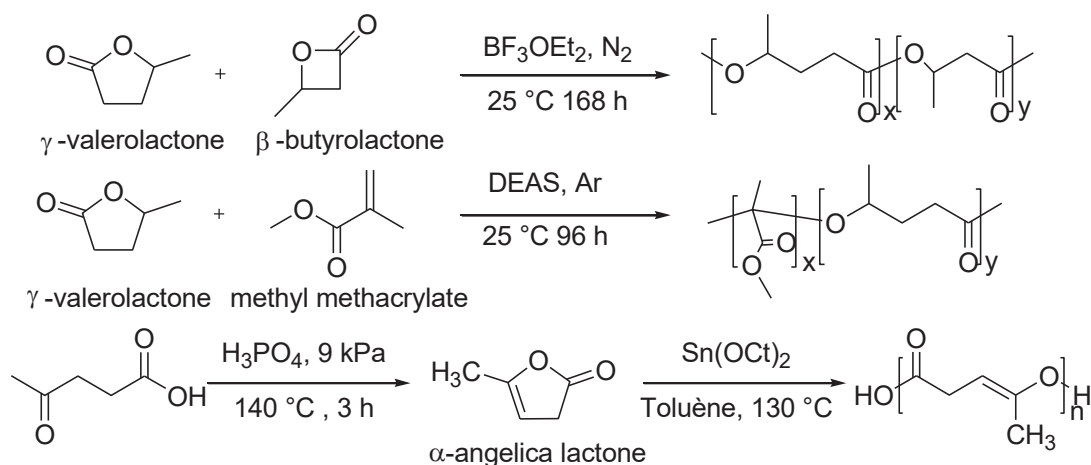


Figure I.17: Copolymères à base de γ -Valérolactone et poly (α -angélica lactone).

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

En 2011, Amarasekara et al. ont utilisé l'AL comme comonomère pour la synthèse de copolyesters, avec le glycérol en présence de différents catalyseurs tels que le Trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) ou l'acide *p*-toluènesulfonique (Figure I.18.a).⁷⁶ Le degré de polymérisation le plus élevé ($X_n=10$) a été obtenu en utilisant l'acide de Lewis Sb_2O_3 comme catalyseur. Au vu de ces résultats, la même équipe a exploré plus tard la polycondensation de l'AL et le pentaerythritol en présence de Sb_2O_3 et à des températures élevées. Ceci a permis l'obtention du poly (acide levulinique – pentaerythritol) avec une masse molaire moyenne en nombre modéré ($M_n = 18.600 \text{ g mol}^{-1}$) (Figure I.18.b).⁷⁷

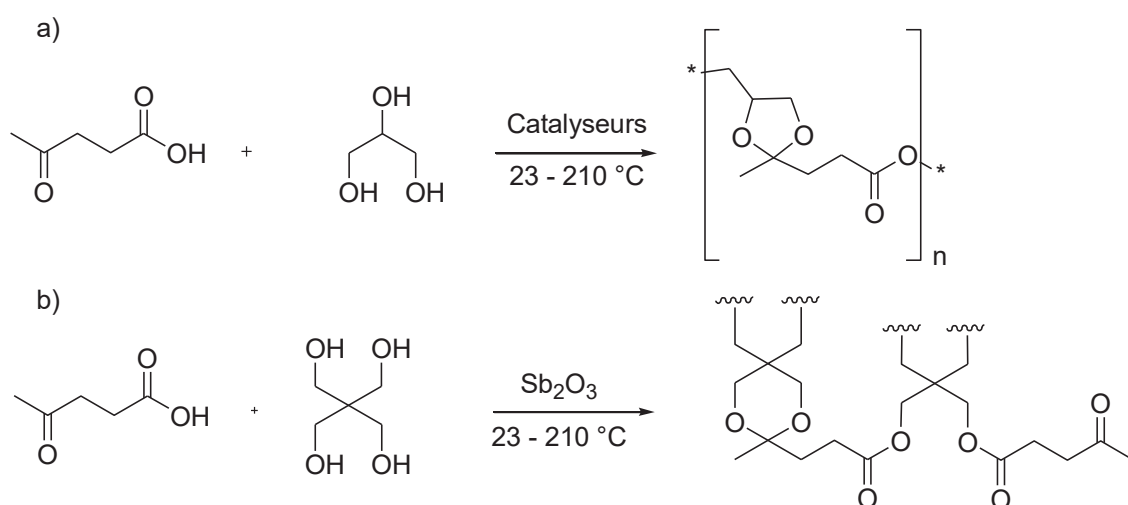


Figure I.18 : Synthèse de l'oligo (acide levulinique-co-glycerol) (a) et du poly (acide levulinique–pentaerythritol) (b).

En 2016, Becer et al. ont procédé à la polymérisation directe de l'AL et des di-isonitriles via la réaction multicomposant (Ugi) pour obtenir des polyamides partiellement biosourcés. Ils ont prouvé l'efficacité et la rapidité du processus ainsi que la résistance de ce dernier aux différents paramètres de réaction (Figure I.19). Les polyamides obtenus possèdent des masses molaires allant de 1.700 jusqu'à 12.320 Da avec une dispersité comprise entre 1,42 et 2,43. Cette dispersité peut être ajustée en fonction de la longueur de la chaîne de diamine incorporé.⁷⁸

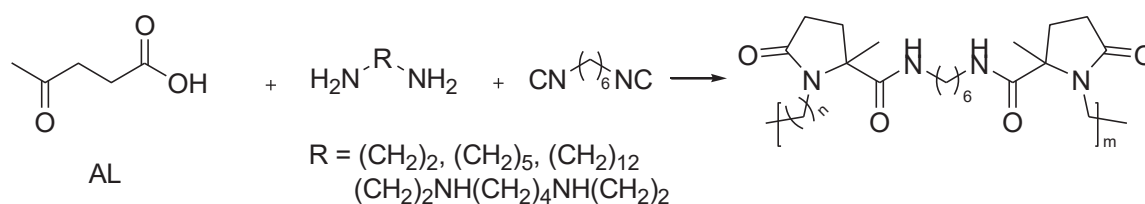


Figure I.19 : Réaction multicomposant Ugi.

IV.2. Polymères à base d'acide lévulinique obtenus via une Polymérisation en chaîne

Maynard et al.⁷⁹ ont synthétisé un monomère méthacrylate (PAEMA) par l'estérification entre l'AL et le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA) (Figure I.20).

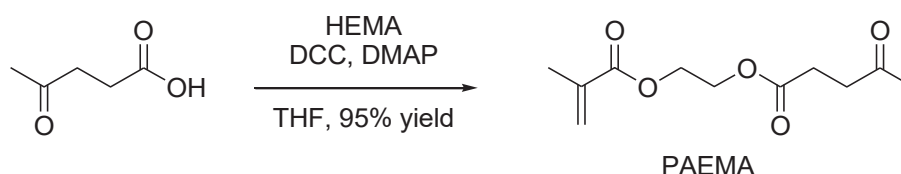


Figure I.20 : Synthèse du monomère méthacrylate à base d'AL

La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) de ce monomère par le procédé « reversible addition fragmentation chain transfer » (RAFT) a conduit au poly(méthacrylate)céto-fonctionnalisé correspondant. Au cours de ces travaux, les auteurs ont montré que le contrôle de la polymérisation a bien eu lieu et le polymère poly(2-(4-oxopentanoate) éthyle méthacrylate (PPAEMA) obtenu présente une faible dispersité ($\mathcal{D} = 1,25$) pour une masse $M_n = 15,700$ g Da (Figure I.21).

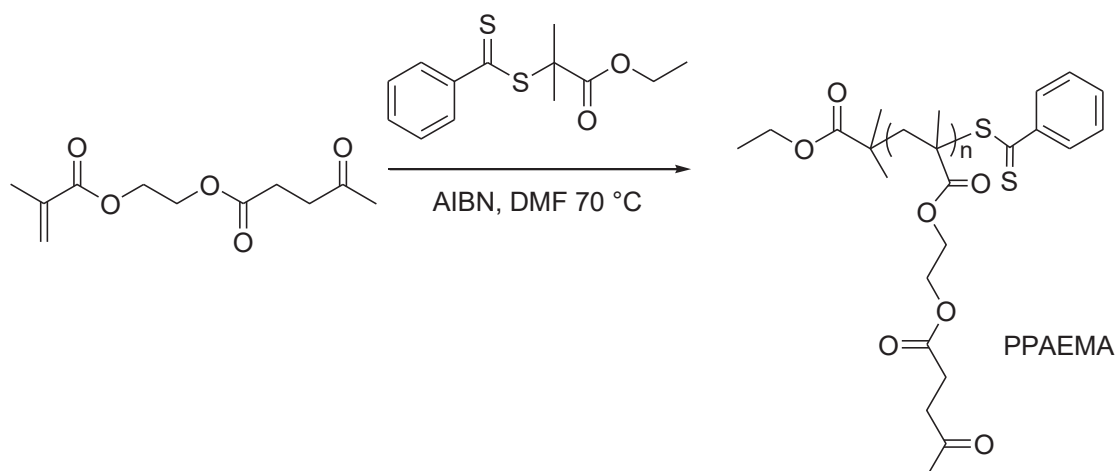


Figure I.21 : Homopolymérisation RAFT du PAEMA

L'extension de chaîne de l'homopolymère PPAEMA avec le poly (éthylène glycol méthyl éther méthacrylate) (PEGMA) a pu conduire au copolymère à block correspondant. Similaire au comportement de l'homopolymérisation, la polymérisation du PEGMA en utilisant le PPAEMA comme macro-agent RAFT a permis de réaliser une polymérisation radicalaire

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

contrôlée jusqu'à 60% de conversion avec une distribution bimodale. Le BCP PEGMA-*b*-PPAEMA formé possède une masse molaire de 30.000 Da et il est plus soluble dans l'eau que le PPAEMA initial en raison des chaînes latérales hydrophiles de PEG. (Figure I.22).⁷⁹

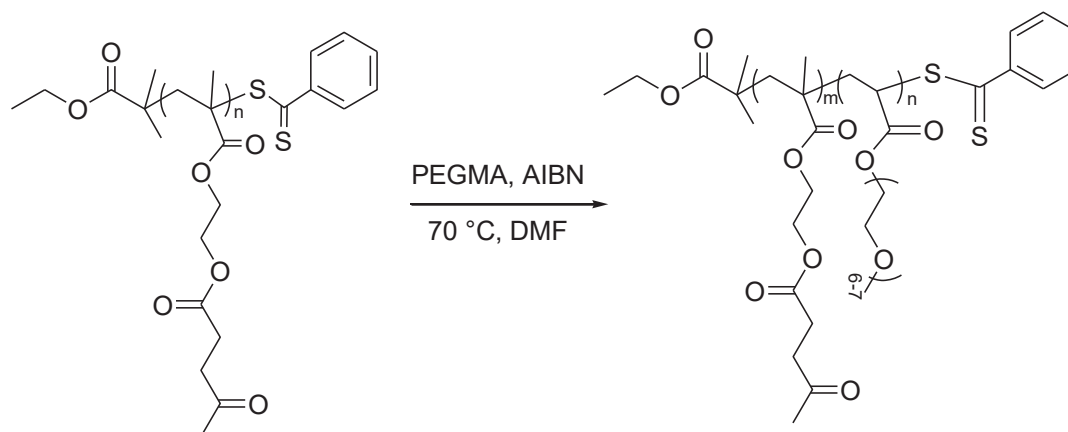


Figure I.22 : Extension de chaîne de PPAEMA.

Les fonctions cétones appartenant aux structures pendantes de l'homopolymère PPAEMA ont été converties par la suite selon une réaction de chimie click en imines à l'aide d'une série d'hydroxylamines telles que l'*o*-benzylhydroxyamine (BHA) ou la hemihydrochlorure de carboxyméthoxyamine (CMA). Il s'ensuit l'obtention de fragments à la fois hydrophobes (BHA) et hydrophiles (CMA et tétra (éthylène) glycol)) au sein de l'enchaînement macromoléculaire. Des études de cytotoxicité pour les cellules fibroblastes de la souris ont révélé qu'un oligo (éthylène glycol)-PPAEMA était non cytotoxique jusqu'à au moins 1 mg/mL. La Figure I.23 présente la structure des homopolymères fonctionnalisés.⁷⁹

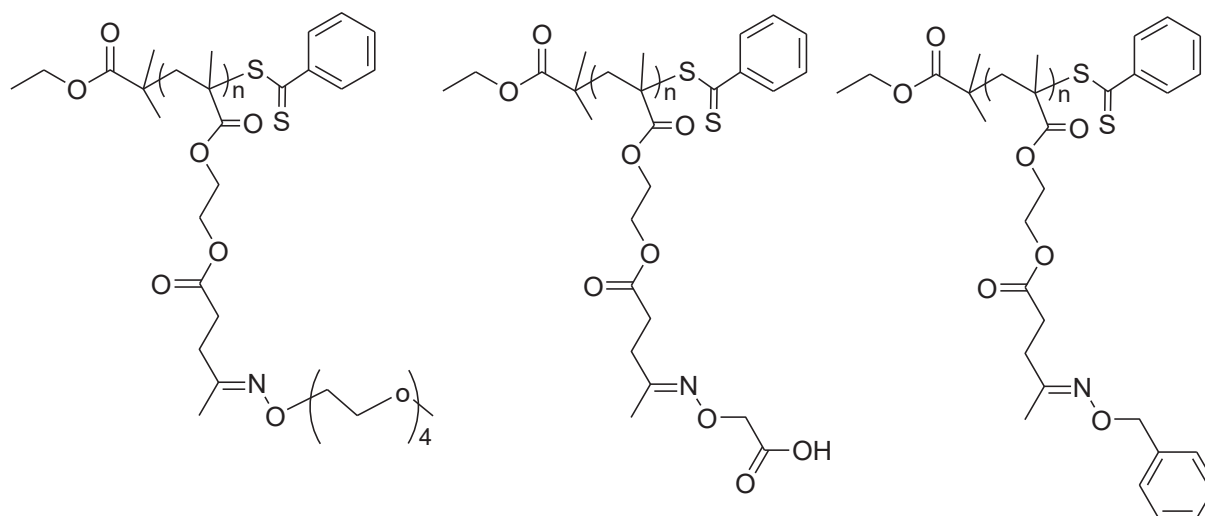


Figure I.23 : Structures des homopolymères PPAEMA fonctionnalisés.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Par ailleurs, Detrembleur, Drockenmuller⁸⁰ et leurs collaborateurs ont décrit une nouvelle molécule plateforme biosourcée pour la synthèse et la fonctionnalisation de poly (levulinate de vinyle). Le lévulinate de vinyle, utilisé comme monomère, a été d'abord synthétisé par une réaction d'échange catalysée par le cobalt (Figure I.24).

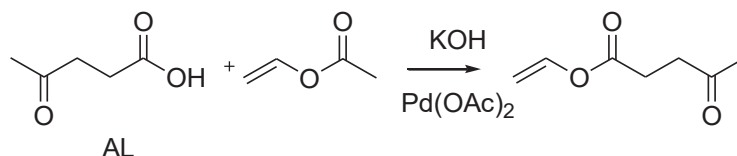


Figure I.24 : Synthèse du lévulinate de vinyle

Le poly (lévulinate de vinyle) est ensuite obtenu par Polymérisation radicalaire contrôlée par le Cobalt « cobalt-mediated radical polymerization » (CMRP) en utilisant un alkyl-cobalt (III) comme amorceur et agent de contrôle. Les auteurs ont montré que la polymérisation en milieu polaire aprotique (DMSO) à 30 °C est nécessaire pour un contrôle optimal de la polymérisation. La copolymérisation par CMRP du levulinate de vinyle avec de l'acétate de vinyle a également été étudiée (Figure I.25).

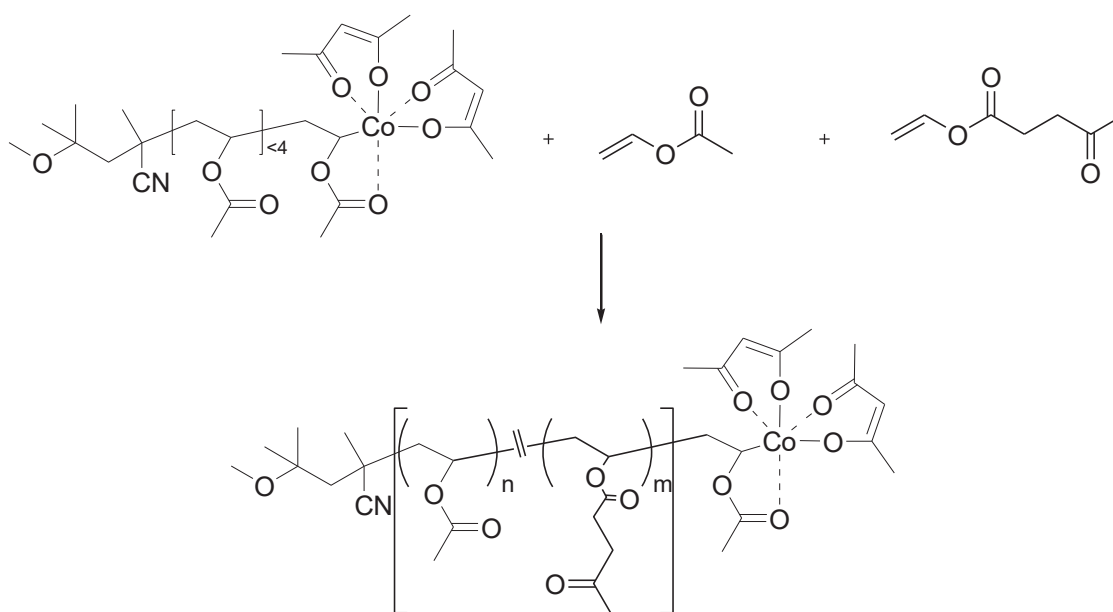


Figure I.25 : Copolymérisation du lévulinate de vinyle par CMRP.

Le poly (acétate de vinyle-co-lévulinate de vinyle) résultant est fonctionnalisé par la suite à l'aide de l'O-benzylhydroxylamine (Figure I.26).

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

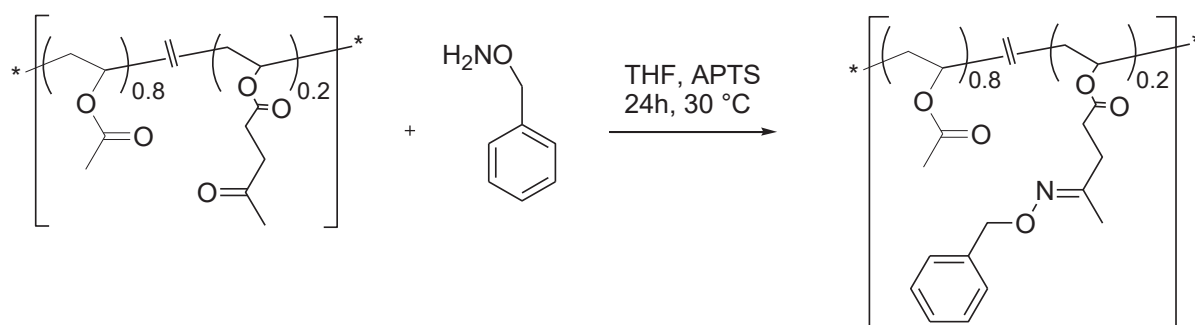


Figure I.26 : Fonctionnalisation du poly (acétate de vinyle-*co*-lévulinate de vinyle).

Le lévulinate de vinyle (LV) a été utilisé aussi comme solvant réactif biosourcée dans les résines de polyester insaturé (UPR) afin de remplacer le styrène (St). Les rapports de réactivité pour la copolymérisation radicalaire du LV avec le fumarate de diéthyle (DEF) (Figure I.27) a été déterminé par la méthode de Jaacks ($r_{VL} = 0,01$ et $r_{DEF} = 0,81$ à 60 °C dans le DMSO- d_6). Les polymères, thermodurcissables, transparents, légèrement jaunâtres et rigides, sont obtenus après un cycle de polymérisation à une température allant jusqu'à 140°C. La préparation de polyesters a eu lieu en mélangeant le LV avec la matrice polyester (congelé sous sa T_g et broyé en poudre fine) pendant 5 h à 500 tr/min. Lors de cette étude, les auteurs ont montré qu'environ 5,5 % de LV reste à la fin du processus de durcissement et agit comme plastifiant en raison de rapports de réactivité défavorables. Ceci affecte la densité du réseau et par conséquent affaiblit les propriétés mécaniques du réseau de UP-LV par rapport au réseau UP-St.

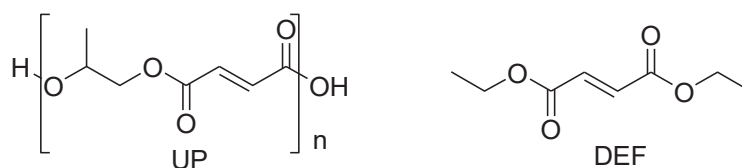


Figure I.27 : Structure chimique du polyester insaturé (UPR) et le fumarate de diéthyle (DEF)

Dans un autre contexte, Zhang et al.⁸¹ ont utilisé l'AL, en tant qu'espaceur dans la synthèse de nouveaux polymère-cisplatines conjugués (Figure I.28).

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

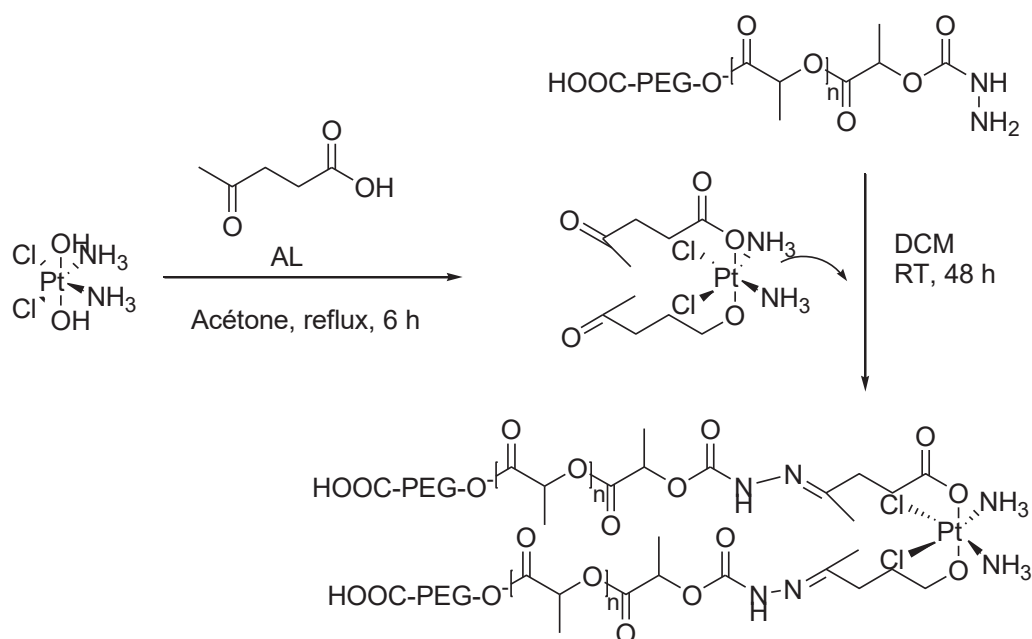


Figure I.28 : Synthèse de polymère-cisplatine conjugué.

L'équipe a montré que les polymère-cisplatine (produits majeurs de la chimiothérapie anti-cancéreuse) conjugués synthétisés peuvent facilement précipiter pour former des nanoparticules thérapeutiques (NP) de diamètres inférieurs à 100 nm en solution aqueuse en raison de leur très faible concentration micellaire critique (CMC). Les NPs résultantes présentent un rendement en cisplatine bien contrôlé et une excellente activité de libération de médicament ce qui permet l'amélioration de cytotoxicité *in vitro* contre les cellules du cancer de l'ovaire par rapport au cisplatine libre (Figure I.29).

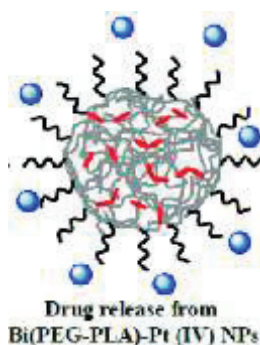


Figure I.29 : Médicament issu des nanoparticules thérapeutiques.

V. Les poly (liquide ionique)s PILs

V.1. Introduction

Les poly (liquides ionique)s sont des analogues macromoléculaires des liquides ioniques (IL)s qui combinent idéalement les propriétés applicatives des ILs avec ceux des matériaux polymères. Par définition, les liquides ioniques sont constitués d'une paire d'ions fortement dissociés et sont des sels organiques possédant une température de fusion inférieure à 100°C. Ils possèdent une conductivité ionique pouvant aller jusqu'à $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante, une stabilité électrochimique pouvant aller jusqu'à 4-5 V vs Li/Li⁺, une faible tension de vapeur ainsi qu'une bonne stabilité thermique. Ces propriétés leur permettent d'être utilisés en tant qu'électrolytes dans diverses applications telles que la production et du stockage de l'énergie⁸²⁻⁸⁵ les lubrifiants⁸⁶, l'organocatalyse,⁸⁷ l'impression 3D,^{84,85,87,88} la chimie analytique,^{89,90} etc... La combinaison de ces propriétés avec celles des matériaux polymères (processabilité, viscoélasticité, adhésion ...) permettent l'utilisation des PILs dans de nombreuses applications (e.g. les cellules solaires à pigments photosensibles (DSSCs),⁹¹⁻⁹³ les batteries,⁹⁴⁻¹⁰⁷ les supercapacités,¹⁰⁸⁻¹¹³ les piles à combustible,¹¹⁴⁻¹¹⁶ les dispositifs électrochimiques,¹¹⁷⁻¹²² les précurseurs de matériaux carbonés,¹²³ les transistors^{124,125} la catalyse,¹²⁶⁻¹³¹ les matériaux antibactériens,¹³²⁻¹⁴⁸ les membranes de séparation gazeuse,¹⁴⁹⁻¹⁶² les capteurs,^{151,163-173} les agents dispersants et stabilisants,¹⁷⁴⁻¹⁸¹ les adsorbants,¹⁸²⁻¹⁸⁴ les colloïdes auto-assemblés,¹⁸⁵ les antioxydant¹⁸⁶ impression.^{187,188}

En revanche, la polymérisation des ILs peut s'avérer plus complexe à mettre en œuvre que celle des monomères classiques. Elle conduit à une forte réduction de la mobilité des paires d'ions et donc à une diminution de la conductivité ionique des PILs par rapport à leurs équivalents moléculaires $\sigma_{DC} < 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Elle peut cependant être contrôlée ce qui permet d'ajuster la structure chimique du squelette des chaînes polymères ainsi que celle des paires d'ions.

Les PILs sont répartis en trois catégories selon la localisation des anions et des cations au sein des chaînes polymères :¹⁸⁹

- Les polycations sont les plus couramment étudiés. Ils sont constitués d'un squelette polycationique et de contre-anions.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- Les polyanions sont constitués d'un squelette polyanionique et de contre-cations. Du fait de la synthèse difficile des monomères correspondants, ils sont beaucoup moins courants que les polycations.
- Les polyzwitterions sont constitués de chaînes où les cations et anions sont attachés de manière covalente à la chaîne principale. Cela a pour effet de réduire la mobilité des ions et par conséquent la conductivité ionique de ces PILs. Ils sont malgré tout utilisés dans des applications telles que les agents lubrifiants,^{190–192} les substituts de membranes biologiques,^{193–196} et les surfaces anti-bioencrassement.^{197–202}

La Figure I.30 représente une classification des PILs sur la base de la localisation de l'espèce chargée.²⁰³

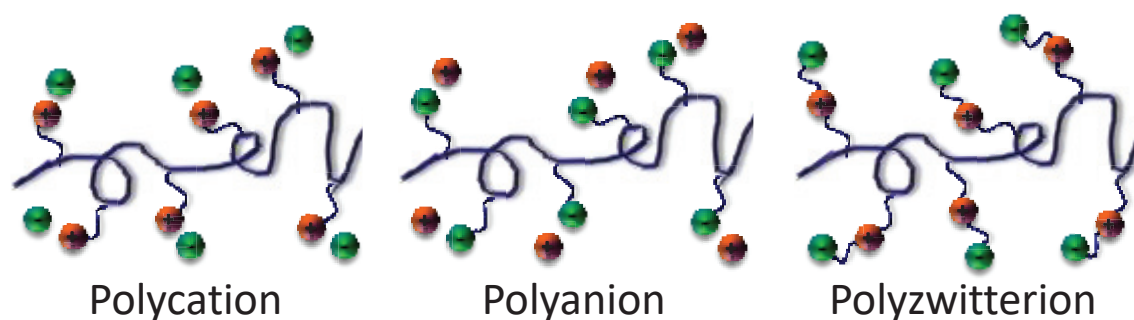


Figure I.30 : Les différentes catégories des poly(liquides ioniques) (PILs).

L'élaboration des PILs est devenue très attractive dans le domaine de la science des matériaux et de la chimie des polymères.^{204–206} Les travaux majeurs portant sur leurs synthèse, propriétés et applications ont été décrits.^{94,154,203,207–214}

Les exemples les plus courants de cations et d'anions utilisés dans la synthèse des PILs sont représentés dans la Figure I.31. Ils comprennent les cations de type imidazolium **1**,¹²⁹ 1,2,4-triazolium **2**,^{102,215} 1,2,3-triazolium **3**,¹⁵⁹ pyridinium **4**^{105,216} ou encore de tetralkylammonium **5** et les contre-anions correspondants. Les PILs anioniques comprennent les anions de type perfluorosulfonyl imides **6**, cyanure de sulfate **7**, sulfonates **8**, phosphonates **9** ou encore carboxylates **10**.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

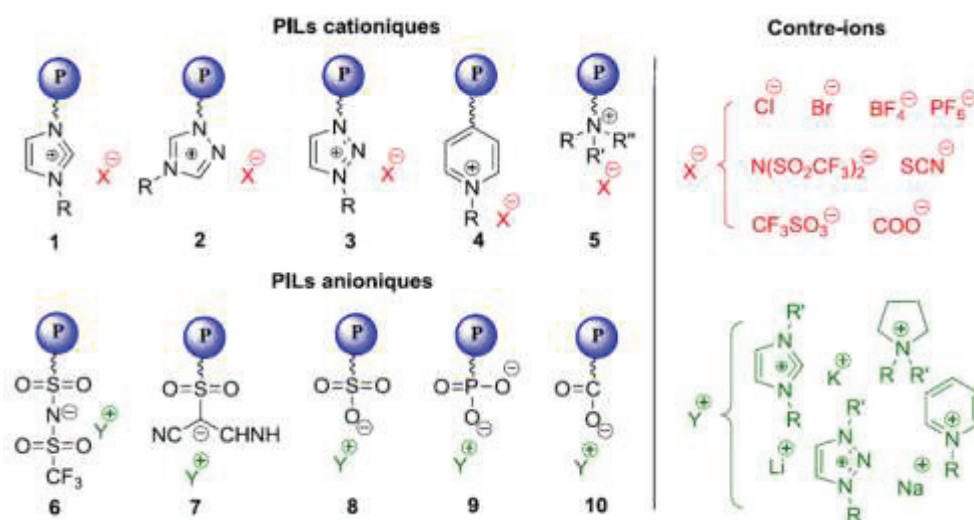


Figure I.31 : Exemples de combinaison de paires d'ions de PILs cationiques et anioniques.

Nous nous intéresserons dans ce qui suit aux PILs cationiques qui est la forme la plus rapportée dans la littérature et qui constitue le sujet de cette thèse. Les structures cationiques de ces polymères appartiennent soit à la chaîne principale soit aux chaînes latérales.

Les PILs cationiques peuvent être élaborés selon plusieurs voies de synthèse. Ces dernières sont séparées d'abord en deux grands groupes : la polymérisation directe d'un monomère de liquide ionique et la modification chimique post-polymérisation d'un polymère existant.¹⁵⁴ Par la suite, en fonction de la méthode de polymérisation utilisée, ces groupes sont également subdivisés en plusieurs classes.

Dans le premier cas, la méthode de polymérisation la plus utilisée est la polymérisation radicalaire classique, nécessitant un amorceur radicalaire thermique²¹⁷, ou un photoamorceur activé par la lumière ultraviolette (UV).²¹⁸.

Néanmoins, d'autres méthodes de polymérisation pour former des PILs ont été citées dans la littérature, telle que les polymérisations radicalaires contrôlées, **RAFT** (reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization), **ATRP** (atom transfer radical polymerization), **NMRP** (nitroxide-mediated radical polymerization), **CMRP** (cobalt-mediated radical polymerization), ou par métathèse par ouverture de cycle **ROMP** (ring-opening metathesis polymerization). Les différentes structures communes de PILs sont présentées dans la Figure I.32 sous forme d'homopolymères et copolymères linéaires statistique ou a

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

blocs (a), copolymères greffés, (hyper)branchés ou dendrimères (b), réseaux et gels chimiques (c) ou colloïdes (d)

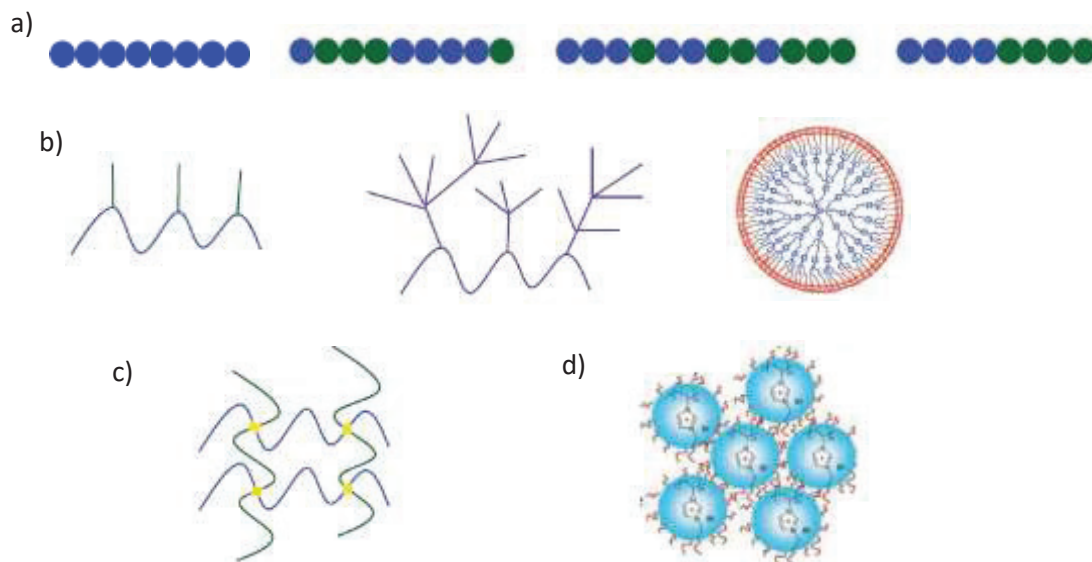


Figure I.32 : Architectures des PILs schématisés.

V.2. Caractéristiques principales des PILs

Comme mentionné précédemment, les PILs permettent de combiner les propriétés particulières des matériaux polymères (propriétés mécaniques, facilité de mise en forme, formation de films) avec celles des ILs (bonnes stabilités électrochimique, chimique et thermique, pression de vapeur négligeable, faible inflammabilité et conductivité ionique élevée). Grâce aux combinaisons illimitées de cations, d'anions et de chaînes principales de structure chimique variées, les PILs possèdent de nombreuses caractéristiques et des applications nombreuses. La plupart des PILs sont des matériaux amorphes ayant des températures de transition vitreuse variant de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ à plus de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Généralement, le contre-anion présente une influence cruciale sur les propriétés physiques déterminantes des PILs. La nature de ce dernier peut être variée par simple réaction de métathèse ionique. En plus de la nature chimique du contre-anion, plusieurs autres paramètres structuraux tels que : substituants du groupe cationique, position du cation, classe et microstructure du polymère ont permis d'identifier les facteurs essentiels influençant des propriétés physiques déterminantes telles que les températures de transition vitreuses, la conductivité ionique

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

(σ_{DC}), la solubilité, mais aussi la stabilité électrochimique, la sélectivité vis-à-vis du CO_2 ,²¹⁹ les capacités d'auto-assemblage,²²⁰ ou la thermosensibilité.^{221,222}

V.3. Principales applications des PILs

Suite à la combinaison des propriétés des ILs et celles des polymères, les PILs ont émergé comme une nouvelle classe de polyélectrolytes trouvant des applications potentielles dans divers domaines tels que ceux mentionnés sur la Figure I.33. La majorité de ces applications est détaillée davantage dans les parties suivantes.

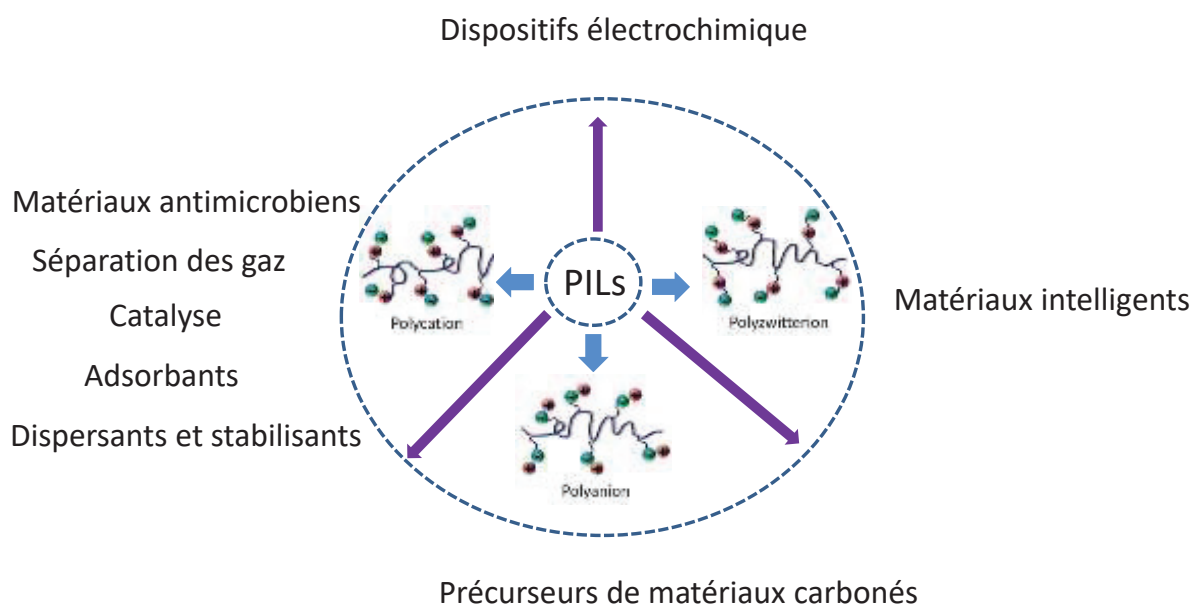


Figure I.33 : Domaines d'applications des PILs.

V.3.1. PILs pour dispositifs électrochimiques

Les électrolytes à base de PIL présentent des conductivités ioniques allant jusqu'à $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à 25 °C, de stabilités thermiques (jusqu'à 350 °C) et des fenêtres de stabilité électrochimiques élevées (jusqu'à 5 V vs Li^+/Li). Par conséquent, les PILs ont été étudiés pour diverses applications de dispositifs électrochimiques,¹¹⁸ telles que les électrolytes pour les cellules solaires à pigments photosensibles,^{91,92,223} les batteries,^{94,121} les supercapacités,^{108,223} les piles à combustible,¹¹⁴ les transistors,¹²⁴ etc..

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

• Cellules solaires à pigments photosensibles (DSSCs)

Certains PILs ont été utilisés en tant qu'électrolytes donneur d'électrons dans les cellules solaires à pigments photosensibles (DSSCs).⁹² Ils ont pour rôle d'assurer la conduction avec l'électrode inférieure (généralement en platine) dans un matériau conducteur (généralement en TiO_2) et de compatibiliser le pigment photosensible fixé sur la contre-électrode supérieure. Wang et al. ont synthétisé une série d'électrolytes basés sur un PIL à base imidazolium à différents contre-anion halogénés (I^- ou Br^-) et possédant différents groupes alkyles dans la chaîne latérale.^{224–226} Ils ont montré que le PIL avec une chaîne latérale éthyle possède la conductivité ionique la plus élevée de $3,63 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Ces dernières années, d'autres PILs ont été synthétisés en incorporant une chaîne polymère dans les fragments liquides ioniques en tant qu'électrolytes quasi-solides pour les DSSC⁹² et la plupart d'entre eux ont montré une amélioration significative de leurs performances (jusqu'à 8,18% d'efficacité) et une conservation jusqu'à 95% de leur efficacité initiale après un test de stabilité au repos pendant 1000 h (Figure I.34).⁹¹

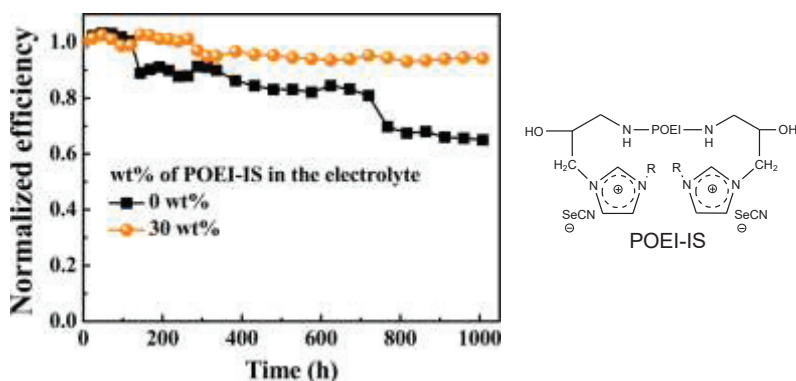


Figure I.34 : Durabilité de DSSCs e utilisant des électrolytes contenant 0 et 30% de POEI-IS.⁹¹

• Batteries

Dans le demaine des batteries au lithium, les gels électrolytes à base de polymères (GPE) permettent d'immobiliser les électrolytes liquides réduisant ainsi la formation de dendrites.²²⁷ Cependant, les gels électrolytes à base des polymères classiques tels que le polyoxyde d'éthylène, le polyfluorure de vinylidène et le polyacrylonitrile sont moins stables au cours du temps.^{228,229} À ce propos, les PILs sont meilleurs et possèdent une bonne stabilité électrochimique leur permettant d'être utilisés en tant qu'électrolytes dans des applications variées.¹¹⁷

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Mecerreyes et al. ont étudié l'application d'un mélange de PIL à base de pyrrolidinium et d'un sel de bis (trifluoromethanesulfonyl) imide de Lithium (LiTFSI) dans des batteries aux ions lithium.²³⁰ Les électrodes de ces GPEs présentent une résistance interfaciale stable dans le temps et de bonnes performances de charge/décharge du lithium.

Par ailleurs, Li et al. ont préparé des PILs à base de guanidinium pour application dans le domaine des batteries au lithium. Ils ont utilisé des gels électrolytes à base de Li/LiFePO₄ ce qui a permis d'obtenir une batterie possédant une capacité de décharge d'environ 140 mA h g⁻¹ à une vitesse de 0,1 C à 80 °C.²³¹ La même équipe a utilisée des PILs à base d'ammonium pour avoir une batterie possédant une capacité de décharge intéressante à une vitesse de 0,1 C à 60 °C.^{232,233}

Des PILs à base imidazolium ont démontré une capacité de décharge égale à 160 mA h g⁻¹ à une vitesse de 0,1 C et à 60 °C.^{104,234} Zhang et al. ont été les premiers à proposer un électrolyte dicationique composé d'un mélange de PIL à base d'imidazolium avec un sel de LiTFSI. La capacité de décharge obtenue dans ce cas est de 120 mA h g⁻¹ à une vitesse de 0,1 C à température ambiante permettant ainsi d'utiliser l'électrolyte en tant que batteries au lithium.²³⁵

La puissance des batteries au lithium utilisant des électrolytes polymères est généralement limitée par le gradient de concentration du sel de lithium. Les polyélectrolytes conducteurs d'ions simples représentent une solution idéale car leur nature empêche la polarisation.¹⁵³ Shaplov et al. ont développés des polyélectrolytes conducteurs d'ions simples comprenant des copolymères à bloc. Les polyélectrolytes de ces copolymères ont été utilisés en tant que polyélectrolytes solides et en tant que liants dans la formulation de la batterie lithium avec une capacité spécifique allant jusqu'à 130 mA hg⁻¹.¹⁰⁶ La même équipe a proposé le premier exemple des GPEs conducteurs d'ions simples à base de polyuréthane (SIPU), à base de diisocyanate isophorone (IPDI), des blocs de polyéthylène glycol (PEG) et un ester fonctionnalisé par un diol anionique possédant un groupe pendant TFSI et des contre-ions de type lithium (bis-MPTFSI). Ils ont prouvé les performances de ces GPEs à température ambiante (Figure I.35).¹⁰¹

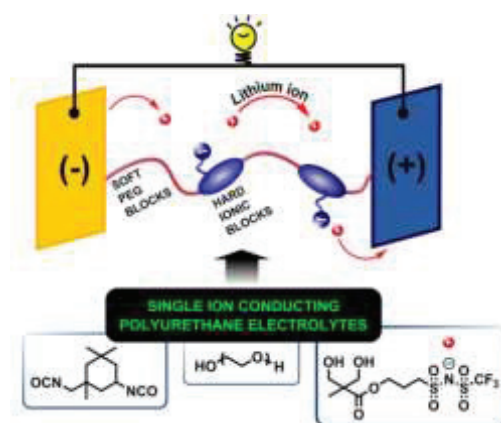


Figure I.35: Représentation schématique de polyélectrolytes conducteurs d'ions lithium à base de polyuréthane utilisés pour la batterie au lithium.¹⁰¹

Les électrolytes à base de polymères solides (SPE) avec des propriétés mécaniques suffisantes et une bonne stabilité électrochimique pourraient aussi résoudre efficacement le problème.^{236–239} Récemment, Chen et al. ont proposé un électrolyte à l'état solide à base d'imidazolium et polyoxyde d'éthylène greffés sur une chaîne de polysiloxane permettant d'obtenir une conductivité élevée ($\sigma_{DC} = 3,56 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante), une fenêtre large de stabilité électrochimique (ESW = 5,4 V vs Li^+/Li) et une grande résistance à la croissance de dendrites. Utilisé dans une batterie $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$, ce SPE a permis d'obtenir une batterie possédant une capacité de décharge de $128,8 \text{ mAh.g}^{-1}$ à température ambiante.²⁴⁰

• Supercapacités

L'une des stratégies les plus prometteuses pour la construction des supercapacités (SCs) flexibles et légères est de remplacer les électrolytes liquides par des polymères électrolytes solides ou quasi-solides.^{241,242} Par conséquent, Les électrolytes à base de PILs ont été considérés comme des électrolytes solides idéaux pour les SCs. Marcilla et al. ont proposé le premier exemple de performance de SC quasi-solide basé sur un gel électrolyte constitué d'un mélange de PIL à base pyrrolidinium à contre-anion TFSI et d'un IL analogue, permettant d'obtenir une conductivité supérieure à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ et d'observer à température ambiante une densité d'énergie de 32 Wh.kg^{-1} et une capacité spécifique de 100 F.g^{-1} .⁵⁵ Depuis, des membranes quasi-solides pour les SCs constituées d'une matrice PIL à base pyrrolidinium²⁴³ ou imidazolium¹¹² et un contre anion TFSI en mélange avec des ILs analogues ont été rapportés dans la littérature. Les SCs ainsi obtenus présentent des

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

densités d'énergie variant de 9,8 à 14,2 Wh.kg⁻¹ et une capacitance spécifique variant de 40,8 à 101 F.g⁻¹ à température ambiante.

D'autre part, Liu et al. ont proposé un gel électrolyte biodégradable basé sur le mélange d'un polyvinyle alcool (PVA) un sel TFSI en solution dans un IL à base de imidazolium à contre anion TFSI permettant d'obtenir ainsi une conductivité ionique élevée ($\sigma_{DC} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) à température ambiante, une densité d'énergie de 10,3 Wh.kg⁻¹ et une capacité spécifique de 101 F.g⁻¹.¹¹¹

Récemment, Shaplov et al. ont développé les premiers exemples d'électrolytes solides pour les SCs comportant des polymères flexibles. Ils ont synthétisé deux nouvelles familles de PILs ayant une masse molaire moyenne en nombre élevée, une faible T_g (- 59 à - 10 °C) et une conductivité ionique supérieure à $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. Les auteurs ont étudié la construction de l'électrode par la combinaison de trois polymères électroactifs, à savoir le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), la polypyrrole (PPy) et le poly(3-méthylthiophène) (P3MT), avec PIL 2. Le PIL 1 présente une conductivité supérieure par rapport aux autres PILs et il est utilisé comme séparateur (Figure I.36). Parmi les SCs testés la meilleure capacité spécifique obtenue est égale à 2,8 F.g⁻¹ à 25 °C et la meilleure densité d'énergie est de 1,39 Wh.kg⁻¹ suite à une combinaison optimale PPy+PPIL2 / PIL1 / PPy+PPIL2.¹⁰⁸

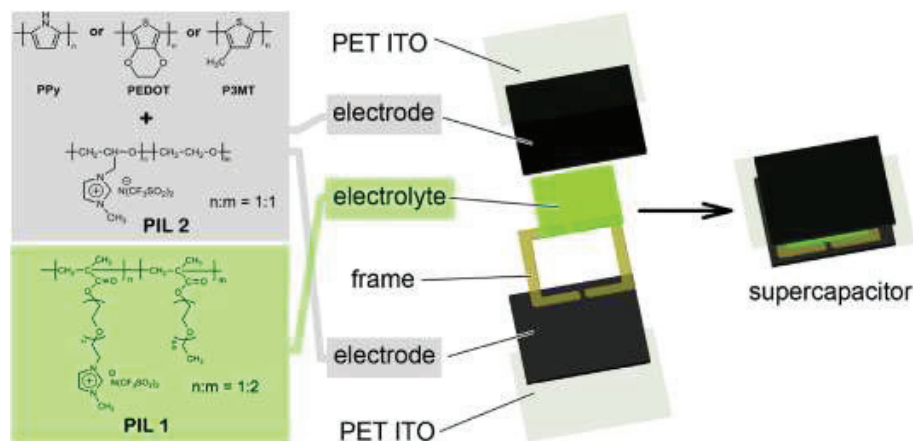


Figure I.36: Représentation schématique des supercondensateurs à polymères flexibles développés par Shaplov et al.¹⁰⁸

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- **Piles à combustibles :**

Les piles à combustibles sont considérées comme une technologie de conversion d'énergie qui permet de remplacer les énergies fossiles conventionnelles grâce à leur haute efficacité et leurs faibles émissions polluantes. Le nafion est un matériau de membrane électrolytique à base de polymère pour les piles à combustible, qui présente d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques et une conductivité protonique égale à $5.98 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ lorsqu'il est bien hydraté.^{244,245} Cependant, il est impossible pour les piles à combustible de fonctionner à des températures supérieures à 80 °C en raison de l'évaporation de l'eau. Par conséquent, le remplacement de l'eau par des porteurs de protons non aqueux à faible volatilité, tels que les ILs protiques, est particulièrement avantageux pour les piles à combustibles à haute température dans des conditions anhydres.^{246,247} En général, les membranes conductrices protonique (PEM) ont été préparées en incorporant les ILs dans une membrane de poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVdF).²⁴⁸⁻²⁵⁰ Les membranes d'électrolytes obtenues présentent une conductivité ionique allant jusqu'à environ $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ à des températures élevées (entre 100 et 140°C).

Yan et al. ont synthétisés des membranes conductrices de protons via la polymérisation de microémulsion,²⁵¹ présentant de bonnes stabilités thermiques et de bonnes propriétés mécaniques, ainsi que des conductivités allant jusqu'à environ $1 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ à 160 °C.¹⁷³ Ces membranes à base de PIL combinent les conductivités élevées des protons et de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, le fonctionnement à long terme des membranes à base de PIL pourrait être affecté par une libération progressive du PIL pendant le fonctionnement de la pile à combustible. Par conséquent, des membranes hybrides conductrices de protons ont été préparées via la réticulation in situ d'un mélange de styrène/acrylonitrile, des PIL et des nanoparticules de silice (ou nanosphères de silice mésoporeuses).²⁵²⁻²⁵⁴

Le groupe de Yan a également préparé des membranes conductrices protoniques à base d'un mélange de PIL à base imidazolium et d'acide phosphorique (H_3PO_4), qui présentent une bonne stabilité thermique et une conductivité protonique élevée allant jusqu'à l'ordre de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ à 160 °C.²⁵⁵

Récemment Wang et al. ont proposé une nouvelle méthode pour obtenir des membranes composites à base de polybenzimidazole et de PILs.¹¹⁴ Les membranes obtenues présentent

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

de bonnes propriétés mécaniques et d'excellentes résistances thermiques et oxydative. Les membranes avec la plus forte teneur en PIL présentent une conductivité protonique égale à $0,117 \text{ S cm}^{-1}$ à 170°C .

Comparées aux piles à combustible protoniques, les piles à combustible à membranes alcalines échangeuses d'anions (AAEMs) sont un type de pile à combustible, dans laquelle les porteurs de charge sont des ions hydroxydes au lieu de protons. Dans le domaine en plein essor des piles à combustibles anioniques, les catalyseurs sont généralement stables dans les milieux basiques. Ces améliorations permettent l'utilisation de catalyseurs à base de métaux non précieux (tels que le nickel et l'argent) et réduisent ainsi le coût des piles à combustible.²⁵⁶

Yan et al. ont rapporté le premier exemple d'électrolytes alcalins à base de cations imidazoliums destinés à des applications de piles à combustible alcalines.²⁵⁶ Les effets des substituants et de leurs positions sur la stabilité alcaline des cations imidazolium et de leurs AEM correspondants ont été étudiés par spectroscopie de résonance magnétique (RMN) et par calculs théoriques.^{257–261}

Enfin, Freire et al. ont synthétisé des AEMs, constituées de PILs à base d'ammonium et de nanocellulose bactérienne. Ces membranes nanocomposites présentent de bonnes propriétés mécaniques et une stabilité thermique et une conductivité anionique allant jusqu'à $10,0 \text{ mS cm}^{-1}$ à 94°C et à une humidité relative de 98%.¹¹⁶

Les membranes à base de PILs offrent d'importantes innovations dans le développement des piles à combustible, renforçant ainsi la progression et la mise en œuvre de stratégies visant à produire une énergie indépendamment des sources fossiles. Cependant, la plupart des recherches sont encore au stade des études théoriques ou de la recherche fondamentale. Les travaux futurs viseront à développer des membranes à base de PILs à haute stabilité chimique et mécanique et à conductivité élevée, afin de mettre en œuvre ces types d'électrolytes de manière rentable pour obtenir des dispositifs de hautes performances.

• Autres Dispositifs électrochimiques

Les PILs peuvent également être utilisés dans le domaine des dispositifs électrochimiques, tels que des écrans d'information, des tubes à rayons cathodiques, des dispositifs de stockage, des obturateurs électromagnétiques et des miroirs. A titre d'exemple, Shaplov et al ont préparé des dispositifs électrochimiques (ECD) en utilisant un électrolyte à l'état solide à base polyimidazolium.²⁶² Les ECDs ainsi obtenu possèdent un temps de commutation rapide de 3 s, un rendement de coloration élevé ($390 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ à 620 nm), un contraste optique maximal de 22%, et des cyclages dans l'air et sous vide (Figure I.37).

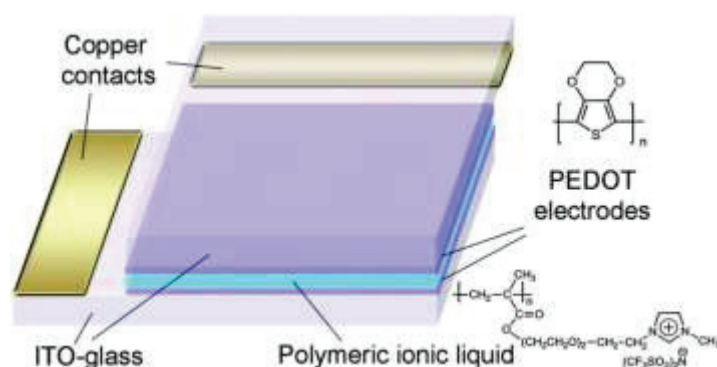


Figure I.37 : Représentation schématique d'un dispositif électrochimique symétrique PEDOT/PIL/PEDOT.²⁶²

Chen et *al.* de leur côté ont proposé des électrolytes PIL thermo et électro sensibles. Les comportements électro et thermosensibles peuvent être observés simultanément sous des stimulations électriques et thermiques, ce qui démontre les applications de fenêtre intelligente à double réponses.²⁶³

Dans le domaine de transistors organiques, le dopage électrochimique des cations mobiles par l'ajout d'un IL à un conducteur ionique unipolaire diminue les performances d'électrolyte-gated transistors (EGTs) organique de type-n. Par conséquent, il est essentiel d'acquérir un électrolyte unipolaire pour assurer le développement des semi-conducteurs organiques de type-n et empêcher le dopage électrochimique défavorable.¹²⁴ A titre d'exemple, Choi et *al.* ont rapporté la synthèse d'un copolymère triblocs composé d'un PIL à base imidazolium à contre anion TFSI et de styrène.¹²⁴ Le copolymère tribloc obtenu est utilisé comme gate diélectrique pour permettre une faible tension du fonctionnement du EGT de type n (Figure I.38).

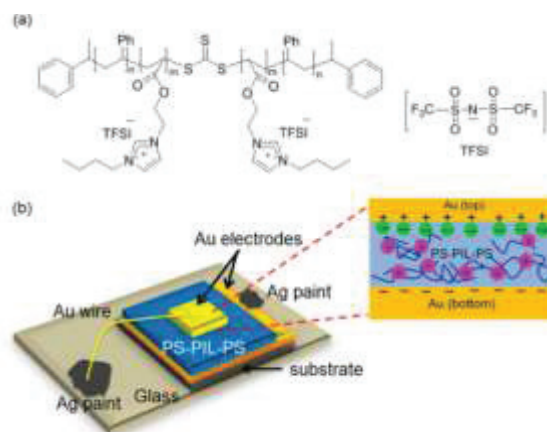


Figure I.38 : (a) Structure chimique du copolymère tribloc PS-PIL-PS. (b) Représentation schématique du condensateur utilisé. Les cations sont attachés de manière covalente au squelette du polymère, tandis que les anions.¹²⁴

V.3.2. Matériaux intelligents

Les PILs sensibles à la température, au pH, à la lumière et à l'oxydoréduction ont été largement étudiés pour leurs applications potentielles dans les matériaux intelligents, ainsi que pour des applications en médecine et en biochimie.^{264–267}

- **Rédox-actifs**

Le comportement réversible de la transition de phase sol-gel des PILs peut être facilement déclenchée par plusieurs stimulus, notamment la température, les réactions rédox électrochimiques et chimiques. Un stimulus électrochimique joue un rôle important dans le contrôle de l'assemblage/désassemblage des systèmes supramoléculaires des PILs électroactifs. A titre d'exemple, Xiong et al. ont synthétisés des nanogels à base de PILs qui sont sensibles à l'oxydoréduction via une copolymérisation radicalaire en chaîne. Les performances des réponses rédox de ces nanogels ont été évaluées par la variation de taille en présence de dithiothréitol (DTT). La capacité de ces nanogels à base de PIL à contrôler la libération a été étudiée en utilisant la rhodamine B comme médicament modèle prototype. Il a été constaté que la DTT pouvait déclencher la libération de rhodamine B (Figure I.39).²⁶⁸

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

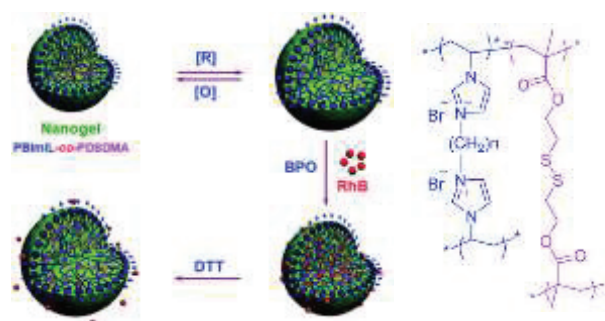


Figure I.39 : Illustration schématique du chargement et de la libération de médicaments déclenchés par oxydoréduction de nanogel à base de PILs.²⁶⁸

• Capteurs

Le développement de matériaux à base de PILs a intéressé aussi le domaine des capteurs. Par exemple, des membranes sensibles au pH ont été synthétisées par photoréticulation d'un PIL à base imidazolium, d'acide acrylique (AA), de *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) et d'acrylonitrile (AN).²⁶⁹ La déformation des membranes PIL peut être ajustée de manière réversible en modifiant les valeurs de pH des solutions aqueuses ou des atmosphères gazeuses (NH₃/HCl) (Figure I.40). Les membranes PIL à double réponse préparées dans le cadre de ce travail pourraient fonctionner comme des actionneurs souples et ont des applications potentielles dans les capteurs avancés et les matériaux fonctionnels.

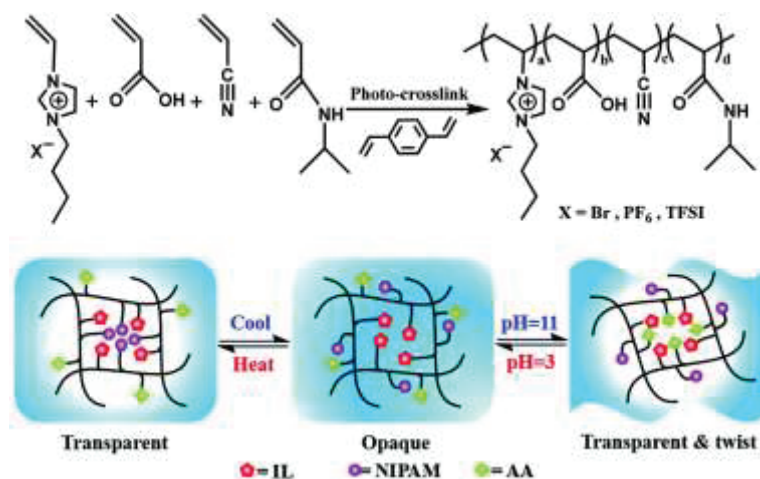


Figure I.40 : Schéma réactionnel de la préparation de membranes à base de PILs par photoréticulation in situ et leur mécanisme pour les comportements sensibles à la thermorégulation et au pH.²⁶⁹

V.3.3. Précurseurs de matériaux carbonés

Les matériaux à base de carbone ont été largement utilisés dans divers domaines, en particulier dans les applications liées à l'énergie.²⁷⁰⁻²⁷³ En tant que précurseurs de carbone, les PILs sont relativement nouveaux mais sont de plus en plus évalués en chimie du carbone.²⁷⁴

Une des originalités des PILs est leur très faible volatilité et leur stabilité thermodynamique élevée qui conduisent à des rendements élevés en carbone lors des processus de carbonisation. Ils peuvent ainsi servir de précurseurs pour la synthèse de matériaux carbonés fonctionnels tout en profitant de caractéristiques telle que des formes et des morphologies bien définies et des composants ajustables pour différents nanomatériaux de carbone; de plus ils ont des propriétés hydrophiles-hydrophobes ajustables et une capacité à former des films et des revêtements homogènes.²⁰² Ainsi, les PILs comprenant des atomes d'azote, de soufre, ou de phosphore conjugués fournissent des sources d'hétéroatomes permettant d'améliorer les propriétés physico-chimiques des carbones dérivés.^{270,275,276} Yuan et al. ont été les premiers à utiliser les PILs comme précurseurs pour la synthèse de matériaux carbonés.²⁷⁷ Smarsly et al. ont étudiés les composants chimiques et les propriétés physico-chimiques des matériaux carbonés dopés par l'azote à partir de différents précurseurs de PIL et de polyacrylonitrile (PAN), ainsi que des mélanges issus de l'électrofilage (Figure I.41).²⁷⁸ Les mélanges carbonisés PIL/PAN révèlent des conductivités électriques élevées allant jusqu'à 320 S cm^{-1} , qui sont attribuées à l'incorporation des atomes d'azote dans le réseau de carbone pendant la carbonisation. Les résultats indiquent que la conductance électrique des carbones dopés en azote dépend fortement de l'environnement chimique des atomes d'azote insérés, de l'évolution microstructurale du réseau carboné qui à son tour est en corrélation avec la température de carbonisation et de la composition chimique.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

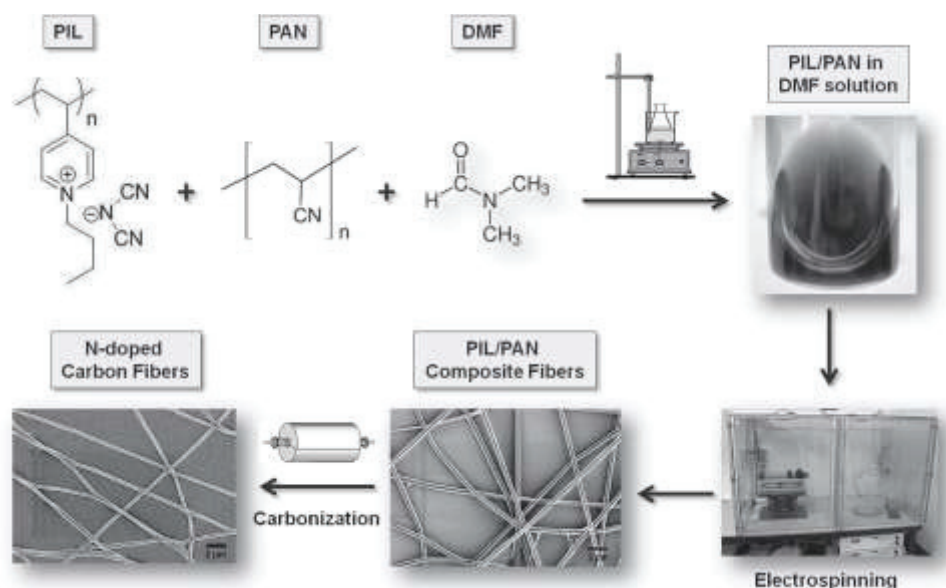


Figure I.41 : Préparation de nanofibres de carbone dopées d'azote.²⁷⁸

V.3.4. Autres utilisations

• PILs pour la catalyse

Les PILs peuvent également être utilisés dans le domaine de la catalyse (organique et organométallique). Le rôle des PILs dans la catalyse pourrait être divisé, dans le support du catalyseur, le catalyseur et le pré-catalyseur.²⁷⁹⁻²⁸¹ L'intérêt principal lors de l'utilisation des PILs pour la catalyse est par la liberté de choisir le cation et l'anion, la forme accordable dans les structures macromoléculaires et techniques modernes de traitement des polymères.

Les PILs peuvent être utilisés comme supports d'espèces catalytiques métalliques. L'incorporation de nanoparticules de métal dans les PILs peut aider à préparer des matériaux hybrides multifonctionnels qui combinent des polymères, ayant la flexibilité, la capacité de traitement, et la durabilité mécanique, avec les propriétés électriques et catalytiques des NPs inorganiques.

Li et al. ont développé des nanoparticules magnétiques (CoFe_2O_4) greffés par des catalyseurs de type PIL via une méthode de greffage en surface.²⁸² Ces catalyseurs ont été appliqués à la transestérification et la condensation de Knoevenagel à des rendements d'environ 93 et 97%, respectivement. De plus, les catalyseurs peuvent être facilement récupérés à l'aide d'un champ magnétique externe et après avoir été réutilisés quatre fois, ils conservent environ 76,1 et 68,5% de leurs performances catalytiques.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Les PILs (sans catalyseurs métalliques) peuvent être utilisés directement comme catalyseurs et ils sont facilement séparés et recyclés. Des catalyseurs homogènes et hétérogènes, tels que les sels d'imidazolium, ont été développés pour la synthèse de carbonates cycliques à partir de CO_2 et les époxydes. Les cations imidazoliums peuvent être hétérogènes par polymérisation ou immobilisation chimique sur des polymères supports pour utilisation en tant que catalyseurs hétérogènes.^{283,284} Dyson et al. ont préparé des sels de poly(imidazolium), qui sont des catalyseurs hétérogènes sans métaux efficaces pour la transformation de CO_2 en époxydes pour obtenir des carbonates cycliques à pression atmosphérique sans conditions de solvant.¹²⁶

Bhagat et al. ont synthétisé un catalyseur de type PIL à base benzimidazolium (SAFBPIL), utilisé pour l'estérification de l'acide lévulinique (AL) avec l'éthanol avec une sélectivité supérieure à 99,5% (Figure I.42).¹²⁷ Le catalyseur hétérogène a été réutilisé jusqu'à cinq cycles sans perte significative de l'activité catalytique et il présente une stabilité thermique (jusqu'à 270 °C). De plus, des applications prospectives du lévulinate d'éthyle (LE) en tant qu'additif pour biocarburants/carburants oxygénés ont été confirmées en mélangeant 7,5 et 10% de LE avec un échantillon de diesel réel et acquérir des propriétés comparables à celles du diesel réel.

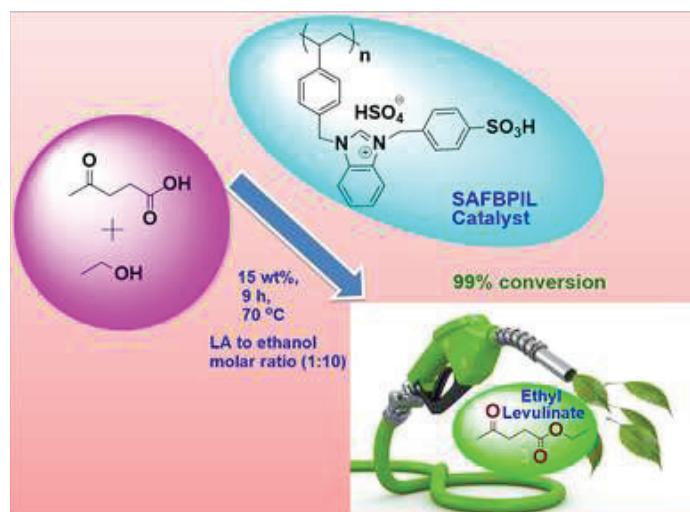


Figure I.42 : Structure chimique du catalyseur SAFBPIL utilisé pour l'estérification de l'acide lévulinique.¹²⁷

Les PILs peuvent également être utilisés comme pré-catalyseurs de poly(carbène *N*-hétérocyclique)s (PNHC). Taton et al. ont développés différents types de PILs à base *N*-vinylimidazolium en tant que précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs) pour

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

l'organocatalyse de réactions de trans-estérification, de condensation benzoïne, de cyanosylation ainsi que pour l'addition sur des composés soufrés (CS_2 ou isothiocyanates) et de fixation de sels métalliques (métallations) dans des conditions homogènes.^{129,130,279,285–}

²⁸⁷ A titre d'exemple, une série de copolymères statistiques de type PIL (poly(styrène)-co-poly 4-vinylbenzyléthylimidazolium) acétate)) ont été synthétisés par copolymérisation radicalaire en solution méthanolique (Figure I.43).¹²⁹ Ces PILs ont été déprotonés à l'aide d'une base forte pour produire des PNHCs.

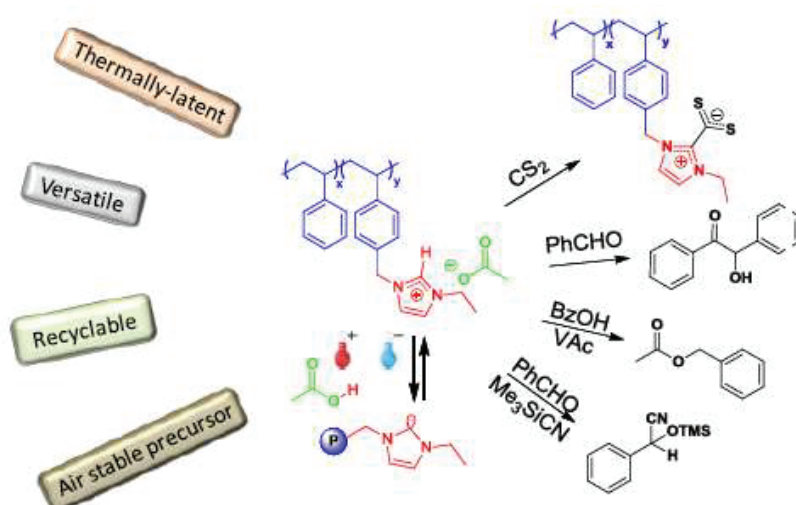


Figure I.43 : Copolymères statistiques de type PIL développés par Taton et *al.*¹²⁹

• PILs pour des matériaux antimicrobiens

Les infections bactériennes constituent l'un des principaux défis de la santé publique dans le monde.^{136,288,289} Les méthodes les plus utilisées pour traiter les infections bactériennes sont les thérapies aux antibiotiques. Cependant, les antibiotiques traditionnels deviennent moins efficaces en raison du développement de souches bactériennes résistantes aux médicaments.¹³⁶ Par conséquent, le développement des nouveaux matériaux antibactériens alternatifs et très efficaces a gagné une attention considérable.^{290,291} Avec le développement d'agents antimicrobiens, les polymères cationiques substitués par l'ammonium quaternaire, le pyridinium, l'imidazolium ou le phosphonium sont largement utilisés. Au cours des dernières années, les PIL cationiques, une nouvelle sous-classe de polymères cationiques aux propriétés physicochimiques uniques, ont également suscité un grand intérêt en tant qu'agents antimicrobiens. Leur mécanisme implique essentiellement des interactions

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

électrostatiques des fragments cationiques avec la membrane bactérienne chargée négativement, mais les segments hydrophobes sont également impliqués dans le mécanisme car ils s'insèrent dans la région interne et hydrophobe de la membrane, ce qui contribue à la rupture de la membrane et à la lyse cellulaire.¹³² Ces dernières années, les PILs cationiques, une nouvelle sous-classe de polymères cationiques aux propriétés physicochimiques uniques, ont également suscité un grand intérêt en tant qu'agents antimicrobiens prometteurs qui sont capables de lutter contre un large spectre de souches de bactéries et de champignons.¹³²

Les PILs à base imidazolium ont montré un large spectre d'activités antimicrobiennes.^{134,292,293} A titre d'exemple, Wang et al. ont synthétisé une série de PILs à base imidazolium avec différentes longueurs de chaîne alkyle via une simple polymérisation radicalaire, et ils ont étudié les activités antibactériennes des nanoparticules de PILs obtenues contre *Escherichia coli* (*E. coli*) et *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*).¹³⁵ L'effet de la longueur de la chaîne alkyle et des anions sur l'efficacité antibactérienne a été exploré. En particulier, la contribution individuelle de l'effet hydrophobe et des interactions électrostatiques aux propriétés antibactériennes a été déterminée en introduisant des unités chargées négativement dans les PILs. Ces nanoparticules de PILs présentent d'excellentes activités antibactériennes et une faible cytotoxicité, ce qui indique une application prometteuse en tant que matériaux antibactériens (Figure I.44).

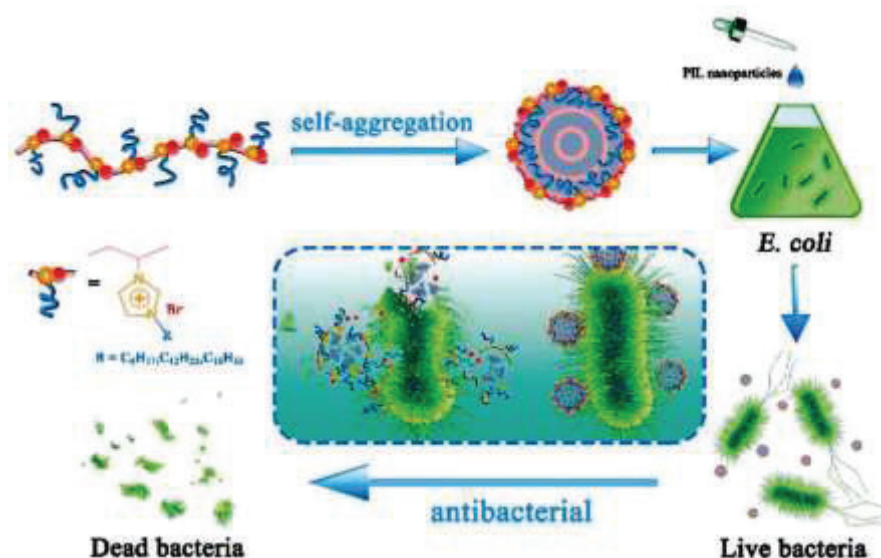


Figure I.44: Mécanisme antibactérien des nanoparticules de PILs.¹³⁵

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Yan et al. À leur tour, ont étudié les relations structure –activité antibactérienne entre les monomères ILs, PILs et membranes PILs à base imidazolium avec divers substituants.¹⁴¹ Les effets de la longueur de la chaîne carbonée de substitution à la position *N*-3 et la densité de charge du cation imidazolium (mono- ou bis-imidazolium) sur les activités antimicrobiennes contre *S. aureus* et *E. coli* ont été étudiées.

Bien que les polymères à base d'imidazolium ont été largement étudiés pour des applications antimicrobiennes, les PILs à base d'ammonium quaternaire ont été moins développés. Les membranes PILs à base d'ammonium quaternaire ont été étudiées et comparées aux membranes à base d'imidazolium (Figure I.45).¹⁴⁸ L'activité a été évaluée avec *S. aureus* à Gram positif et *S. aureus* résistant à la méthicilline (MRSA), des bactéries *E. coli* à Gram négatif et des champignons de *C. albicans*. Remarquablement, les PILs à base d'ammonium quaternaire ont montré des rendements plus élevés après 4h de contact avec les microorganismes.

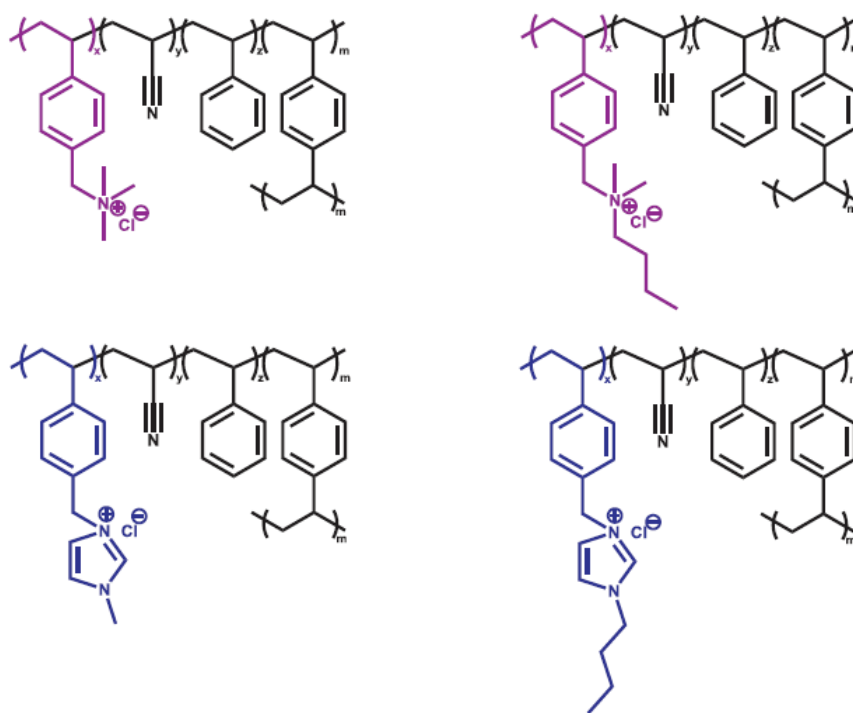


Figure I.45: Structures chimiques de membranes à base d'ammonium quaternaire et d'imidazolium obtenues par photoréticulation.¹⁴⁸

D'autres études ont toutefois indiqué une faible activité des PILs à base d'ammonium quaternaire. Par exemple, il a été rapporté que l'activité antimicrobienne d'une série de monomères et de polymères d'ILs basés sur le cation ammonium et une variété de contre-

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

anions.²⁹⁴ L'activité antimicrobienne a été testée contre différentes bactéries. Dans ce cas, les PILs ne présentent aucune activité antimicrobienne bien que les monomères ILs ont montré une efficacité significative. Cette faible activité pourrait être attribuée à la forte interaction électrostatique entre les polycations et leurs homologues anioniques. Cela a mis en évidence l'importance du contre-ion dans l'activité antimicrobienne de ces systèmes.²⁹⁵

Les ILs à base de pyrrolidinium sont généralement moins toxiques que les ILs à base d'imidazolium²⁹⁶ mais ils ont été beaucoup moins étudiés en tant qu'agents antimicrobiens.²⁹⁷ Yan et al. ont également préparé une série de monomères ILs à base de pyrrolidinium et les PILs correspondants par polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT.¹⁴² De la même manière que les résultats obtenus avec les ILs et les PILs à base d'imidazolium, l'efficacité antimicrobienne contre les bactéries *E. coli* et *S. aureus* a augmenté avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. Encore une fois, les PILs présentent des valeurs de concentration minimale inhibitrice (MIC) inférieures à celles de leurs monomères ILs correspondants, indiquant de meilleures activités antimicrobiennes. De manière remarquable, les valeurs de MIC trouvées dans ces structures à base pyrrolidinium sont, en général, inférieures à celles trouvées dans les structures analogues à base imidazolium.¹⁴¹

Une nouvelle classe de PILs à base de 1,2,3-triazolium a été développée pour diverses applications, notamment leurs utilisations en tant que composés antimicrobiens.²⁰³ Fernández-García et al. ont largement étudié des systèmes à base de 1,2,3-triazolium en tant qu'agents antimicrobiens.^{139,298-304} Ces polyélectrolytes présentent une excellente activité antimicrobienne contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives, et les champignons avec une sélectivité élevée.

• Adsorbants de type PILs

La séparation du CO₂ constitue un domaine d'application important pour les ILs, en raison de la solubilité réversible du CO₂.³⁰⁵⁻³⁰⁸ Il a été constaté que les PILs ont conduit à une plus grande efficacité de capture du CO₂ par rapport aux ILs correspondants.^{26,153,163,165,309,310} La structure chimique des polycations influe fortement sur les capacités en capture en CO₂.³¹¹ Par exemple, les PILs à base d'ammonium possèdent une plus forte absorption de CO₂ que

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

les PILs à base d'imidazolium, en raison de leurs densités de charge positives plus importantes et de leurs interactions plus fortes avec le CO₂.³⁰⁹

Einloft et al. ont synthétisé une série de polyuréthanes à base d'imidazolium. La présence de groupes azotés et polyéthers dans la structure des polymères alliés au cycle imidazolium s'est révélée intéressante pour la capture du CO₂.³¹¹ Ces auteurs ont rapportées le premier PIL anionique à base de polyuréthane (PU) pour la capture de CO₂ synthétisée par des méthodes de modification de polymères.^{155,311} Recemment, ils ont étudié aussi les effets de la structure chimique du polyol et des contre-cations (imidazolium, phosphonium, ammonium et pyridinium) sur la sélectivité CO₂/CH₄ de PILs anioniques à base de PU. L'influence de la pression et de la température dans l'affinité pour le CO₂ a également été évaluée.¹⁵¹

Les membranes PILs offrent des avantages techniques et économiques par rapport aux autres technologies de séparation pour la capture du CO₂ des flux de gaz de combustion provenant de combustibles fossiles, ainsi que pour la séparation et la purification du gaz naturel. Par exemple, des PILs à base phosphonium ont été étudiés comme solutions de remplacement des PILs d'ammonium et d'imidazolium pour des applications potentielles de transport et de séparation. Noble et al. ont rapporté les effets de la longueur de la chaîne alkyle cationique du poly([(tri-n-alkyl) vinyl-benzylphosphonium] [bis (trifluorométhylsulfonyl) imide]) (P ([PnnnVB] [Tf2N])), n = 4, 6, 8) sur les propriétés de séparation des gaz.³¹²

Récemment, Mecerreyes et al. ont développées des microcapsules magnétiques à absorption d'huile par encapsulation d'une solution aqueuse de NPs magnétiques dans des matériaux liquides à base de PILs nanoparticulaires.³¹³ L'exposition aux vapeurs de chloroforme a produit des microcapsules magnétiques présentant un équilibre entre la porosité de la coquille et la stabilité mécanique de la capsule, et sans effondrement de l'évaporation de l'eau. Les microcapsules vides présentent une sélectivité élevée pour l'adsorption de l'huile dans des mélanges huile / eau. La capacité d'adsorption (11 g d'huile par gramme de capsule) était légèrement supérieure à la norme de référence pour les sorbants synthétiques à base d'huile, le polypropylène (10 g d'huile par gramme de sorbant) (Figure I.46).

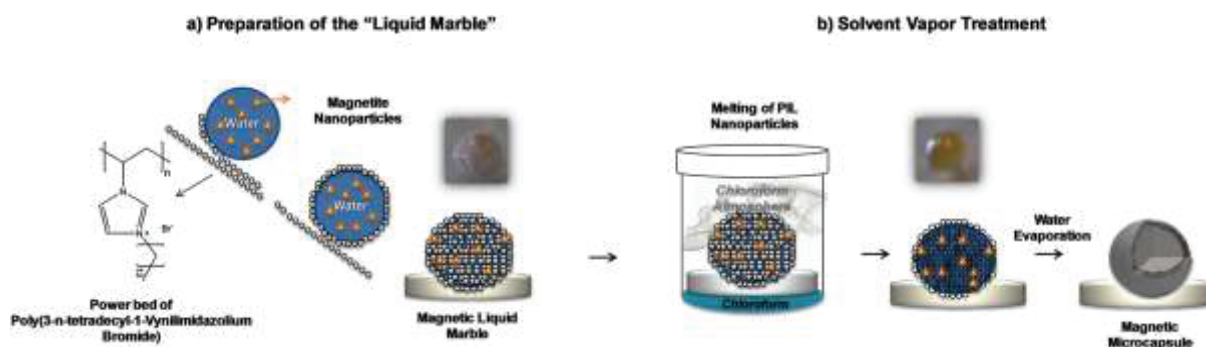


Figure I.46 : Représentation schématique de la préparation du matériau liquide à base de PILs nanoparticulaire et du traitement à la vapeur de solvant.³¹³

- **PILs comme dispersants et stabilisants :**

Les PILs à base d'imidazolium sont des dispersants très efficaces pour les matériaux nanocarbonés dans les suspensions aqueuses et organiques. Le cycle cationique à cinq atomes contenant de l'azote aromatique peut non seulement se coordonner avec des ions métalliques, mais peut subir également des interactions cation – π avec des nanostructures de carbone aromatiques. Le processus de dispersion est généralement conduit via un traitement aux ultrasons de la phase dispersée dans une solution aqueuse contenant des PILs à base d'imidazolium.

Les PILs adsorbés physiquement ont contribué à améliorer la stabilité à long terme des dispersions de graphène. Dans ce contexte, Texter et al. ont montré l'exfoliation des agrégats de graphène dans l'eau à des concentrations allant jusqu'à 5% en poids (166 fois supérieures à la concentration précédemment relevée) en utilisant des copolymères triblocs et des copolymères nanolatex à base d'un tensioactif réactif de type IL acrylate.³¹⁴

Récemment, Ren et al. ont rapporté un système nanocomposite constitué de PIL à base d'imidazolium, d'oxydes de graphène chimiquement réduits (G) et d'élastomère acrylate (AE). L'hybride a été synthétisé par l'interaction $n-\pi$ du graphène et des PILs, ce qui a amélioré la compatibilité et la dispersion du graphène dans l'AE. Le nanocomposite résultant possède des propriétés satisfaisantes, telles qu'une propriété diélectrique, un faible module d'élasticité et une bonne stabilité thermique, provenant des PILs à la surface du graphène fonctionnant comme des espaceurs et diminuant ainsi les courants de fuite induits par le contact direct du graphène (Figure I.47).¹⁷⁶

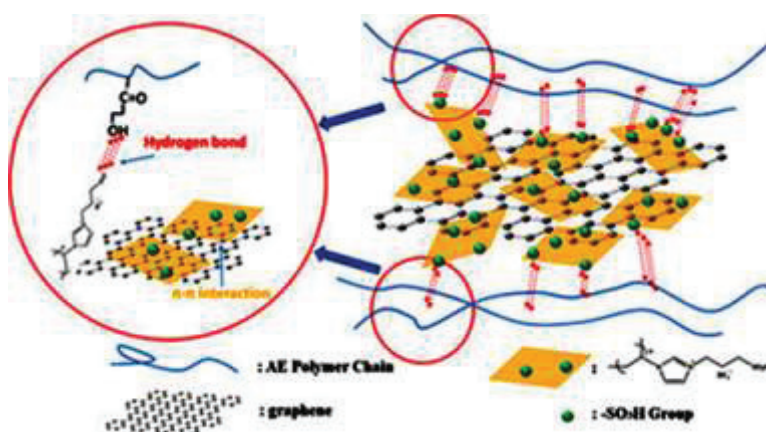


Figure I.47 : Représentation schématique du nanocomposite constitué de PIL à base d'imidazolium, d'oxydes de graphène chimiquement réduits et d'élastomère acrylate.¹⁷⁶

Mecerreyes et ses collaborateurs ont élaboré un concept pour l'utilisation d'un agent réducteur et d'un stabilisant pour le développement de NPs métalliques, et ils ont montré que la taille et la forme des NPs métalliques pouvaient être ajustées en modifiant les conditions de réaction telles que la stœchiométrie et la concentration des réactifs.³¹⁷ Divers contre-anions rédox actifs (tels que ReO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, WO_4^{2-} , BH_3CN^-) ont été utilisés pour préparer des colloïdes PIL fonctionnels, qui sont ensuite utilisés pour fabriquer des NPs en argent et en or sans utiliser d'agent réducteur externe.

VI. Conclusion sur les deux premières parties

Au cours de cette synthèse bibliographique, nous avons pu traiter les différents thèmes qui seront abordés dans la suite du manuscrit. Tout d'abord, nous avons présenté l'AL qui est issu de la biomasse. Bien que ce produit et ses dérivés aient été largement utilisés dans l'élaboration de matériaux biosourcés pour différents domaines d'application, l'élaboration de PILs biosourcés à partir de ce précurseur ou ses dérivés, à notre connaissance, n'a jamais été décrite dans la littérature. Ceci constitue l'originalité de notre travail.

Le sujet sur les PILs ne cesse de s'élargir au fur et à mesure de l'intérêt que peuvent avoir ces nouveaux matériaux pour des applications diverses. Les variations des propriétés physiques qui accompagnent les échanges ioniques offrent de nombreux degrés de liberté pour l'ajustement des PILs et des matériaux qui en sont issus. Ces propriétés ajustables et les

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

relations structure-propriété ont produit des matériaux utilisables dans des applications de plus en plus prometteuses dans des domaines variées.

Les PILs cationiques sont les plus développés et étudiés. L'élaboration des nouveaux cations tels que le cation 1,2,3-triazolium obtenu par cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre (I) (CuAAC) et la *N*-alkylation de l'intermédiaire 1,2,3-triazole élargirait les domaines d'application des PILs. Drockenmuller et ses collaborateurs ont récemment développé une nouvelle classe de matériaux polymères conducteurs ioniques à base 1,2,3-triazolium, en combinant la CuAAC, la *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazole et la métathèse ionique avec des méthodes de polymérisation simples et variées.^{185,203,218,315–318}

Nous présenterons plus en détail dans la partie suivante l'étude du développement d'une nouvelle classe de polymères conducteurs ionique à base 1,2,3-triazolium (TPILs). Nous détaillerons les deux catégories de TPILs possédant des groupes 1,2,3-triazolium pendants (obtenus par polymérisation en chaîne ou par modification chimique post-polymérisation via une réaction de *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole) ou au sein du squelette (obtenus par polymérisation par étapes) ainsi que leurs voies de synthèses respectives (Figure I.48).

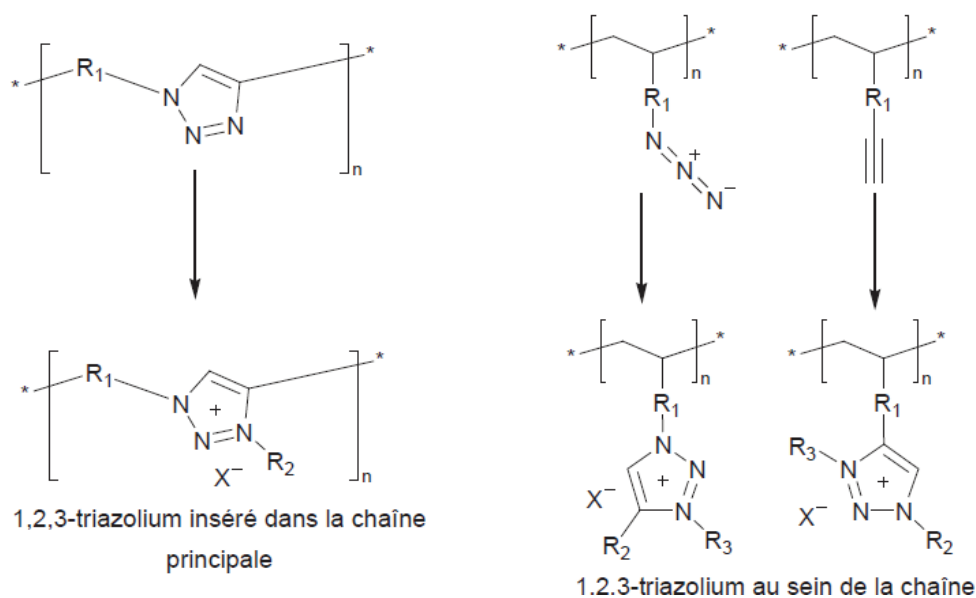


Figure I.48 : Structures générales de TPILs à base 1,2,3-triazolium insérés dans la chaîne principale ou au sein de la chaîne pendante.

VII. Etat de l'art sur les PILs à base 1,2,3-triazolium

VII.1.Introduction

L'objet de ce travail de thèse porte sur la synthèse de PILs à base 1,2,3-triazolium (TPILs). Depuis quelques années, les TPILs ont fait une apparition remarquée dans la littérature. Bien que les sels de 1,2,3-triazolium aient été découverts depuis déjà plusieurs décennies,³¹⁹ depuis 2009, nous avons assisté à une évolution des liquides ioniques à base 1,2,3-triazolium (TILs) et une progression dans l'ingénierie macromoléculaire grâce entre autres à la cycloaddition-1,3-dipolaire entre un alcyne et un azoture catalysée par le Cu(I) (CuAAC) qui a permis le développement de cette classe de ILs à base 1,2,3-triazolium (TILs).

En 2014, la revue d'Aizpurua et al. sur les applications et la versatilité des ILs à base 1,2,3-triazolium³²⁰ et les travaux de Liebscher et ses collaborateurs sur la chimie des sels de 1,2,3-triazolium,³²¹ ont monté l'intérêt croissant pour les TILs et de nombreux travaux ultérieurs ont ensuite été développées.

En général, la synthèse des TILs nécessite la préparation d'un intermédiaire 1,4-dialkyl-1,2,3-triazole. Cette entité est le plus souvent obtenu par CuAAC, la réaction phare des processus de Chimie « Click ». Cette réaction a été introduite simultanément en 2001 par les équipes de Sharpless et de Meldal.³²²⁻³²⁴ Elle implique plusieurs critères tels que : l'utilisation de solvants bénins, une stéréospécificité, des conditions expérimentales simples, l'obtention de produits stables et une purification simple avec des rendements élevés voir quantitatifs.

La synthèse du précurseur 1,4-dialkyl-1,2,3-triazole est suivie par une réaction ultérieure de *N*-alkylation de la position *N*-3 pour aboutir au groupe 1,2,3-triazolium. Afin de moduler les propriétés du TIL, une réaction ultérieure de métathèse ionique pour changer la nature du contre-anion est souvent effectuée (Figure I.49).

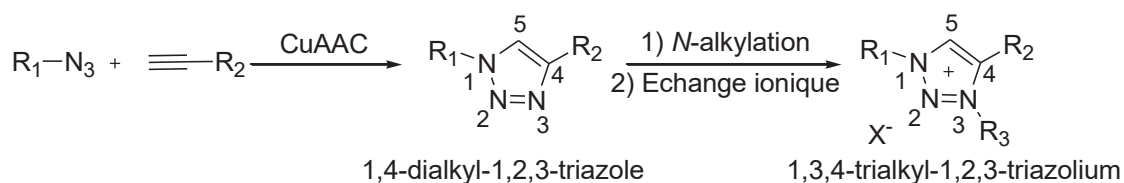


Figure I.49: Structure chimique générale des 1,2,3-triazoliums et de leurs précurseurs 1,2,3-triazole.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Depuis l'introduction de la CuAAC en tant que processus de polymérisation par Sharpless,³²⁵ Fréchet,³²⁶ Binder,³²⁷ et Hawker,^{325,326,328} les chimistes du monde entier se sont inspirés par la combinaison de la chimie click et de la synthèse de polymères.^{329–331} Les nombreuses stratégies de synthèse combinant la CuAAC et l'ingénierie macromoléculaire ont été décrites dans plusieurs revues.^{332–338} En plus de la fonctionnalisation post-polymérisation, de multiples architectures polymères ont été élaborées en profitant des avantages de la CuAAC. Parmi ces architectures, on peut citer les dendrimères³³⁹, les poly(1,2,3-triazoles) linéaires ou hyperbranchés, les copolymères à blocs, les réseaux supramoléculaires ou covalents ainsi que les gels chimiques.³⁴⁰

La combinaison des réactions de CuAAC et de *N*-alkylation ont permis le développement de structures presque illimitées de TILs. Il a été établi aussi que l'environnement structural et la structure du groupe 1,2,3-triazolium conditionnait les propriétés et les performances et par la suite les applications des TILs.⁸⁵ Cette nouvelle classe de TILs constitue donc une inspiration considérable pour le développement des PILs à base 1,2,3-triazolium (TPILs) avec des nouvelles structures et fonctionnalités.

En effet, il existe des structures 1,2,3-triazoliums appartenant soit à la chaîne principale (obtenus par polymérisation par étapes) soit aux chaînes pendantes (obtenus généralement par polymérisation en chaîne) ou par introduction des groupes 1,2,3-triazolium post-polymérisation. La suite de cette partie présentera donc les deux classes de TPILs selon la position des groupes 1,2,3-triazolium.

VII.2.Élaboration de TPILs ayant des groupes 1,2,3-triazolium pendants

Les TPILs portant des groupes 1,2,3-triazolium pendants peuvent être obtenus par plusieurs stratégies de synthèse combinant i- la CuAAC avec la polymérisation en chaîne de monomères fonctionnels, ii- la *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazole et iii- la réaction d'échange ionique. Une large gamme de TPILs à 1,2,3-triazoliums pendants: polyacrylates, polyméthacrylates, polyesters de vinyle, polypeptoides et polysiloxanes a été développée. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à la préparation, l'étude des propriétés et aux applications de ces matériaux.

VII.2.1 Polyacrylates à base 1,2,3-triazolium

La synthèse de polyacrylates à base 1,2,3-triazolium combine la polymérisation en chaîne de monomères fonctionnels par des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) NMRP et RAFT avec la CuAAC et la *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazoles. Les monomères acrylates utilisés comportent un groupe 1,2,3-triazole pendant ou un précurseur fonctionnel comportant un groupe pendant de type azoture ou alcyne qui permettent l'introduction post-polymérisation d'un groupe 1,2,3-triazole par CuAAC.

En 2014, Drockenmuller et al. ont développé des TPILs de type acrylate possédant différents contre-anions.³⁴¹ Ces derniers ont été synthétisés par NMRP d'un monomère ester acrylique comportant un groupe 1,2,3-triazole pendant dans le DMF en utilisant l'alkoxyamine à base de *N*-tert-butyl-*N*-(2-méthyl-1-phenylpropyl)-*O*-(1-phenylethyl)hydroxylamine (TIPNO) suivis d'une *N*-alkylation du groupe 1,2,3-triazole et différentes réactions de métathèse ionique (Figure I.50).

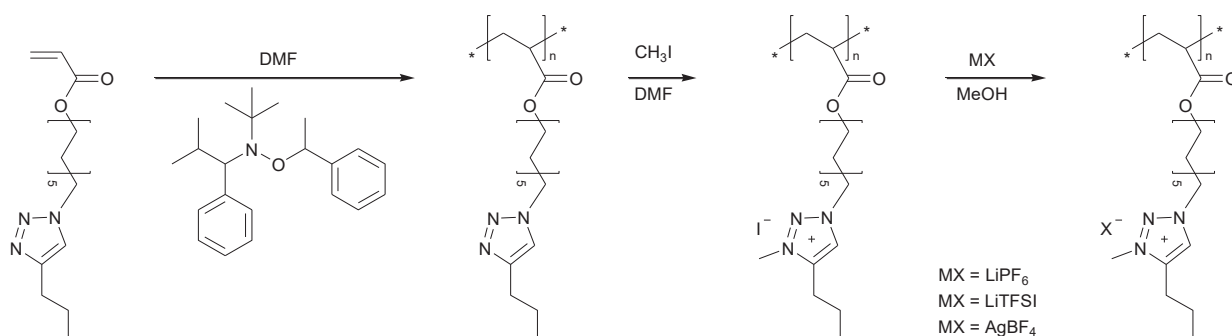


Figure I.50 : Synthèse de polyacrylates à base 1,2,3-triazolium possédant un espaceur undécanoyle.³⁴¹

D'autre part, La polymérisation par le procédé RAFT a été utilisée pour la synthèse de TPILs à base d'acrylate portant un espaceur triéthylène glycol (TEG).³¹⁸ L'obtention de poly(1,2,3-triazole)s a été effectuée par modification chimique post-polymérisation d'un polyacrylate comportant des groupes latéraux fonctionnels par un atome de chlore. La *N*-alkylation du poly(1,2,3-triazole) en utilisant le CH_3I donne l'iodure de TPIL. La réaction de ce dernier avec les sels fluorés tels que LiTFSI, LiPF_6 , ou AgBF_4 a conduit aux TPILs ayant respectivement les contre-anions TFSI, PF_6 et BF_4 (Figure I.51).

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

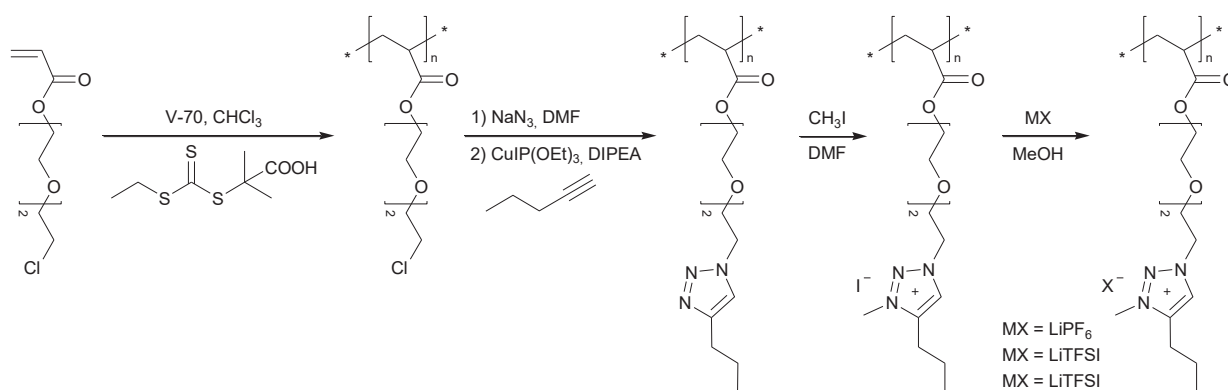


Figure I.51: Synthèse de polyacrylates à base 1,2,3-triazolium possédant un espaceur TEG.³¹⁸

L'utilisation de techniques de PRC a permis le contrôle des masses moyennes et la dispersité des TPILs acrylates résultants. Ceux-ci possèdent des T_g comprises entre -50 et -20 °C et des conductivités ioniques variant de $1,4 \times 10^{-8}$ à $1,1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Il a été constaté que les meilleures conductivités sont obtenues à partir des TPILs ayant le TFSI comme contre-anion et que pour un contre-anion identique les conductivités ionique des TPILs comportant l'espaceur TEG sont les plus élevées.

VII.2.2 Polyméthacrylate à base 1,2,3-triazolium

Fernández-García et al. ont développés une série de polyméthacrylates contenant des groupes latéraux 1,2,3-triazolium et 1,3-thiazolium et des contre-anions iodures par la combinaison des réactions de CuAAC, de polymérisation radicalaire libre (FRP) et de N-alkylation par des iodures d'alkyles.^{139,298,342} Quatre monomères esters méthacryliques ont été préparés par CuAAC entre le 5-(2-azidoéthyl)-4-méthylthiazole et différents méthacrylates fonctionnalisés par un alcyne comprenant des espaceurs de nature chimique et de longueurs variables (méthylène, *n*-nonyle, succinate, ou *n*-butyle). Ces monomères ont été polymérisés par FRP. En faisant réagir les précurseurs obtenus avec des iodures d'alkyles de longueurs variables (i.e. *n*-C₄H₉I, *n*-C₁₂H₂₅I, *n*-C₈H₁₇I, *n*-C₁₆H₃₃I et CH₃I), ils ont donné une bibliothèque de vingt TPILs dicationiques. Ces auteurs ont largement étudié ces systèmes en tant qu'agents antimicrobiens en fonction de différents paramètres structuraux, tels que la longueur et la nature des espaceurs de la chaîne latérale, la longueur de l'agent alkylant, le degré de quaternisation et la présence d'autres comonomères dans la préparation de copolymères statistiques (Figure I.52).^{139,299,300,342}

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Ces polyélectrolytes présentent une excellente activité antimicrobienne contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives, et les champignons et une sélectivité élevée. Il a été démontré que la nature et la longueur de l'agent alkylant jouent un rôle important dans l'efficacité de l'antimicrobien et une balance hydrophobe/hydrophile correcte permet d'atteindre des valeurs de MIC (concentration minimale inhibitrice) plus faibles que $4 \mu\text{g mL}^{-1}$.¹ De plus, la densité de charge de ces polymères ne semble pas affecter significativement leur comportement antimicrobien. Il a été montré aussi que la préparation de copolymères statistiques avec l'acrylonitrile ne réduisait pas considérablement leur activité antimicrobienne.²⁹⁹ Ces auteurs ont également développée plusieurs copolymères séquencés de segments de polyméthacrylates contenant des groupes latéraux 1,2,3-triazolium et des contre-anions iodures par ATRP, dans lesquels l'influence du degré de polymérisation sur le bloc cationique a été étudiée ainsi que la balance hydrophobe/hydrophile.^{301,302,304} Des films ont également été préparés à partir de ces copolymères à base de cations 1,3-thiazolium et 1,2,3-triazolium. Cependant, l'effet sur l'activité antimicrobienne des différents paramètres structuraux diffère des résultats trouvés en solution. Lorsque les copolymères sont attachés à des surfaces, les groupes actifs sont moins accessibles et la mobilité de la chaîne latérale est essentielle pour un bon contact avec les micro-organismes.³⁰³

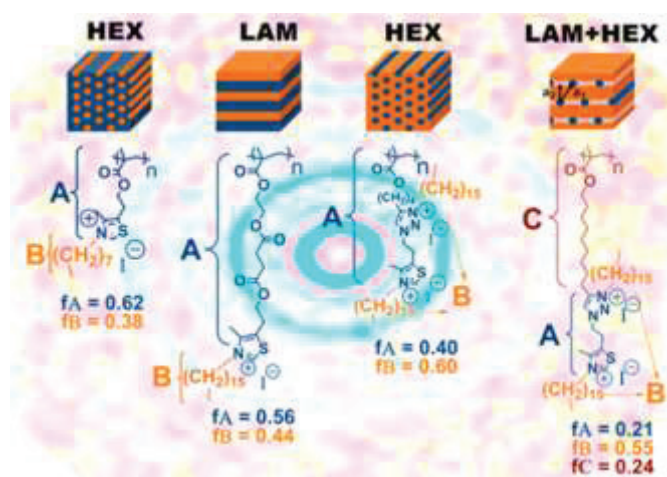


Figure I.52 : Structures chimiques, morphologies et valeurs des principaux paramètres des TPILs polyméthacrylates.³⁴²

VII.2.3 Polyesters de vinyle à base 1,2,3-triazolium

Detrembleur, Drockenmuller ont élaboré des TPILs à base polyesters de vinyle par CMRP d'un monomère ester de vinyle fonctionnalisé 1,2,3-triazole en utilisant un oligomère d'alkyle de cobalt(III) ($R\text{-Co}(\text{acac})_2$) comme amorceur et agent de contrôle.³¹⁵ Afin d'améliorer la stabilité chimique du groupe terminal du polymère, le complexe de cobalt est remplacé en fin de polymérisation par une alkoxyamine à base 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy (TEMPO). La *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazole du polyester de vinyle par l'agent *N*-alkylant CH_3TFSI a permis d'obtenir le TPIL correspondant. La T_g du TPIL obtenu est de $-16\text{ }^\circ\text{C}$ et sa conductivité ionique est de $9,2 \times 10^{-7}\text{ S.cm}^{-1}$ à $30\text{ }^\circ\text{C}$ et en conditions anhydres (Figure I.53).

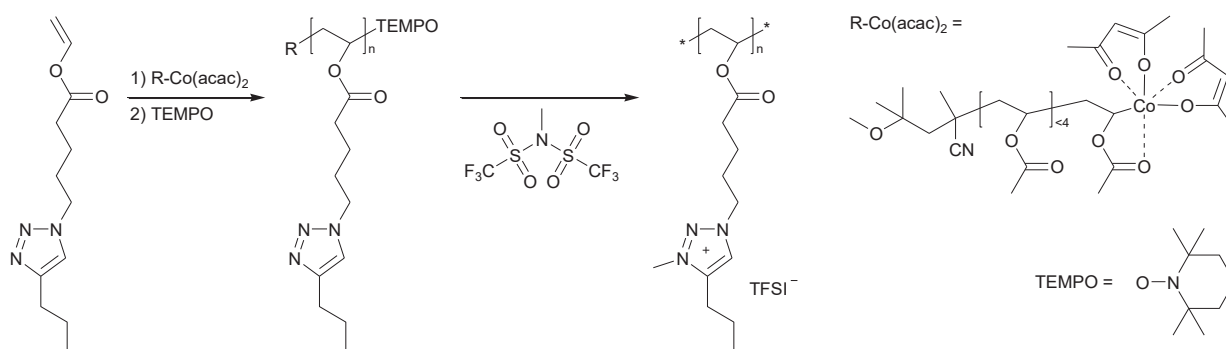


Figure I.53: Synthèse d'un polyester de vinyle à base 1,2,3-triazolium.³¹⁵

VII.2.4 Polypeptoïde à base 1,2,3-triazolium

Le premier exemple de TPIL peptoïde a été développé par Schlaad et al.³⁴³ Il a été obtenu par polymérisation par ouverture de cycle du *N*-propargyl glycine amorcée par la benzylamine. Par la suite, la CuAAC entre le méthyl 3-azidopropionate et les groupes alcynes latéraux du poly(*N*-propargyle glycine) (PNPG), suivie par la *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazole résultants ont conduit à l'obtention du TPIL peptoïde ciblé (Figure I.54). Ce PIL peptoïde affiche une valeur de T_g élevée ($13\text{ }^\circ\text{C}$). Le précurseur neutre PT présente une solubilité limitée, cela est lié à la présence d'un espaceur court de type méthylène et les probables interactions $\pi\text{-}\pi$ entre les groupes 1,2,3-triazole qui limitent le rendement de la réaction de *N*-alkylation (80 mol%). Des variations plus précises des paramètres structuraux de la taille et la nature chimique de l'espaceur ainsi que des groupes en position *N*-3 et *N*-1

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

devraient améliorer les propriétés de PIL peptoïde afin de l'utiliser dans des applications biomédicales.

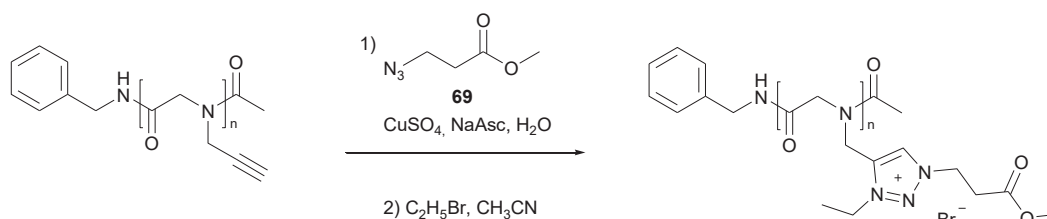


Figure I.54: Synthèse d'un polypeptoïde à base 1,2,3-triazolium.³⁴³

VII.2.5 Polysiloxane à base 1,2,3-triazolium

En 2016, l'équipe de Drockenmuller a décrit la synthèse d'un TPIL à base polysiloxane par une ligation thiol-ene photo-activée entre le poly[(mercaptopropyl)méthylsiloxane] et le monomère vinylique triéthylène glycol à base de 1,2,3-triazolium liquide ionique (Figure I.54).³¹⁶ La conductivité ionique du TPIL siloxane ($\sigma_{\text{DC}} = 7 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ et en conditions anhydres) est la meilleur conductivité des PILs obtenue jusqu'à présent avec une faible T_g ($T_g = -62^\circ\text{C}$).

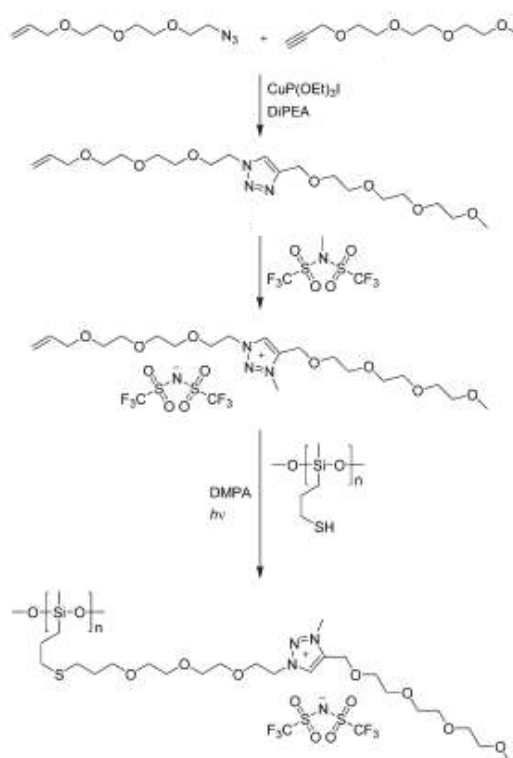


Figure I.55: Synthèse de TPIL siloxane.³¹⁶

VII.3. Elaboration de TPILs ayant des groupes 1,2,3-triazolium au sein de la chaîne principale

Une seconde classe de TPILs possédant des groupes 1,2,3-triazolium au sein de la chaîne principale ont été synthétisés via des méthodes de polymérisation par étapes, par CuAAC et par modification chimique post-polymérisation via la *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazole résultants. Notons au passage que la polymérisation par étapes a été plus utilisée que la polymérisation en chaîne pour l'élaboration des TPILs. En effet, une large librairie de ces matériaux a été décrite dans le but d'établir des relations structure-propriétés.

VII.3.1 Poly(1,2,3-triazoliums) issus d'une polyaddition par CuAAC

Le premier TPIL a été décrit par Drockenmuller et al. grâce à une stratégie basée sur les travaux antérieurs sur l'obtention de poly(1,2,3-triazoles) (PT) par polyaddition par CuAAC de monomères AB+AB.³⁴⁴ La stratégie employée pour l'obtention des TPILs est présentée dans la Figure I.55. Ces TPILs ont fait l'objet d'investigations pour corréler leurs structures à leurs propriétés physico-chimiques à partir d'une large gamme de monomères AB de structures chimiques variées. Ensuite, une réaction de *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazole a permis d'obtenir les TPILs tout en choisissant la structure du groupe en position *N*-3. Enfin, afin de moduler la nature chimique de l'anion, une réaction d'échange ionique a été effectuée.



Figure I.55 : Stratégie générale de la préparation des TPILs via la CuAAC AB+AB suivie d'une *N*-Alkylation des groupes 1,2,3-triazole.

Une première série à de TPILs, comportant des unités répétitives de TEG, a été synthétisée et étudiée pour mieux comprendre les relations structure-propriété associées. Ces TPILs ont été préparés par *N*-Alkylation d'un poly(1,2,3-triazole) parent ($M_n^{SEC} = 16,6$ kDa, $\bar{D} = 1,42$) obtenu par polyaddition par CuAAC.³⁴⁵ Une caractéristique importante de la stratégie employée est que tous les TPILs sont issus d'un seul précurseur à base de PT neutre, permettant ainsi la comparaison de matériaux de caractéristiques structurales

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

distinctes (i.e. différents groupes en position *N*-3 et contre-anions) mais avec comme espaceur la chaîne principale et des caractéristiques macromoléculaires identiques (i.e. M_n et $\mathcal{D}$). La *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazole par différents halogénures d'alkyles (CH_3I ou bromure de benzyle) a conduit aux halogénures de poly(3-alkyl-1,2,3-triazolium)s correspondants. Ces derniers ont subi en dernier lieu une métathèse ionique entre les halogénures TPILs et les sels fluorés (AgBF_4 , LiTFSI ou LiPF_6). Les effets des paramètres structuraux sur des propriétés telles que la conductivité ionique et la stabilité thermique ont été examinés. Ces propriétés étant essentielles pour de nombreuses applications (Figure I.56).

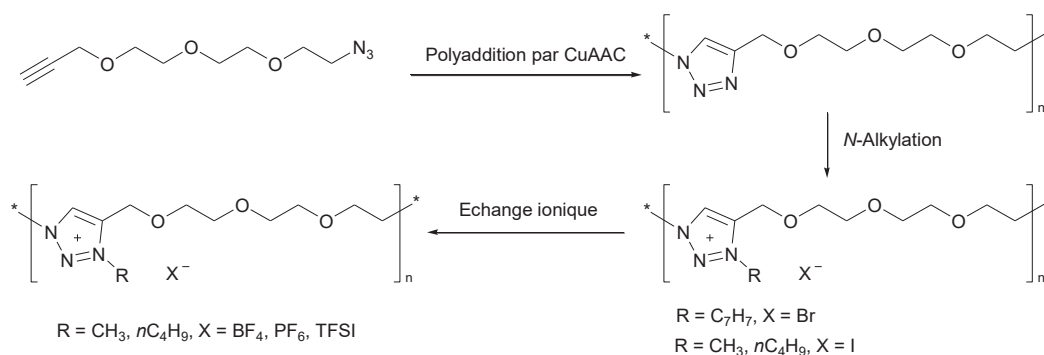


Figure I.56 : Synthèse de poly(1,2,3-triazole) et poly(1,2,3-triazoliums) à base de TEG.

Un autre exemple de TPIL a été synthétisé par la même procédure.³⁴⁶ La polyaddition par CuAAC de l' α -azido- ω -alcyne à base de C_{11} a mené au PT neutre ($M_n^{\text{SEC}} = 25,7 \text{ kDa}$, $\mathcal{D} = 1,71$). Les TPILs ont été obtenus par *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazole du PT neutre avec CH_3I suivie d'une métathèse ionique avec différents sels organiques (AgDCA , KTFSAM , LiTFSI , LiBETI , KFSI ou NaDCT). Cette série de TPILs, ayant des paramètres structuraux identiques (espaceur à base de C_{11} , groupe méthylène en position *N*-3, M_n et $\mathcal{D}$) mais des contre-anions différents ont permis d'identifier précisément l'effet de la structure anionique sur les propriétés des TPILs. Il a été montré que le TPIL ayant l'anion TFSI en contre-anion a la T_g et la conductivité ionique les plus élevées. Cependant il est difficile de construire une règle générale de la relation structure-propriétés pour ces TPILs (Figure I.57). La structure de l'anion a donc un effet assez limité par rapport aux autres paramètres structuraux tels que la structure chimique de l'espaceur, du substituant en *N*-3 et la position du groupe 1,2,3-triazolium (au sein de la chaîne principale ou pendent).

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

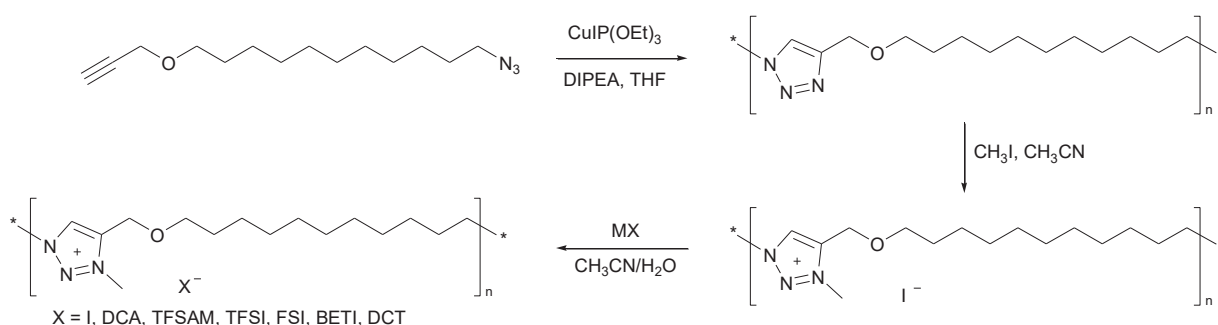


Figure I.57 : Synthèse des TPIls à base d'un enchainement en C₁₁ et ayant différents contre-anions.

Récemment, deux TP ont été synthétisés par polyaddition par CuAAC en utilisant deux nouveaux monomères α -azido- ω -alcyne à base de pentaéthylène glycol et hexaéthylène glycol. Ensuite la *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazole avec CH₃I a permis d'obtenir les TPIls. Par la suite, une métathèse ionique entre les TPIls obtenus et LiTFSI a conduit aux TPIls correspondants. Dans ces travaux, il a été montré que le TPIL à base d'hexaéthylène glycol présente une conductivité de $1,20 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à 30 °C et à 20% d'humidité, une bonne stabilité thermique et mécanique. Ce polyélectrolyte a montré une stabilité électrochimique exceptionnelle avec une durée de commutation remarquable de 2,5–3,2s qui conviendra à de nombreuses autres applications électrochimiques telles que les cellules solaires, les supercondensateurs et les batteries ayant la garantie de l'absence de fuite, même à des températures de travail élevées (Figure I.58).¹¹⁹

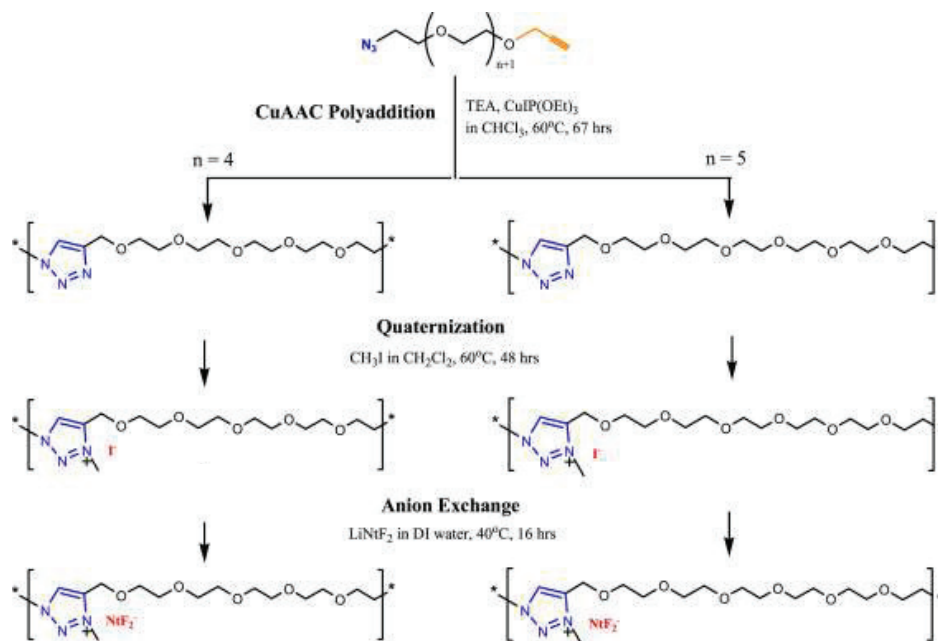


Figure I.58 : Synthèse des TPIls à base (penta/hexa)éthylène glycol.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

La stratégie de polyaddition AA+BB par CuAAC est moins exploitée que la polyaddition AB+AB par CuAAC. Récemment, Kim et ses collaborateurs ont développés une série de TPILs à base d'espaceurs trioxyéthylène et tétraoxyéthylène porteurs de 1,2,3-triazolium.³⁴⁷ Ce TPIL a été produit en faisant réagir des monomères de triéthylèneglycol (TEG₃)-diazide et de tétraéthylèneglycol (TEG₄)-dialkyne par polyaddition par CuAAC puis une *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazoles avec du CH₃I. Par la suite une métathèse ionique entre l'iodure de TPIL et les sels fluorés LiPF₆ ou LiTFSI a mené au TPILs analogues ayant PF₆ ou TFSI comme contre-anions. Le polymère porteur d'un groupe méthyle en position N-3 et TFSI comme contre-anion présente une bonne stabilité thermique ($T_{d10} = 230\text{ °C}$) et une conductivité ionique égale à $8,8 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$. Ceci a permis un changement de couleur efficace et stable, un contraste optique élevé ($\Delta T = 24\%$) et une stabilité remarquable à l'état solide des fenêtres de stabilité électrochimiques (après 3000 cycles). La synthèse de ce nouveau matériau a permis le développement d'un excellent électrolyte pour de nombreux dispositifs électrochimiques (Figure I.59).

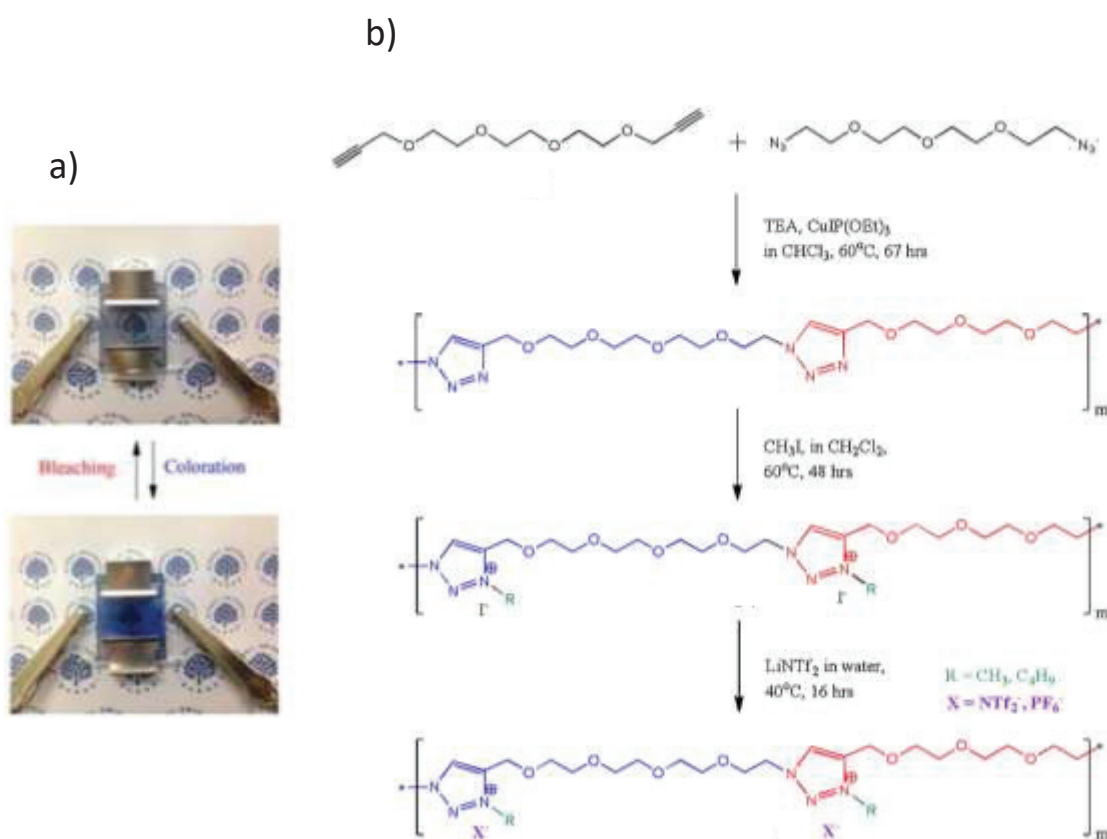


Figure I.59 : a) Dispositif électrochromique réel dans ses états coloré et blanchi.
b) Synthèse des TPILs à base d'espaceurs trioxyéthylène et tétraoxyéthylène.

VII.3.2 Poly(1,2,3-triazoliums) hyperbranchés

En plus de préparer des TPILs linéaires, la polyaddition par CuAAC est également utilisée pour synthétiser des TPILs hyperbranchés. En revanche, les recherches sur la synthèse des TPILs hyperbranchés via le CuAAC ont connu un développement lent en raison de l'insolubilité des produits.³⁴⁸ La Figure I.60 représente la stratégie générale qui est employée pour la synthèse des précurseurs PTs des TPILs.

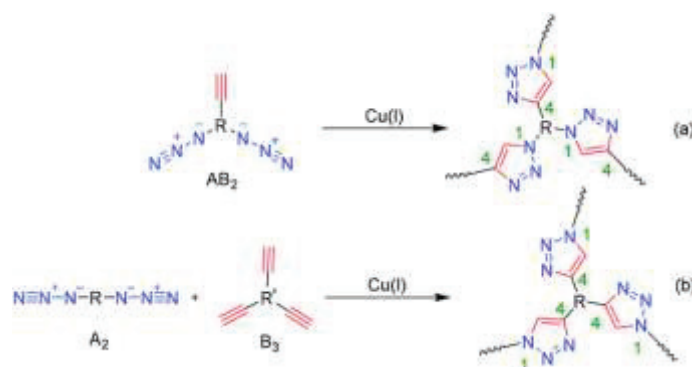


Figure I.60: Préparation de PT hyper ramifiés via la CuAAC d'un monomère alcyne azoture AB₂ (a) ou de monomères azoture AA et alcyne (BB) (b).

Dans ce domaine, une série de TPILs hyperbranchés a été développée par Sun et al.^{349–351} Ces TPILs combinent les avantages d'architectures polymères hyperbranchées avec la supériorité des structures comportant les groupes 1,2,3-triazolium ce qui permet d'augmenter la densité ionique et de diminuer la T_g par rapport aux polymères linéaires.

Les PTs hyperbranchés avec des groupes terminaux différents (i.e. *n*-octyle, TEG) ont été synthétisés par CuAAC de monomères AB₂ et présentent des masses molaires moyennes élevées ($M_n = 252\text{--}313 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Les TPILs hyperbranchés correspondants ont été obtenus par une *N*-alkylation suivie d'une réaction de métathèse ionique. Les TPILs hyperbranchés ont montré une stabilité thermique élevée avec des températures correspondant à une perte de 10% en poids (T_{d10}) comprises entre 328 et 361 °C et des T_g allant de -6 à -15 °C témoignant d'une bonne flexibilité.

Parmi les TPILs hyperbranchés obtenus, le TPIL à terminaison OEG a présenté la plus basse T_g de -15 °C, la plus haute conductivité ionique à température ambiante de $7,7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ainsi qu'une stabilité électrochimique élevée (ESW = 6,0 V vs. Ag⁺/Ag). Ces propriétés

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

intéressantes placent ces TPILs hyperbranchés comme des nouveaux matériaux prometteurs dans le domaine des électrolytes solides.

VIII. Conclusion

De nombreuses recherches ont été menées ces dernières années sur la biomasse qui est l'une des principales sources d'énergies renouvelables (9,9 % en 2017).³⁵² Ces recherches visent à substituer les produits chimiques d'origine fossile par des matériaux biosourcés pour des applications dans différents domaines. Une voie de recherche prometteuse dans cette optique est le développement de PILs biosourcés, un domaine qui est relativement inexploré jusqu'à présent.

Au cours de la dernière décennie, l'introduction de PILs dans le domaine des polyélectrolytes a été largement étendue. Les PILs cationiques sont les plus développés et étudiés. L'élaboration des nouveaux cations tel que le cation 1,2,3-triazolium obtenu via CuAAC et *N*-alkylation pourrait élargir les domaines d'applications des PILs. Depuis l'élaboration de la première structure comportant le groupe 1,2,3-triazolium en 1969, une large librairie de cations à base 1,2,3-triazolium a été décrite. Les stratégies de synthèse combinant différentes techniques de polymérisation, la CuAAC, la *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazole et la métathèse ionique ont permis de développer une large gamme de TPILs. Ils ont fait l'objet d'investigations détaillées pour corréler leur structure chimique à leurs propriétés physico-chimiques à partir d'une large gamme de matériaux de structures chimiques variées. La Figure I.61 présente l'évolution du nombre de publications des TPILs et celles des TILs par ans depuis l'élaboration du premier exemple de TPIL.

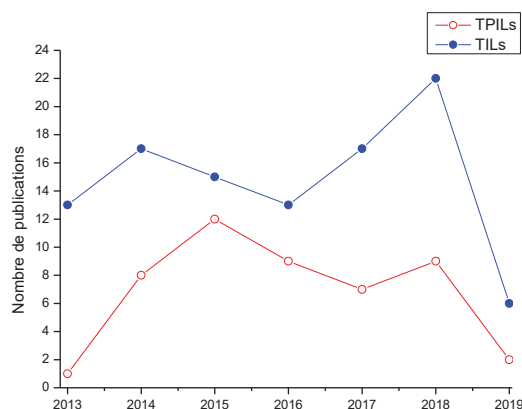


Figure I.61: Evolution du nombre des publications traitant des TPILs et de TILs depuis 2013.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Une large gamme de TPILs a été développée (polyesters de vinyle, poly(méth)acrylates, polypeptoides, polysiloxane, ionenes à chaîne principale 1,2,3-triazolium) par différentes méthodes de polymérisation (RAFT, NMRP, CuAAC).

Par ailleurs, l'introduction des segments d'IL et de PILs dans la structure des copolymères à bloc (BCPs) a également émergé au cours des cinq dernières années. Les PILs de structure BCPs combinent les propriétés des PILs avec les nanostructures ordonnées formées par auto-assemblage des BCPs. La possibilité de réaliser des nanostructures robustes et stables à partir des solutions de BCPs PILs ouvrent des nouvelles voies pour leurs utilisations dans d'autres domaines d'applications. D'autre part, plusieurs études ont montré que les propriétés de BCPs PILs sont en corrélation avec leurs morphologies nanostructurées résultant de leur auto-assemblage à l'état solide.

Nous détaillerons dans la première partie du chapitre 2 les différents travaux qui ont conduit à l'émergence d'une nouvelle classe de BCPs comportant des PILs. Malgré la vaste richesse structurale des PILs BCPs, il reste encore des innovations pour le design structural de nouveaux matériaux et pour introduire de nouvelles fonctionnalités via les PILs et/ou les blocs non chargés vers des applications spécifiques. La synthèse de PILs BCPs comportant des blocs issus de l'AL (précurseur de la biomasse) devrait participer à une diversification des BCPs.

Dans ce travail de thèse nous détaillerons le développement de nouveaux matériaux conducteurs ioniques à partir d'un dérivé issu de la biomasse. Pour ce faire on s'appuiera sur la CuAAC et la polymérisation par RAFT, ceci permettant de contrôler la masse molaire moyenne en nombre des polymères ainsi que leurs dispersités (Chapitre 2). Enfin, l'élaboration de nouveaux PILs BCPs obtenu par polymérisation RAFT du styrène à partir d'un agent de transfert de chaîne macromoléculaire à base polyméthacrylate de 1,2,3-triazole (Chapitre 3).

Références bibliographiques

1. Werpy, T., Petersen, G. Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2004.
2. van der Merwe, A. B., Cheng, H., Görgens, J. F., Knoetze, J. H. *Fuel*, 2013, **105**, 451–458.
3. Khoo, H. H. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **46**, 100–119.
4. Rubin, E. M. *Nature*, 2008, **454**, 841–845.
5. Bozell, J. J., Petersen, G. R. *Green Chem.*, 2010, **12**, 539–554.
6. Zeikus, J. G., Jain, M. K., Elankovan, P. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1999, **51**, 545–552.
7. Akhtar, J., Idris, A., Aziz, R. A. *Applied microbiology and biotechnology*, 2014, **98**, 987–1000.
8. Dam, H. E. van, Kieboom, A. P. G., Bekkum, H. van *Starch - Stärke*, 1986, **38**, 95–101.
9. Haworth, W. N., Jones, W. G. M. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1944, 667–670.
10. Harris, D. W., Feather, M. S. *Carbohydrate Research*, 1973, **30**, 359–365.
11. Horvat, J., Klaić, B., Metelko, B., Šunjić, V. *Tetrahedron Letters*, 1985, **26**, 2111–2114.
12. Antal, M. J., Mok, W. S. L., Richards, G. N. *Carbohydrate Research*, 1990, **199**, 91–109.
13. Kuster, B. F. M. *Starch - Stärke*, 1990, **42**, 314–321.
14. Yan, K., Jarvis, C., Gu, J., Yan, Y. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **51**, 986–997.
15. Antonetti, C., Bonari, E., Licursi, D., Nasso, N., Raspolli Galletti, A. M. *Molecules*, 2015, **20**, 21232–21253.
16. Morone, A., Apte, M., Pandey, R. A. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **51**, 548–565.
17. Pileidis, F. D., Titirici, M.-M. *ChemSusChem*, 2016, **9**, 562–582.
18. Antonetti, C., Licursi, D., Fulignati, S., Valentini, G., Raspolli Galletti, A. M. *Catalysts*, 2016, **6**, 196.
19. Saha, B., M. Abu-Omar, M. *Green Chemistry*, 2014, **16**, 24–38.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

20. Pulidindi, I. N., Kim, T. H. *Energies*, 2018, **11**, 621.
21. Hishikawa, Y., Yamaguchi, M., Kubo, S., Yamada, T. *Journal of wood science*, 2013, **59**, 179–182.
22. Dharne, S., Bokade, V. V. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011, **20**, 18–24.
23. Hayes, D. J. *Catalysis today*, 2009, **145**, 138–151.
24. Joshi, H., Moser, B. R., Toler, J., Smith, W. F., Walker, T. *Biomass and Bioenergy*, 2011, **35**, 3262–3266.
25. Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S. *Green Chemistry*, 2014, **16**, 516–547.
26. Bond, J. Q., Upadhye, A. A., Olcay, H., Tompsett, G. A., Jae, J., Xing, R., Alonso, D. M., Wang, D., Zhang, T., Kumar, R., Foster, A., Sen, S. M., Maravelias, C. T., Malina, R., Barrett, S. R. H., Lobo, R., Wyman, C. E., Dumesic, J. A., Huber, G. W. *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 1500–1523.
27. Wettstein, S. G., Alonso, D. M., Gürbüz, E. I., Dumesic, J. A. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2012, **1**, 218–224.
28. Delidovich, I., Leonhard, K., Palkovits, R. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**, 2803–2830.
29. Murat Sen, S., Henao, C. A., Braden, D. J., Dumesic, J. A., Maravelias, C. T. *Chemical Engineering Science*, 2012, **67**, 57–67.
30. Gürbüz, E. I., Alonso, D. M., Bond, J. Q., Dumesic, J. A. *ChemSusChem*, 2011, **4**, 357–361.
31. Duke, S. O., Rebeiz, C. A. *Porphyric pesticides: chemistry, toxicology, and pharmaceutical applications*, ACS Publications, 1994.
32. Peng, Q., Berg, K., Moan, J., Kongshaug, M., Nesland, J. M. *Photochemistry and photobiology*, 1997, **65**, 235–251.
33. Moens, L. (Lakewood Synthesis of acid addition salt of delta-aminolevulinic acid from 5-bromo levulinic acid esters, National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States), 2003.
34. Dutta, S., Wu, L., Mascal, M. *Green Chemistry*, 2015, **17**, 2335–2338.
35. Dunlop, A. P., Shelbert, S. *US patent*, 1954, **2676**, 186.
36. Podolean, I., Kuncser, V., Gheorghe, N., Macovei, D., I. Parvulescu, V., M. Coman, S. *Green Chemistry*, 2013, **15**, 3077–3082.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

37. van der Klis, F., Le Nôtre, J., Blaauw, R., van Haveren, J., van Es, D. S. *European journal of lipid science and technology*, 2012, **114**, 911–918.
38. Zeikus, J. G. *Annual Reviews in Microbiology*, 1980, **34**, 423–464.
39. McKinlay, J. B., Vieille, C. *Metabolic engineering*, 2008, **10**, 55–68.
40. Song, H., Lee, S. Y. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, **39**, 352–361.
41. Delhomme, C., Weuster-Botz, D., Kühn, F. E. *Green chemistry*, 2009, **11**, 13–26.
42. Pesa, F. A., Graham, A. M. 1983.
43. Guo, Y., Li, K., Yu, X., Clark, J. H. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **81**, 182–191.
44. Moore, J. A., Tannahill, T. *High Performance Polymers*, 2001, **13**, S305–S316.
45. Bozell, J. J., Moens, L., Elliott, D. C., Wang, Y., Neuenschwander, G. G., Fitzpatrick, S. W., Bilski, R. J., Jarnefeld, J. L. *Resources, conservation and recycling*, 2000, **28**, 227–239.
46. Serrano-Ruiz, J. C., West, R. M., Dumesic, J. A. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, 2010, **1**, 79–100.
47. Wang, J., Jaenicke, S., Chuah, G.-K. *Rsc Advances*, 2014, **4**, 13481–13489.
48. Tang, X., Zeng, X., Li, Z., Hu, L., Sun, Y., Liu, S., Lei, T., Lin, L. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, **40**, 608–620.
49. Lima, C. G., Monteiro, J. L., de Melo Lima, T., Weber Paixão, M., Corrêa, A. G. *ChemSusChem*, 2018, **11**, 25–47.
50. Llevot, A., Dannecker, P.-K., von Czapiewski, M., Over, L. C., Soeyler, Z., Meier, M. A. *Chemistry—A European Journal*, 2016, **22**, 11510–11521.
51. Dubowchik, G. M., Firestone, R. A., Padilla, L., Willner, D., Hofstead, S. J., Mosure, K., Knipe, J. O., Lasch, S. J., Trail, P. A. *Bioconjugate chemistry*, 2002, **13**, 855–869.
52. J. Anderson, R., J. Compton, B., Tang, C., Authier-Hall, A., M. Hayman, C., W. Swinerd, G., Kowalczyk, R., Harris, P., A. Brimble, M., S. Larsen, D., Gasser, O., Weinkove, R., F. Hermans, I., F. Painter, G. *Chemical Science*, 2015, **6**, 5120–5127.
53. Brun, N., Hesemann, P., Esposito, D. *Chemical science*, 2017, **8**, 4724–4738.
54. Koh, P.-F., Loh, T.-P. *Green Chemistry*, 2015, **17**, 3746–3750.
55. Gong, Y., Lin, L., Shi, J., Liu, S. *Molecules*, 2010, **15**, 7946–7960.
56. Emmons, W. D., Lucas, G. B. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, **77**, 2287–2288.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

57. Lou, Z., Chen, X., Tian, L., Qiao, M., Fan, K., He, H., Zhang, X., Zong, B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, **326**, 113–120.
58. Alonso, D. M., Wettstein, S. G., Dumesic, J. A. *Green Chemistry*, 2013, **15**, 584–595.
59. Alonso, D. M., Wettstein, S. G., Mellmer, M. A., Gurbuz, E. I., Dumesic, J. A. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **6**, 76–80.
60. Qi, L., Horváth, I. T. *Acs Catalysis*, 2012, **2**, 2247–2249.
61. Horváth, I. T., Mehdi, H., Fábos, V., Boda, L., Mika, L. T. *Green Chemistry*, 2008, **10**, 238–242.
62. Du, X.-L., Bi, Q.-Y., Liu, Y.-M., Cao, Y., He, H.-Y., Fan, K.-N. *Green Chemistry*, 2012, **14**, 935–939.
63. Yan, K., Yang, Y., Chai, J., Lu, Y. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **179**, 292–304.
64. Lange, J.-P., Price, R., Ayoub, P. M., Louis, J., Petrus, L., Clarke, L., Gosselink, H. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**, 4479–4483.
65. De, S., Saha, B., Luque, R. *Bioresource Technology*, 2015, **178**, 108–118.
66. Bozell, J. J. Chemicals and materials from renewable resources, American Chemical Society Washington, DC, 2001.
67. Démolis, A., Essayem, N., Rataboul, F. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2014, **2**, 1338–1352.
68. Mascal, M., Dutta, S., Gandarias, I. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 1854–1857.
69. G. Al-Shaal, M., Dzierbinski, A., Palkovits, R. *Green Chemistry*, 2014, **16**, 1358–1364.
70. ZHANG, Y., GUO, Z., CHENG, J., Fang, Z. Synthesis and characterization of biodegradable poly(5-hydroxylevulinic ACID-co-L-lactic acid, 2009, vol. 009.
71. Bankole, K. S. 2011.
72. Koh, A. D. 2011.
73. Pittman, C. U., Lee, H. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2003, **41**, 1759–1777.
74. Lee, C. W., Urakawa, R., Kimura, Y. *European polymer journal*, 1998, **34**, 117–122.
75. Chen, T., Qin, Z., Qi, Y., Deng, T., Ge, X., Wang, J., Hou, X. *Polymer Chemistry*, 2011, **2**, 1190–1194.
76. Amarasekara, A. S., Hawkins, S. A. *European Polymer Journal*, 2011, **47**, 2451–2457.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

77. Amarasekara, A. S., Ha, U., Okorie, N. C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2018, **56**, 955–958.
78. Hartweg, M., Becer, C. R. *Green Chem.*, 2016, **18**, 3272–3277.
79. Liu, J., Li, R. C., Sand, G. J., Bulmus, V., Davis, T. P., Maynard, H. D. *Macromolecules*, 2013, **46**, 8–14.
80. Allaoua, I., Goi, B. E., Obadia, M. M., Debuigne, A., Detrembleur, C., Drockenmuller, E. *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 2973–2979.
81. Aryal, S., Hu, C.-M. J., Zhang, L. *ACS Nano*, 2010, **4**, 251–258.
82. Gebresilassie Eshetu, G., Armand, M., Scrosati, B., Passerini, S. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 13342–13359.
83. Lau, G. P. S., Décoppet, J.-D., Moehl, T., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., Dyson, P. J. *Sci Rep*, 2016, **5**, 18158.
84. He, K., Wong, T. C., Lau, G. S. *J Appl Electrochem*, 2019, **49**, 79–86.
85. Zhang, Z.-B., Zhang, J.-G., Gozin, M. *ChemistrySelect*, 2018, **3**, 3463–3473.
86. Zhou, F., Liang, Y., Liu, W. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 2590–2599.
87. Jungbauer, S. H., Huber, S. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 12110–12120.
88. Maciel, V. G., Wales, D. J., Seferin, M., Sans, V. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **214**, 29–40.
89. Kissoudi, M., Samanidou, V. *Molecules*, 2018, **23**, 1437.
90. Yu, H., Ho, T. D., Anderson, J. L. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013, **45**, 219–232.
91. Lin, Y.-F., Li, C.-T., Lee, C.-P., Leu, Y.-A., Ezhumalai, Y., Vittal, R., Chen, M.-C., Lin, J.-J., Ho, K.-C. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 15267–15278.
92. Lee, C.-P., Ho, K.-C. *European Polymer Journal*, 2018, **108**, 420–428.
93. Chen, X., Zhao, J., Zhang, J., Qiu, L., Xu, D., Zhang, H., Han, X., Sun, B., Fu, G., Zhang, Y., Yan, F. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 18018–18024.
94. Mecerreyes, D. *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**, 1629–1648.
95. Vallette, H., Ferron, L., Coquerel, G., Gaumont, A.-C., Plaquevent, J.-C. *Tetrahedron Letters*, 2004, **45**, 1617–1619.
96. Shi, Y., Tan, D., Li, M., Chen, Z. *Nanotechnology*, 2019, **30**, 302002.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

97. Aldalur, I., Martinez-Ibañez, M., Krztoń-Maziopa, A., Piszcz, M., Armand, M., Zhang, H. *Journal of Power Sources*, 2019, **423**, 218–226.
98. Mong Anh, L., Kim, D. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2**, 2585–2595.
99. Yu, Y., Sun, N., Wu, A., Lu, F., Zheng, L. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **282**, 340–346.
100. Li, Y.-J., Fan, C.-Y., Zhang, J.-P., Wu, X.-L. *Dalton Transactions*, 2018, **47**, 14932–14937.
101. Porcarelli, L., Manojkumar, K., Sardon, H., Llorente, O., Shaplov, A. S., Vijayakrishna, K., Gerbaldi, C., Mecerreyes, D. *Electrochimica Acta*, 2017, **241**, 526–534.
102. Tian, X., Yi, Y., Yang, P., Liu, P., Qu, L., Li, M., Hu, Y., Yang, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 4001–4010.
103. Zhang, P., Li, M., Yang, B., Fang, Y., Jiang, X., Veith, G. M., Sun, X.-G., Dai, S. *Advanced Materials*, 2015, **27**, 8088–8094.
104. Yin, K., Zhang, Z., Yang, L., Hirano, S.-I. *Journal of Power Sources*, 2014, **258**, 150–154.
105. Lu, F., Gao, X., Wu, A., Sun, N., Shi, L., Zheng, L. *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 17756–17763.
106. Porcarelli, L., Shaplov, A. S., Salsamendi, M., Nair, J. R., Vygodskii, Y. S., Mecerreyes, D., Gerbaldi, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 10350–10359.
107. Liu, L., He, S., Zhang, S., Zhang, M., Guiver, M. D., Li, N. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 4651–4660.
108. Ponkratov, D. O., Lozinskaya, E. I., Vlasov, P. S., Aubert, P.-H., Plesse, C., Vidal, F., Vygodskii, Y. S., Shaplov, A. S. *Electrochimica Acta*, 2018, **281**, 777–788.
109. Ayalneh Tiruye, G., Muñoz-Torrero, D., Palma, J., Anderson, M., Marcilla, R. *Journal of Power Sources*, 2015, **279**, 472–480.
110. Miao, L., Duan, H., Liu, M., Lu, W., Zhu, D., Chen, T., Li, L., Gan, L. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **317**, 651–659.
111. Wang, J., Zhao, Z., Song, S., Ma, Q., Liu, R. *Polymers*, 2018, **10**, 1179.
112. Wang, P.-H., Wang, T.-L., Lin, W.-C., Lin, H.-Y., Lee, M.-H., Yang, C.-H. *Nanomaterials*, 2018, **8**, 225.
113. He, C., Sun, S., Peng, H., Tsui, C. P., Shi, D., Xie, X., Yang, Y. *Composites Part B: Engineering*, 2016, **106**, 81–87.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

114. Chen, H., Wang, S., Li, J., Liu, F., Tian, X., Wang, X., Mao, T., Xu, J., Wang, Z. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, **95**, 185–194.
115. Ran, J., Wu, L., Varcoe, J. R., Ong, A. L., Poynton, S. D., Xu, T. *Journal of Membrane Science*, 2012, **415–416**, 242–249.
116. Vilela, C., Sousa, N., Pinto, R. J. B., Silvestre, A. J. D., Figueiredo, F. M. L., Freire, C. S. R. *Biomass and Bioenergy*, 2017, **100**, 116–125.
117. Marcilla, R., Alcaide, F., Sardon, H., Pomposo, J. A., Pozo-Gonzalo, C., Mecerreyes, D. *Electrochemistry Communications*, 2006, **8**, 482–488.
118. Shaplov, A. S., Ponkratov, D. O., Aubert, P.-H., Lozinskaya, E. I., Plesse, C., Maziz, A., Vlasov, P. S., Vidal, F., Vygodskii, Y. S. *Polymer*, 2014, **55**, 3385–3396.
119. Puguan, J. M. C., Jadhav, A. R., Botton, L. B., Kim, H. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, **179**, 409–416.
120. Meek, K. M., Elabd, Y. A. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 24568–24568.
121. Hernández, G., Işık, M., Mantione, D., Pendashteh, A., Navalpotro, P., Shanmukaraj, D., Marcilla, R., Mecerreyes, D. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**, 16231–16240.
122. Patil, N., Cordella, D., Aqil, A., Debuigne, A., Admassie, S., Jérôme, C., Detrembleur, C. *Macromolecules*, 2016, **49**, 7676–7691.
123. Hong, S. H., Tung, T. T., Huyen Trang, L. K., Kim, T. Y., Suh, K. S. *Colloid Polym Sci*, 2010, **288**, 1013–1018.
124. Choi, J.-H., Xie, W., Gu, Y., Frisbie, C. D., Lodge, T. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 7294–7302.
125. Hamed, M., Herlogsson, L., Crispin, X., Marcilla, R., Berggren, M., Inganäs, O. *Advanced Materials*, 2009, **21**, 573–577.
126. Zhong, W., Bobbink, F. D., Fei, Z., Dyson, P. J. *ChemSusChem*, 2017, **10**, 2728–2735.
127. Khiratkar, A. G., Balinge, K. R., Krishnamurthy, M., Cheralathan, K. K., Patle, D. S., Singh, V., Arora, S., Bhagat, P. R. *Catal Lett*, 2018, **148**, 680–690.
128. Zhang, Y., Zhang, Y., Chen, B., Qin, L., Gao, G. *ChemistrySelect*, 2017, **2**, 9443–9449.
129. Lambert, R., Coupillaud, P., Wirotius, A.-L., Vignolle, J., Taton, D. *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, **37**, 1143–1149.
130. Garmendia, S., P. Dove, A., Taton, D., K. O'Reilly, R. *Polymer Chemistry*, 2018, **9**, 5286–5294.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

131. Liu, Y., Cheng, W., Zhang, Y., Sun, J., Zhang, S. *Green Chem.*, 2017, **19**, 2184–2193.
132. Muñoz-Bonilla, A., Fernández-García, M. *European Polymer Journal*, 2018, **105**, 135–149.
133. Joubert, F., Yeo, R. P., Sharples, G. J., Musa, O. M., Hodgson, D. R. W., Cameron, N. R. *Biomacromolecules*, 2015, **16**, 3970–3979.
134. Guo, J., Xu, Q., Zheng, Z., Zhou, S., Mao, H., Wang, B., Yan, F. *ACS Macro Lett.*, 2015, **4**, 1094–1098.
135. Fang, C., Kong, L., Ge, Q., Zhang, W., Zhou, X., Zhang, L., Wang, X. *Polymer Chemistry*, 2019, **10**, 209–218.
136. Brown, E. D., Wright, G. D. *Nature*, 2016, **529**, 336–343.
137. Xiao, Y., Pan, J., Wang, D., Heise, A., Lang, M. *Biomacromolecules*, 2018.
138. Xu, H., Fang, Z., Tian, W., Wang, Y., Ye, Q., Zhang, L., Cai, J. *Advanced Materials*, 2018, **30**.
139. Tejero, R., López, D., López-Fabal, F., Gómez-Garcés, J. L., Fernández-García, M. *Biomacromolecules*, 2015, **16**, 1844–1854.
140. Zhu, Y., Xu, C., Zhang, N., Ding, X., Yu, B., Xu, F.-J. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**, 1706709.
141. Zheng, Z., Xu, Q., Guo, J., Qin, J., Mao, H., Wang, B., Yan, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 12684–12692.
142. Qin, J., Guo, J., Xu, Q., Zheng, Z., Mao, H., Yan, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 10504–10511.
143. Prabhu Charan, K. T., Pothanagandhi, N., Vijayakrishna, K., Sivaramakrishna, A., Mecerreyes, D., Sreedhar, B. *European Polymer Journal*, 2014, **60**, 114–122.
144. Zhang, T., Guo, J., Ding, Y., Mao, H., Yan, F. *Sci. China Chem.*, 2019, **62**, 95–104.
145. Zheng, Z., Guo, J., Mao, H., Xu, Q., Qin, J., Yan, F. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2017, **3**, 922–928.
146. Gholami, H., Yeganeh, H., Burujeny, S. B., Sorayya, M., Shams, E. *J Polym Environ*, 2018, **26**, 462–473.
147. Fang, H., Wang, J., Li, L., Xu, L., Wu, Y., Wang, Y., Fei, X., Tian, J., Li, Y. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **365**, 153–164.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

148. Xu, Q., Zheng, Z., Wang, B., Mao, H., Yan, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 14656–14664.
149. Bernard, F. L., Duczinski, R. B., Rojas, M. F., Fialho, M. C. C., Carreño, L. Á., Chaban, V. V., Vecchia, F. D., Einloft, S. *Fuel*, 2018, **211**, 76–86.
150. Morozova, S. M., Shaplov, A. S., Lozinskaya, E. I., Mecerreyes, D., Sardon, H., Zulfiqar, S., Suárez-García, F., Vygodskii, Y. S. *Macromolecules*, 2017, **50**, 2814–2824.
151. Bernard, F. L., Santos, L. M. dos, Schwab, M. B., Polesso, B. B., Nascimento, J. F. do, Einloft, S. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, **136**, 47536.
152. Sadeghpour, M., Yusoff, R., Aroua, M. K. *Reviews in Chemical Engineering*, 2016, **33**, 183–200.
153. Tang, J., Sun, W., Tang, H., Radosz, M., Shen, Y. *Macromolecules*, 2005, **38**, 2037–2039.
154. Yuan, J., Antonietti, M. *Polymer*, 2011, **52**, 1469–1482.
155. Bernard, F. L., Polesso, B. B., Cobalchini, F. W., Donato, A. J., Seferin, M., Ligabue, R., Chaban, V. V., do Nascimento, J. F., Dalla Vecchia, F., Einloft, S. *Polymer*, 2016, **102**, 199–208.
156. Einloft, S., Bernard, F. L., Vecchia, F. D. In *Polymerized Ionic Liquids* 2017; pp. 489–514.
157. Dai, Z., Noble, R. D., Gin, D. L., Zhang, X., Deng, L. *Journal of Membrane Science*, 2016, **497**, 1–20.
158. Zhou, X., Obadia, M. M., Venna, S. R., Roth, E. A., Serghei, A., Luebke, D. R., Myers, C., Chang, Z., Enick, R., Drockenmuller, E., Nulwala, H. B. *Eur. Polym. J.*, 2016, **84**, 65–76.
159. Ye, L., Wan, L., Tang, J., Li, Y., Huang, F. *RSC Adv.*, 2018, **8**, 8552–8557.
160. Jourdain, A., Antoniuk, I., Serghei, A., Espuche, E., Drockenmuller, E. *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 5148–5156.
161. J. Adzima, B., R. Venna, S., S. Klara, S., He, H., Zhong, M., R. Luebke, D., S. Mauter, M., Matyjaszewski, K., B. Nulwala, H. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 7967–7972.
162. Gouveia, A. S. L., Ventaja, L., Tomé, L. C., Marrucho, I. M. *Membranes*, 2018, **8**, 124.
163. Zhou, X., Weber, J., Yuan, J. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2019, **16**, 39–46.
164. Liu, Z.-W., Han, B.-H. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2019, **16**, 20–25.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

165. Zulfiqar, S., Ilyas Sarwar, M., Mecerreyes, D. *Polymer Chemistry*, 2015, **6**, 6435–6451.
166. Zhao, H., Lin, X., Qi, R., Dai, J., Liu, S., Fei, T., Zhang, T. *IEEE Sensors Journal*, 2019, **19**, 833–837.
167. Wu, D., Yu, Y., Zhang, J., Guo, L., Kong, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 23362–23368.
168. Willa, C., Schmid, A., Briand, D., Yuan, J., Koziej, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 25553–25558.
169. Lin, H., Gong, J., Miao, H., Guterman, R., Song, H., Zhao, Q., Dunlop, J. W. C., Yuan, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 15148–15155.
170. Wang, L., Duan, X., Xie, W., Li, Q., Wang, T. *Chemical Communications*, 2016, **52**, 8417–8419.
171. Mao, H., Liang, J., Zhang, H., Pei, Q., Liu, D., Wu, S., Zhang, Y., Song, X.-M. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, **70**, 289–298.
172. Yin, M.-J., Zhao, Q., Wu, J., Seefeldt, K., Yuan, J. *ACS Nano*, 2018, **12**, 12551–12557.
173. Lin, H., Gong, J., Eder, M., Schuetz, R., Peng, H., Dunlop, J. W. C., Yuan, J. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, **4**, 1600768.
174. Biswas, Y., Maji, T., Dule, M., K. Mandal, T. *Polymer Chemistry*, 2016, **7**, 867–877.
175. Chatterjee, P., Nofen, E. M., Xu, W., Hom, C., Jiang, H., Dai, L. L. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **504**, 140–148.
176. Wu, S.-Q., Wang, J.-W., Shao, J., Wei, L., Ge, R.-K., Ren, H. *Materials & Design*, 2018, **146**, 208–218.
177. Abullah, M. M. S., Al-Lohedan, H. A., Attah, A. M. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, **219**, 54–62.
178. Marcilla, R., Ochoteco, E., Pozo-Gonzalo, C., Grande, H., Pomposo, J. A., Mecerreyes, D. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, **26**, 1122–1126.
179. Biswas, Y., Dule, M., Mandal, T. K. *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 4747–4759.
180. Chen, Q., An, Z. *Chin J Polym Sci*, 2017, **35**, 54–65.
181. Yang, J., Zheng, J., Zhang, J., Sun, L., Chen, F., Fan, P., Zhong, M. *RSC Advances*, 2015, **5**, 32853–32861.
182. Wang, A., Li, S., Zhang, L., Chen, H., Li, Y., Hu, L., Peng, X. *Polymer Engineering & Science*, 2019, **59**, 1036–1042.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

183. Wang, A., Li, S., Chen, H., Liu, Y., Peng, X. *Nanomaterials*, 2019, **9**, 454.
184. Wang, T., Ge, K., Wu, Y., Chen, K., Fang, M., Luo, Z. *Energy Fuels*, 2017, **31**, 11127–11133.
185. Cordella, D., Ouhib, F., Aqil, A., Defize, T., Jérôme, C., Serghei, A., Drockenmuller, E., Aissou, K., Taton, D., Detrembleur, C. *ACS Macro Lett.*, 2017, **6**, 121–126.
186. Tan, W., Zhang, J., Zhao, X., Dong, F., Li, Q., Guo, Z. *Carbohydrate Polymers*, 2018, **199**, 583–592.
187. Nulwala, H., Mirjafari, A., Zhou, X. *European Polymer Journal*, 2018, **108**, 390–398.
188. Mei, M., Huang, X., Chen, L. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, **112**, 123–134.
189. Laschewsky, A. *Polymers*, 2014, **6**, 1544–1601.
190. Chen, M., Briscoe, W. H., Armes, S. P., Klein, J. *Science*, 2009, **323**, 1698–1701.
191. Klein, J. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, **23**, 729–735.
192. Chen, M., Briscoe, W. H., Armes, S. P., Cohen, H., Klein, J. *European Polymer Journal*, 2011, **47**, 511–523.
193. Mueller, A., O'Brien, D. F. *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 727–758.
194. Puri, A., Blumenthal, R. *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**, 1071–1079.
195. Zhang, H., Joubert, J. R., Saavedra, S. S. In *Polymer Membranes/Biomembranes*, W. P. Meier, and W. Knoll, Eds.; Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg 2010; pp. 1–42.
196. Cashion, M. P., Long, T. E. *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1016–1025.
197. Jiang, S., Cao, Z. *Advanced Materials*, 2010, **22**, 920–932.
198. Grainger, D. W. *Nature Biotechnology*, 2013, **31**, 507–509.
199. Estephan, Z. G., Schlenoff, P. S., Schlenoff, J. B. *Langmuir*, 2011, **27**, 6794–6800.
200. Lin, P., Lin, C.-W., Mansour, R., Gu, F. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, **47**, 451–460.
201. Cao, Z., Jiang, S. *Nano Today*, 2012, **7**, 404–413.
202. Schlenoff, J. B. *Langmuir*, 2014, **30**, 9625–9636.
203. Obadia, M. M., Drockenmuller, E. *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 2433–2450.
204. Lu, J., Yan, F., Texter, J. *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**, 431–448.
205. Welton, T. *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071–2084.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

206. MacFarlane, D. R., Forsyth, M., Howlett, P. C., Kar, M., Passerini, S., Pringle, J. M., Ohno, H., Watanabe, M., Yan, F., Zheng, W., Zhang, S., Zhang, J. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**, 15005.
207. Jangu, C., Long, T. E. *Polymer*, 2014, **55**, 3298–3304.
208. Fellingner, T.-P., Thomas, A., Yuan, J., Antonietti, M. *Advanced Materials*, 2013, **25**, 5838–5855.
209. Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H., Scrosati, B. In *Materials for Sustainable Energy* Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK 2010; pp. 129–137.
210. Yuan, J., Mecerreyes, D., Antonietti, M. *Progress in Polymer Science*, 2013, **38**, 1009–1036.
211. Qian, W., Texter, J., Yan, F. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 1124–1159.
212. Shaplov, A. S., Ponkratov, D. O., Vygodskii, Y. S. *Polym. Sci. Ser. B*, 2016, **58**, 73–142.
213. Kausar, A. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, **56**, 1823–1838.
214. Ajjan, F., Ambrogio, M., Tiruye, G. A., Cordella, D., Fernandes, A. M., Grygiel, K., Isik, M., Patil, N., Porcarelli, L., Rocasalbas, G., Vendramiento, G., Zeglio, E., Antonietti, M., Detrembleur, C., Inganäs, O., Jérôme, C., Marcilla, R., Mecerreyes, D., Moreno, M., Taton, D., Solin, N., Yuan, J. *Polymer International*, 2017, **66**, 1119–1128.
215. Nakabayashi, K., Umeda, A., Sato, Y., Mori, H. *Polymer*, 2016, **96**, 81–93.
216. Aboudzadeh, M. A., Muñoz, M. E., Santamaría, A., Mecerreyes, D. *RSC Adv.*, 2013, **3**, 8677–8682.
217. Salamone, J. C., Israel, S. C., Taylor, P., Snider, B. *Polymer*, 1973, **14**, 639–644.
218. Colliat-Dangus, G., Obadia, M. M., Vygodskii, Y. S., Serghei, A., Shaplov, A. S., Drockenmuller, E. *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 4299–4308.
219. Tomé, L. C., Gouveia, A. S. L., Freire, C. S. R., Mecerreyes, D., Marrucho, I. M. *Journal of Membrane Science*, 2015, **486**, 40–48.
220. Zhang, B., Yan, X., Alcouffe, P., Charlot, A., Fleury, E., Bernard, J. *ACS Macro Lett.*, 2015, **4**, 1008–1011.
221. Kohno, Y., Saita, S., Men, Y., Yuan, J., Ohno, H. *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 2163–2178.
222. Deguchi, Y., Kohno, Y., Ohno, H. *Chemical Communications*, 2015, **51**, 9287–9290.
223. Qiu, B., Lin, B., Yan, F. *Polymer International*, 2013, **62**, 335–337.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

224. Wang, G., Wang, L., Zhuo, S., Fang, S., Lin, Y. *Chemical Communications*, 2011, **47**, 2700–2702.
225. Wang, G., Zhuo, S., Wang, L., Fang, S., Lin, Y. *Solar Energy*, 2012, **86**, 1546–1551.
226. Wang, G., Zhuo, S., Lin, Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, **127**, 2574–2580.
227. Tatsuma, T., Taguchi, M., Oyama, N. *Electrochimica Acta*, 2001, **46**, 1201–1205.
228. Ferrari, S., Quartarone, E., Mustarelli, P., Magistris, A., Fagnoni, M., Protti, S., Gerbaldi, C., Spinella, A. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 559–566.
229. Seidel, S. M., Jeschke, S., Vettikuzha, P., Wiemhöfer, H.-D. *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 12048–12051.
230. Appetecchi, G. B., Kim, G.-T., Montanino, M., Carewska, M., Marcilla, R., Mecerreyes, D., De Meazza, I. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 3668–3675.
231. Li, M., Yang, L., Fang, S., Dong, S., Hirano, S., Tachibana, K. *Polymer International*, 2012, **61**, 259–264.
232. Li, M., Yang, B., Wang, L., Zhang, Y., Zhang, Z., Fang, S., Zhang, Z. *Journal of Membrane Science*, 2013, **447**, 222–227.
233. Li, M., Wang, L., Yang, B., Du, T., Zhang, Y. *Electrochimica Acta*, 2014, **123**, 296–302.
234. Zhang, H., Feng, W., Zhou, Z., Nie, J. *Solid State Ionics*, 2014, **256**, 61–67.
235. Yin, K., Zhang, Z., Li, X., Yang, L., Tachibana, K., Hirano, S. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 170–178.
236. Zhu, Z., Hong, M., Guo, D., Shi, J., Tao, Z., Chen, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 16461–16464.
237. Bouchet, R., Maria, S., Meziane, R., Aboulaich, A., Lienafa, L., Bonnet, J.-P., Phan, T. N. T., Bertin, D., Gigmes, D., Devaux, D., Denoyel, R., Armand, M. *Nature Materials*, 2013, **12**, 452–457.
238. Khurana, R., Schaefer, J. L., Archer, L. A., Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 7395–7402.
239. Xia, S., Wu, X., Zhang, Z., Cui, Y., Liu, W. *Chem*, 2019, **5**, 753–785.
240. Zhan, X., Zhang, J., Liu, M., Lu, J., Zhang, Q., Chen, F. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2**, 1685–1694.
241. Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., Zhang, J. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 7484–7539.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

242. A. Choudhury, N., Sampath, S., K. Shukla, A. *Energy & Environmental Science*, 2009, **2**, 55–67.
243. de Oliveira, P. S. C., Alexandre, S. A., Silva, G. G., Trigueiro, J. P. C., Lavall, R. L. *European Polymer Journal*, 2018, **108**, 452–460.
244. Souzy, R., Ameduri, B. *Progress in Polymer Science*, 2005, **30**, 644–687.
245. Diao, H., Yan, F., Qiu, L., Lu, J., Lu, X., Lin, B., Li, Q., Shang, S., Liu, W., Liu, J. *Macromolecules*, 2010, **43**, 6398–6405.
246. Fernicola, A., Scrosati, B., Ohno, H. *Ionics*, 2006, **12**, 95–102.
247. Nakamoto, H., Noda, A., Hayamizu, K., Hayashi, S., Hamaguchi, H., Watanabe, M. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 1541–1548.
248. Martinelli, A., Matic, A., Jacobsson, P., Börjesson, L., Fernicola, A., Panero, S., Scrosati, B., Ohno, H. *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 12462–12467.
249. Fernicola, A., Panero, S., Scrosati, B., Tamada, M., Ohno, H. *ChemPhysChem*, 2007, **8**, 1103–1107.
250. Fernicola, A., Panero, S., Scrosati, B. *Journal of Power Sources*, 2008, **178**, 591–595.
251. Yan, F., Yu, S., Zhang, X., Qiu, L., Chu, F., You, J., Lu, J. *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 1480–1484.
252. Lin, B., Cheng, S., Qiu, L., Yan, F., Shang, S., Lu, J. *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 1807–1813.
253. Chu, F., Lin, B., Yan, F., Qiu, L., Lu, J. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 7979–7984.
254. Chu, F., Lin, B., Qiu, B., Si, Z., Qiu, L., Gu, Z., Ding, J., Yan, F., Lu, J. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 18411–18417.
255. Si, Z., Gu, F., Guo, J., Yan, F. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2013, **51**, 1311–1317.
256. Lin, B., Qiu, L., Lu, J., Yan, F. *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 6718–6725.
257. Lin, B., Dong, H., Li, Y., Si, Z., Gu, F., Yan, F. *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 1858–1867.
258. Gu, F., Dong, H., Li, Y., Si, Z., Yan, F. *Macromolecules*, 2014, **47**, 208–216.
259. Gu, F., Dong, H., Li, Y., Sun, Z., Yan, F. *Macromolecules*, 2014, **47**, 6740–6747.
260. Qiu, B., Lin, B., Si, Z., Qiu, L., Chu, F., Zhao, J., Yan, F. *Journal of Power Sources*, 2012, **217**, 329–335.
261. Qiu, B., Lin, B., Qiu, L., Yan, F. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 1040–1045.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

262. S. Shaplov, A., O. Ponkratov, D., Aubert, P.-H., I. Lozinskaya, E., Plesse, C., Vidal, F., S. Vygodskii, Y. *Chemical Communications*, 2014, **50**, 3191–3193.
263. Chen, F., Ren, Y., Guo, J., Yan, F. *Chemical Communications*, 2017, **53**, 1595–1598.
264. Stuart, M. A. C., Huck, W. T. S., Genzer, J., Müller, M., Ober, C., Stamm, M., Sukhorukov, G. B., Szleifer, I., Tsukruk, V. V., Urban, M., Winnik, F., Zauscher, S., Luzinov, I., Minko, S. *Nature Materials*, 2010, **9**, 101–113.
265. Yuan, C., Guo, J., Yan, F. *Polymer*, 2014, **55**, 3431–3435.
266. Motornov, M., Roiter, Y., Tokarev, I., Minko, S. *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**, 174–211.
267. Texter, J. *Macromolecular Rapid Communications*, 2012, **33**, 1996–2014.
268. Miao, C., Li, F., Zuo, Y., Wang, R., Xiong, Y. *RSC Advances*, 2016, **6**, 3013–3019.
269. Chen, F., Guo, J., Xu, D., Yan, F. *Polymer Chemistry*, 2016, **7**, 1330–1336.
270. Qian, W., Sun, F., Xu, Y., Qiu, L., Liu, C., Wang, S., Yan, F. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**, 379–386.
271. Qian, W., Zhu, J., Zhang, Y., Wu, X., Yan, F. *Small*, 2015, **11**, 4959–4969.
272. Zhang, S., Miran, M. S., Ikoma, A., Dokko, K., Watanabe, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 1690–1693.
273. Mascotto, S., Kuzmich, D., Wallacher, D., Siebenbürger, M., Clemens, D., Risse, S., Yuan, J., Antonietti, M., Ballauff, M. *Carbon*, 2015, **82**, 425–435.
274. Zhang, S., Dokko, K., Watanabe, M. *Materials Horizons*, 2015, **2**, 168–197.
275. Zhang, J., Dai, L. *ACS Catal.*, 2015, **5**, 7244–7253.
276. Li, Z., Xu, Z., Tan, X., Wang, H., B. Holt, C. M., Stephenson, T., C. Olsen, B., Mitlin, D. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**, 871–878.
277. Yuan, J., Giordano, C., Antonietti, M. *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5003–5012.
278. Einert, M., Wessel, C., Badaczewski, F., Leichtweiß, T., Eufinger, C., Janek, J., Yuan, J., Antonietti, M., Smarsly, B. M. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2015, **216**, 1930–1944.
279. Pinaud, J., Vignolle, J., Gnanou, Y., Taton, D. *Macromolecules*, 2011, **44**, 1900–1908.
280. Restrepo, J., Lozano, P., Burguete, M. I., García-Verdugo, E., Luis, S. V. *Catalysis Today*, 2015, **255**, 97–101.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

281. Liu, F., Wang, L., Sun, Q., Zhu, L., Meng, X., Xiao, F.-S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 16948–16950.
282. Yuan, H., Jiao, Q., Zhang, Y., Zhang, J., Wu, Q., Zhao, Y., Neerunjun, S., Li, H. *Catal Lett*, 2016, **146**, 951–959.
283. Cheng, W., Chen, X., Sun, J., Wang, J., Zhang, S. *Catalysis Today*, 2013, **200**, 117–124.
284. He, Q., W. O'Brien, J., A. Kitselman, K., E. Tompkins, L., T. Curtis, G. C., M. Kerton, F. *Catalysis Science & Technology*, 2014, **4**, 1513–1528.
285. Coupillaud, P., Vignolle, J., Mecerreyes, D., Taton, D. *Polymer*, 2014, **55**, 3404–3414.
286. Coupillaud, P., Pinaud, J., Guidolin, N., Vignolle, J., Fèvre, M., Veaudecenne, E., Mecerreyes, D., Taton, D. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, **51**, 4530–4540.
287. Garmendia, S., Lambert, R., Wirotius, A.-L., Vignolle, J., Dove, A. P., O'Reilly, R. K., Taton, D. *European Polymer Journal*, 2018, **107**, 82–88.
288. Conlon, B. P., Nakayasu, E. S., Fleck, L. E., LaFleur, M. D., Isabella, V. M., Coleman, K., Leonard, S. N., Smith, R. D., Adkins, J. N., Lewis, K. *Nature*, 2013, **503**, 365–370.
289. Gould, I. M., Bal, A. M. *Virulence*, 2013, **4**, 185–191.
290. Blair, J. M. A., Webber, M. A., Baylay, A. J., Ogbolu, D. O., Piddock, L. J. V. *Nature Reviews Microbiology*, 2015, **13**, 42–51.
291. Bos, J., Zhang, Q., Vyawahare, S., Rogers, E., Rosenberg, S. M., Austin, R. H. *PNAS*, 2015, **112**, 178–183.
292. Nurhanna Riduan, S., Zhang, Y. *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 9055–9070.
293. Ye, Q., Gao, T., Wan, F., Yu, B., Pei, X., Zhou, F., Xue, Q. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 13123–13131.
294. De Leo, F., Cardiano, P., De Carlo, G., Lo Schiavo, S., Urzì, C. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, **248**, 81–85.
295. Isik, M., Tan, J. P. K., Ono, R. J., Sanchez-Sanchez, A., Mecerreyes, D., Yang, Y. Y., Hedrick, J. L., Sardon, H. *Macromolecular Bioscience*, 2016, **16**, 1360–1367.
296. F.M. Frade, R., A. Rosatella, A., S. Marques, C., C. Branco, L., S. Kulkarni, P., M. Mateus, N. M., M. Afonso, C. A., M.M. Duarte, C. *Green Chemistry*, 2009, **11**, 1660–1665.
297. DembereInyamba, D., Kim, K.-S., Choi, S., Park, S.-Y., Lee, H., Kim, C.-J., Yoo, I.-D. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2004, **12**, 853–857.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

298. Tejero, R., López, D., López-Fabal, F., L. Gómez-Garcés, J., Fernández-García, M. *Polymer Chemistry*, 2015, **6**, 3449–3459.
299. Tejero, R., Gutiérrez, B., López, D., López-Fabal, F., Gómez-Garcés, J. L., Fernández-García, M. *Acta Biomaterialia*, 2015, **25**, 86–96.
300. Tejero, R., Lopez, D., Fernandez-Garcia, M. *Eur. Polym. J.*, 2015, **71**, 401–411.
301. Alvarez-Paino, M., Juan-Rodríguez, R., Cuervo-Rodríguez, R., Tejero, R., López, D., López-Fabal, F., Gómez-Garcés, J. L., Muñoz-Bonilla, A., Fernández-García, M. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, **140**, 94–103.
302. Cuervo-Rodríguez, R., López-Fabal, F., Gómez-Garcés, J. L., Muñoz-Bonilla, A., Fernández-García, M. *Macromolecular Bioscience*, 2017, **17**, 1700258.
303. Tejero, R., Gutiérrez, B., López, D., López-Fabal, F., Gómez-Garcés, J. L., Muñoz-Bonilla, A., Fernández-García, M. *Polymers*, 2018, **10**, 241.
304. Alvarez-Paino, M., Bonilla, P., Cuervo-Rodríguez, R., López-Fabal, F., Gómez-Garcés, J. L., Muñoz-Bonilla, A., Fernández-García, M. *European Polymer Journal*, 2017, **93**, 53–62.
305. Cowan, M. G., Gin, D. L., Noble, R. D. *Acc. Chem. Res.*, 2016, **49**, 724–732.
306. Huang, L., Jin, Y., Sun, L., Chen, F., Fan, P., Zhong, M., Yang, J. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, **134**.
307. Isik, M., Zulfiqar, S., Edhaim, F., Ruiperez, F., Rothenberger, A., Mecerreyes, D. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 7200–7208.
308. C. Tomé, L., M. Marrucho, I. *Chemical Society Reviews*, 2016, **45**, 2785–2824.
309. Privalova, E. I., Karjalainen, E., Nurmi, M., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., Tenhu, H., Murzin, D. Y., Mikkola, J.-P. *ChemSusChem*, 2013, **6**, 1500–1509.
310. Supasitmongkol, S., Styring, P. *Energy & Environmental Science*, 2010, **3**, 1961–1972.
311. O. Magalhães, T., S. Aquino, A., Dalla Vecchia, F., L. Bernard, F., Seferin, M., C. Menezes, S., Ligabue, R., Einloft, S. *RSC Advances*, 2014, **4**, 18164–18170.
312. Cowan, M. G., Masuda, M., McDanel, W. M., Kohno, Y., Gin, D. L., Noble, R. D. *Journal of Membrane Science*, 2016, **498**, 408–413.
313. Fernandes, A. M., Paulis, M., Yuan, J., Mecerreyes, D. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2016, **33**, 734–739.
314. Ager, D., Vasantha, V. A., Crombez, R., Texter, J. *ACS Nano*, 2014, **8**, 11191–11205.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

315. M. Obadia, M., Colliat-Dangus, G., Debuigne, A., Serghei, A., Detrembleur, C., Drockenmuller, E. *Chemical Communications*, 2015, **51**, 3332–3335.
316. Jourdain, A., Serghei, A., Drockenmuller, E. *ACS Macro Lett.*, 2016, **5**, 1283–1286.
317. Abdelhedi-Miladi, I., Obadia, M. M., Allaoua, I., Serghei, A., Romdhane, H. B., Drockenmuller, E. *Macromol. Chem. Phys.*, 2014, **215**, 2229–2236.
318. Sood, R., Zhang, B., Serghei, A., Bernard, J., Drockenmuller, E. *Polymer Chemistry*, 2015, **6**, 3521–3528.
319. Krollpfeiffer, F., Rosenberg, A., Mühlhausen, C. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1935, **515**, 113–130.
320. M. Aizpurua, J., M. Fratila, R., Monasterio, Z., Pérez-Esnaola, N., Andreieff, E., Irastorza, A., Sagartzazu-Aizpurua, M. *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**, 474–480.
321. Yacob, Z., Liebscher, J. In *Chemistry of 1,2,3-triazoles*, W. Dehaen, and V. A. Bakulev, Eds.; Springer International Publishing, Cham 2015; pp. 167–210.
322. Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V., Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2002, **41**, 2596–2599.
323. Tornøe, C. W., Christensen, C., Meldal, M. *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 3057–3064.
324. Kolb, H. C., Finn, M. G., Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, **40**, 2004–2021.
325. Wu, P., Feldman, A. K., Nugent, A. K., Hawker, C. J., Scheel, A., Voit, B., Pyun, J., Fréchet, J. M. J., Sharpless, K. B., Fokin, V. V. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2004, **43**, 3928–3932.
326. Helms, B., Mynar, J. L., Hawker, C. J., Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 15020–15021.
327. Binder, W. H., Kluger, C. *Macromolecules*, 2004, **37**, 9321–9330.
328. Malkoch, M., Schleicher, K., Drockenmuller, E., Hawker, C. J., Russell, T. P., Wu, P., Fokin, V. V. *Macromolecules*, 2005, **38**, 3663–3678.
329. Lang, C., Voll, D., Inglis, A. J., Dingenouts, N., Goldmann, A. S., Barner, L., Barner-Kowollik, C. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2011, **212**, 831–839.
330. Steenis, D. J. V. C. van, David, O. R. P., Strijdonck, G. P. F. van, Maarseveen, J. H. van, Reek, J. N. H. *Chem. Commun.*, 2005, 4333–4335.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

331. Chen, Z., Dreyer, D. R., Wu, Z. Q., Wiggins, K. M., Jiang, Z., Bielawski, C. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 1421–1426.
332. Hawker, C. J., Wooley, K. L. *Science*, 2005, **309**, 1200–1205.
333. Lutz, J.-F., Nanotechnology for Life Science Research Group *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2007, **46**, 1018–1025.
334. Evans, R. A. *Aust. J. Chem.*, 2007, **60**, 384–395.
335. Binder, W. H., Sachsenhofer, R. *Macromolecular Rapid Communications*, **29**, 952–981.
336. Meldal, M. *Macromolecular Rapid Communications*, **29**, 1016–1051.
337. Iha, R. K., Wooley, K. L., Nystrom, A. M., Burke, D. J., Kade, M. J., Hawker, C. J. *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 5620–5686.
338. Golas, P. L., Matyjaszewski, K. *QSAR & Combinatorial Science*, **26**, 1116–1134.
339. Wu, P., Feldman, A. K., Nugent, A. K., Hawker, C. J., Scheel, A., Voit, B., Pyun, J., Fréchet, J. M. J., Sharpless, K. B., Fokin, V. V. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43**, 3928–3932.
340. Johnson, J. A., Finn, M. G., Koberstein, J. T., Turro, N. J. *Macromolecular Rapid Communications*, **29**, 1052–1072.
341. Sood, R., Obadia, M. M., Mudraboyina, B. P., Zhang, B., Serghei, A., Bernard, J., Drockenmuller, E. *Polymer*, 2014, **55**, 3314–3319.
342. Tejero, R., Arbe, A., Fernández-García, M., López, D. *Macromolecules*, 2015, **48**, 7180–7193.
343. Secker, C., Robinson, J. W., Schlaad, H. *European Polymer Journal*, 2015, **62**, 394–399.
344. Binauld, S., Damiron, D., Hamaide, T., Pascault, J.-P., Fleury, E., Drockenmuller, E. *Chem. Commun.*, 2008, 4138–4140.
345. Mudraboyina, B. P., Obadia, M. M., Allaoua, I., Sood, R., Serghei, A., Drockenmuller, E. *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 1720–1726.
346. Obadia, M. M., Fagour, S., Vygodskii, Y. S., Vidal, F., Serghei, A., Shaplov, A. S., Drockenmuller, E. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2016, **54**, 2191–2199.
347. Puguang, J. M. C., Kim, H. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, **74**, 1–6.
348. Huang, D., Liu, Y., Qin, A., Tang, B. Z. *Polym. Chem.*, 2018, **9**, 2853–2867.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- 349. Wu, J., Wang, C., Zhou, D., Liao, X., Xie, M., Sun, R. *Macromol. Rapid Commun.*, 2016, **37**, 2017–2022.
- 350. Wu, J., Chen, J., Wang, J., Liao, X., Xie, M., Sun, R. *Polym. Chem.*, 2016, **7**, 633–642.
- 351. Wu, J., Li, H., Zhou, D., Liao, X., Xie, M., Sun, R. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2017, **55**, 485–494.
- 352. Hansen, J.-P., Percebois, J. *Énergie: Économie et politiques*, De Boeck Supérieur, 2019.

CHAPITRE II :
Synthèse de poly(1,2,3-
triazolium)s partiellement
biosourcés issus de l'acide
lévulinique

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

I. Introduction

Nous avons établi dans le chapitre précédent le potentiel de la combinaison entre les réactions de CuAAC, la *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole et la métathèse ionique avec diverses méthodes de polymérisation pour développer une nouvelle gamme de PILs à base 1,2,3-triazolium. Nous avons traité les deux catégories de TPILs possédant des groupements 1,2,3-triazolium pendants ou au sein du squelette. Dans nos travaux, l'attention sera portée sur les TPILs ayant des groupements 1,2,3-triazolium pendants où la polymérisation est faite par le procédé RAFT. Cette réaction permet un contrôle des groupements terminaux, un contrôle de la masse molaire, une distribution étroite des masses molaires et la possibilité d'effectuer une extension des chaînes polymères afin de synthétiser des copolymères à blocs.

Bien que plusieurs études aient été développées afin de conduire à une large librairie de matériaux conducteurs ioniques potentiels en utilisant la polymérisation RAFT, l'élaboration des TPILs biosourcés reste inexistante jusqu'à présent. Le développement de nouveaux matériaux conducteurs ioniques à base 1,2,3-triazolium plus économes et respectueux de l'environnement est donc notre objectif.

Ce chapitre traite donc de l'utilisation de la CuAAC pour introduire le groupement 1,2,3-triazole, de la polymérisation RAFT pour contrôler les groupements terminaux et de la *N*-alkylation suivie d'une métathèse ionique pour l'obtention de TPILs issus d'un dérivé de l'AL, considéré parmi les douze précurseurs les plus prometteurs de la biomasse. Il est divisé en trois parties :

- La première partie concerne la synthèse et les caractérisations de deux monomères acrylate et méthacrylate fonctionnalisés 1,2,3-triazole issus de l'acide lévulinique.
- La synthèse des poly(1,2,3-triazole)s neutres par polymérisation RAFT fait l'objet du deuxième volet de ce chapitre.
- Le dernier volet de ce chapitre concerne la mise au point de deux TPILs biosourcés (Figure II.1). Ces derniers sont obtenus par une *N*-alkylation suivie d'un échange ionique des poly(1,2,3-triazolium)s neutres. Les propriétés thermiques des TPILs résultants sont comparées à celles de leurs précurseurs neutres. À partir des études établies préalablement

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

sur les relations structures-propriétés des TPILs, l'influence de la structure chimique du groupement pendent est étudiée. La conductivité ionique de ces TPILs est mesurée par BDS.

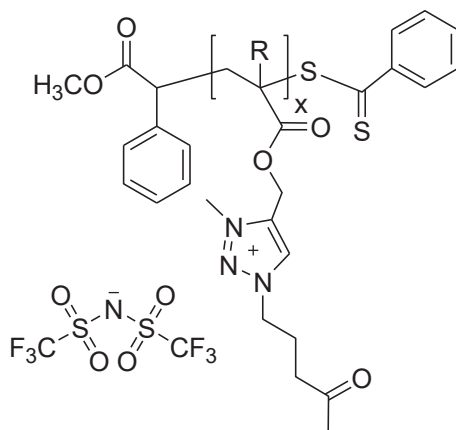


Figure II.1: Structure chimiques des TPILs.

II. Synthèse et caractérisation de monomères acrylate et méthacrylate issus de l'acide lévulinique et fonctionnalisés 1,2,3-triazole.

Pour aboutir aux monomères acrylate et méthacrylate fonctionnalisés 1,2,3-triazole, la stratégie de synthèse est résumée dans la suite réactionnelle représentée dans la Figure II.2. Nous étions amenés à préparer dans une première étape l'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole. Ce dernier est par la suite estérifié pour conduire aux monomères acrylate et méthacrylate fonctionnalisés.

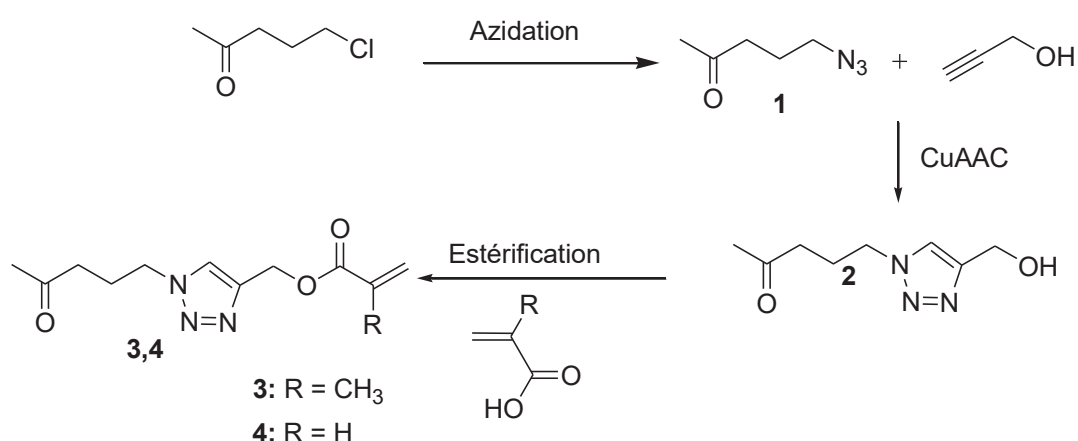


Figure II.2 : Stratégie de synthèse des monomères acrylate et méthacrylate fonctionnalisés 1,2,3-triazole.

L'azoture **1**, précurseur des monomères acrylate et méthacrylate fonctionnalisés, peut être préparé à partir l'acide lévulinique en six étapes (Figure II.3). Afin de réduire les étapes

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

de synthèse, nous nous sommes contentés de partir du 5-chloropent-2-one qui est commercialement disponible.

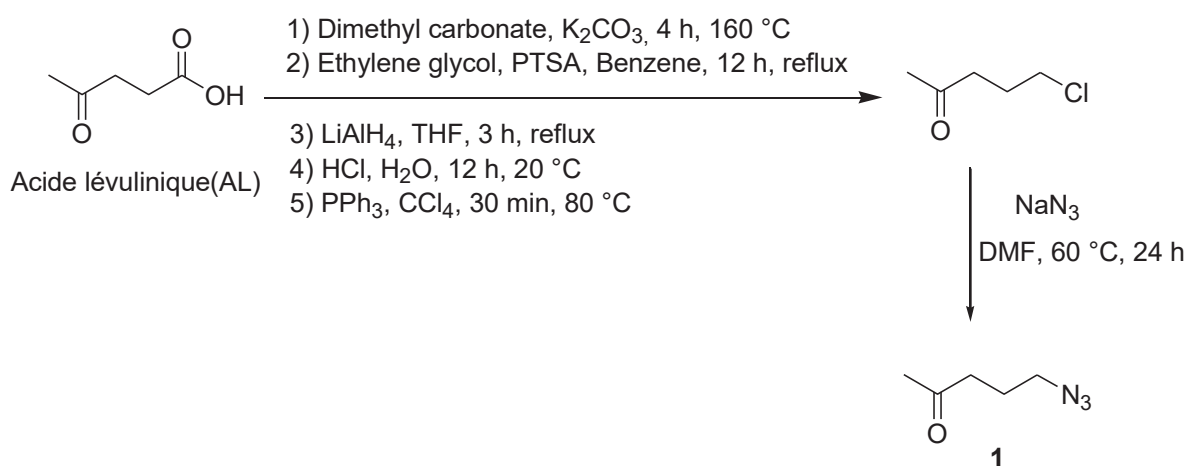


Figure II.3 : Suite réactionnelle d'obtention de l'azoture **1** à partir de l'acide lévulinique.¹

II.1. Synthèse de l'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole issus de l'acide lévulinique.

L'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole a été synthétisé en deux étapes (Figure II.4). Dans une première étape, l'azoture **1** est préparé par substitution nucléophile du chlore de la 5-chloropent-2-one par l'azoture de sodium en solution dans le DMF à 60 °C. Après filtration du sel, extraction du produit au diéthyléther et purification sur colonne de gel de silice, le composé **1** est obtenu sous forme d'une huile jaunâtre avec un rendement de 78,3%.

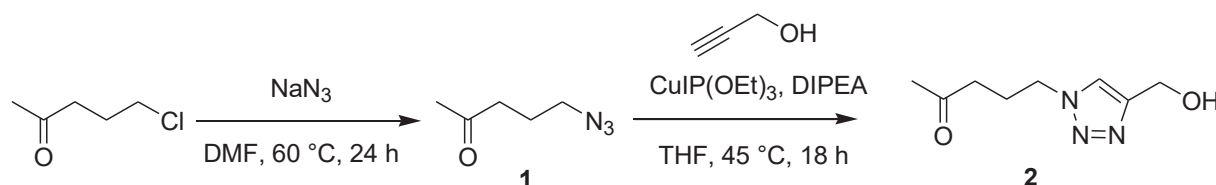


Figure II.4 : Synthèse de l'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole **2**.

La seconde étape consiste en une cycloaddition 1,3-dipolaire entre l'azoture **1** et l'alcool propargylique en présence d'un catalyseur à base de cuivre (I) le $CuIP(OEt)_3$. Ce dernier étant soluble dans le THF, il permet donc une catalyse en phase homogène. Après purification sur colonne de gel de silice, l'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole **2** est isolé avec un rendement

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

de 89,2%. La confirmation structurale de ce composé a été déterminée par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C ainsi que par spectrométrie de masse haute résolution par électro-spray (ESI-HRMS). Cette dernière a montré un haut degré de pureté de ce précurseur par l'obtention d'un seul produit ciblé : HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calculée pour $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{NaO}_2$: 206,2010 ; trouvée, 206,0902.

Le spectre de RMN ^1H (Figure II.5) met en évidence la présence des signaux caractéristiques de l'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole **2**. Nous pouvons noter deux triplets à 4,31 et 2,43 ppm correspondant respectivement aux protons H_e du groupement méthylène en α de l'azote et H_c du groupement méthylène en α du groupement carbonyle. On peut noter aussi deux singulets à 7,56 et 4,69 ppm attribuables respectivement aux protons H_f du groupement 1,2,3-triazole et H_h du groupement méthylène en α de la fonction alcool. Ce spectre laisse apparaître également un multiplet entre 2,12-1,95 ppm correspondant aux protons H_a du groupement méthyle en α du groupement carbonyle et H_d du groupement méthylène du milieu de la chaîne aliphatique. Le pic large caractéristique de l'alcool est détectable au pied du signal des protons H_e .

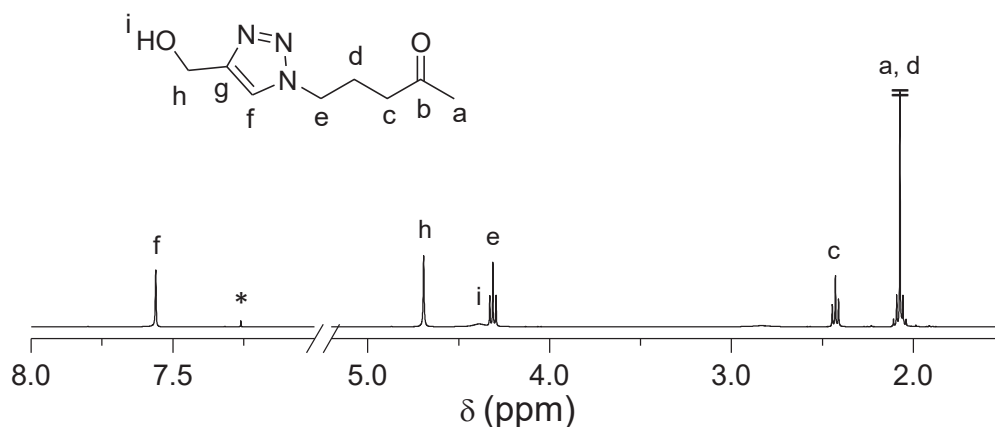


Figure II.5: Spectre RMN du ^1H de l'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole **2** (CDCl_3 , 25 °C).

* : Pic attribué au CHCl_3 résiduel.

Le spectre de RMN ^{13}C présenté dans la Figure II.6, confirme pour sa part la structure de l'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole **2** par la présence des signaux des carbones C_g et C_f du groupement 1,2,3-triazole situés respectivement à 147,9 et 121,9 ppm. Nous retrouvons aussi les signaux situés à 49,1; 23,88 et 39,40 ppm attribuables respectivement aux carbones

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

C_e du méthylène en α de l'azote, C_d du méthylène du milieu de la chaîne saturée et C_c du méthylène en α du carbonyle. Les signaux caractéristiques des carbones C_h du méthylène en α de l'alcool, C_a du méthyle et C_b du carbonyle sont respectivement situés à 55,77 , 29,9 et 207,4 ppm.

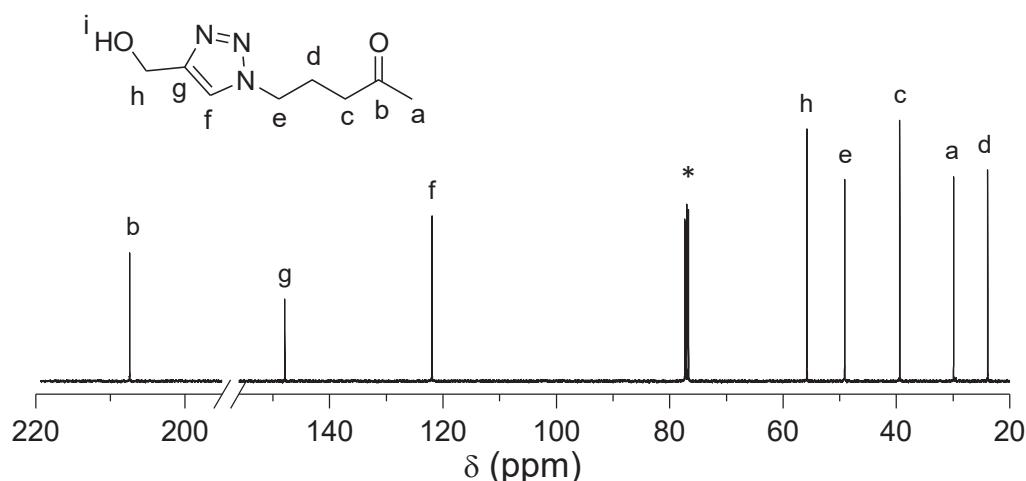


Figure II.6 : Spectre RMN de ^{13}C de l'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole **2** (CDCl_3 , 25 °C). * : Pic attribué au CHCl_3 résiduel.

Nous pouvons conclure que l'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole **2** ciblé a été synthétisé en deux étapes avec des rendements satisfaisants. La détermination structurale de l'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole **2** a été confirmée par RMN ^1H et ^{13}C ainsi que par spectrométrie de masse ESI-HRMS. L'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole **2** sera utilisé dans l'étape d'estérification suivante pour conduire aux monomères acrylate et méthacrylate fonctionnalisés 1,2,3-triazole issus de l'acide lévulinique.

II.2. Synthèse du monomère méthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole

Le monomère méthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **3** est obtenu par une réaction d'estérification entre l'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole **2** et l'acide méthacrylique dans le dichlorométhane en présence de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et une quantité catalytique de 4-(diméthylamino)pyridine (DMAP). Après filtration des résidus solides, extraction du produit au diéthyléther et purification sur colonne de gel de silice, le méthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **3** est isolé avec un rendement de 76,4%. La confirmation

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

structurale de ce composé a été déterminée par spectroscopie de RMN ^1H , ^{13}C et par ESI-HRMS. $[(\text{M}+\text{Na})^+]$ calculée pour $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NaO}_3$: 274,2760, trouvée, 274,1166).

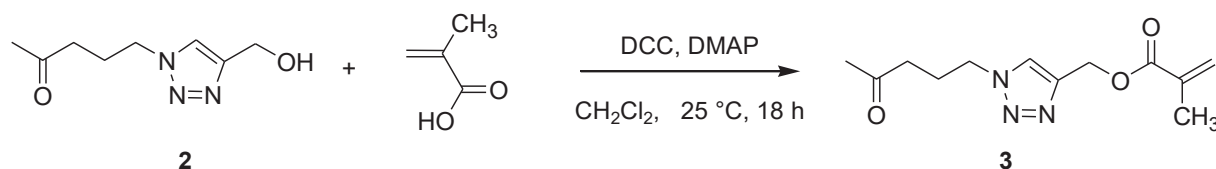


Figure II.7 : Synthèse du monomère méthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **3**.

Le spectre RMN ^1H représenté dans la Figure II.8 laisse apparaître deux singulets caractéristiques du proton H_i du groupement vinyle situés à 6,09 ppm et 5,55 ppm. Nous retrouvons aussi deux singulets situés à 1,90 ppm et 5,25 ppm correspondants respectivement aux protons H_k du groupement méthyle en α du vinyle et H_h du groupement méthylène en α du méthacrylate. Le signal caractéristique du proton de 1,2,3-triazole H_f est situé à 7,60 ppm. Nous pouvons noter aussi la présence de deux triplets à 4,35 et 2,47 ppm relatifs respectivement aux protons des méthylènes H_e en α de l'azote et H_c en α du carbonyle. Enfin ce spectre laisse apparaitre aussi un multiplet situé entre 2,10 et 2,14 ppm correspondant aux protons H_a du méthyle en α du carbonyle et des protons H_d du méthylène du milieu de la chaîne aliphatique saturée.

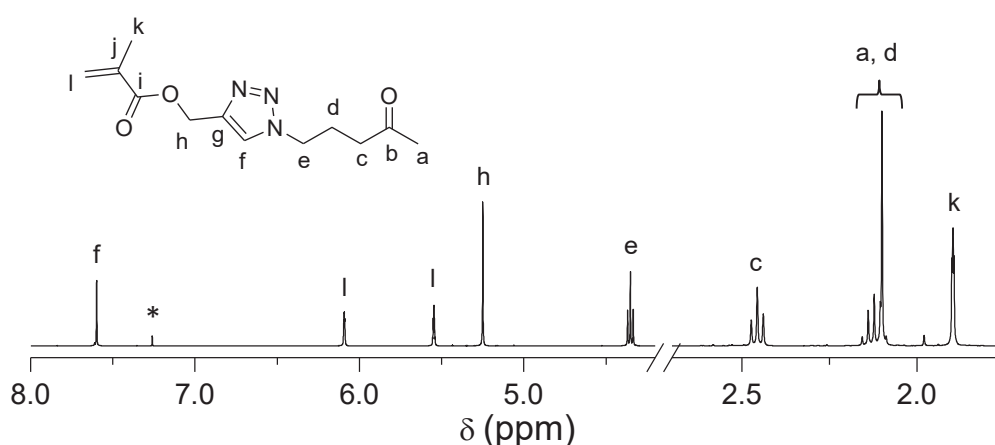


Figure II.8 : Spectre RMN du ^1H du monomère méthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **3** (CDCl_3 , 25 °C).

* : Pic attribué au CHCl_3 résiduel.

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

Le spectre de RMN ^{13}C (Figure II.9) montre quant à lui, la présence de deux pics situés à 135,50 et 126,57 ppm correspondants respectivement aux carbones C_j et C_i du groupement vinyle ainsi que la présence de deux pics situés à 123,99 et 143,04 ppm relatifs respectivement aux carbones C_f et C_g du cycle 1,2,3-triazole ce qui confirme la structure du monomère méthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **3**. Ce spectre laisse apparaître également les pics relatifs aux carbones C_e du méthylène en α de l'azote, C_d du méthylène du milieu de la chaîne saturée et C_c du méthylène en α du carbonyle situés respectivement à 49,14, 24,25 et 39,29 ppm. On peut y noter aussi les pics relatifs aux carbones C_k du méthyle en α du groupement vinyle et C_i du carbonyle de l'ester situés respectivement à 18,19 et 167,59 ppm. Les pics caractéristiques du groupement méthylène en α du méthacrylate (C_h) et du méthyle en α du carbonyle (C_a) sont situés respectivement à 58,04 et 30,31 ppm. Enfin le pic du carbonyle cétonique C_b est situé à 206,9 ppm.

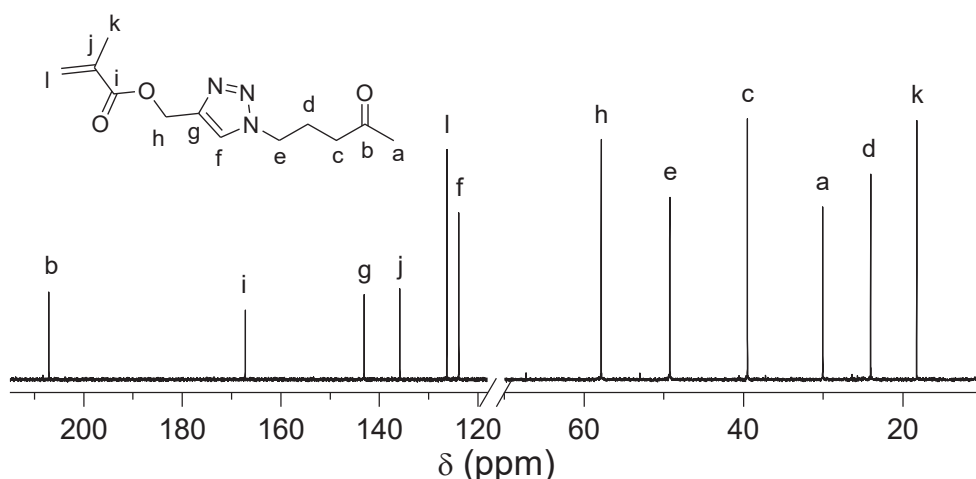


Figure II.9 : Spectres RMN de ^{13}C du monomère méthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **3** (CDCl_3 , 25 °C).

* : Pic attribué au CHCl_3 résiduel.

II.3. Synthèse du monomère acrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole

L'estérification de l'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole **2** par l'acide acrylique dans le dichlorométhane en de DCC et une quantité catalytique de DMAP a permis d'obtenir le monomère acrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **4** (Figure II.10). Après filtration des résidus solides, extraction du produit au diéthyléther et purification sur colonne de gel de silice,

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

l'acrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **4** est isolé avec un rendement de 73,1%. La confirmation structurale de ce composé a été déterminée par spectroscopie de RMN ^1H , ^{13}C (Figures II.11 et II.12) et par ESI-HRMS ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}_3$: : $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 260,1006$; trouvée, 260,1014).

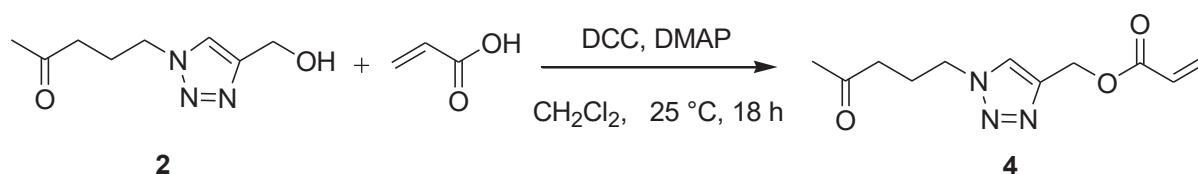


Figure II. 10 : Synthèse du monomère acrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **4**.

Les signaux relatifs au groupement vinyle sont bien présents dans le spectre du proton (Figure II.11). En effet, les trois doublets dédoublés caractéristiques des protons H_k et H_j du groupement vinyle sont situés respectivement à 5,83 et 6,41 ppm d'une part et à 6,10 ppm d'autre part. Nous notons aussi que le signal relatif au groupement 1,2,3-triazole H_f est situé à 7,60 ppm.

Les deux triplets caractéristiques des protons H_e du méthylène en α de l'azote et H_c de celui en α du carbonyle cétonique sont situés respectivement à 4,36 et 2,46 ppm. Nous pouvons noter aussi la présence du singulet caractéristique du proton H_h du méthylène en α de l'ester situé à 5,27 ppm et un multiplet entre 2,06-2,18 ppm correspondant aux protons H_a du méthyle cétonique et H_d du méthylène du milieu de la chaîne saturée.

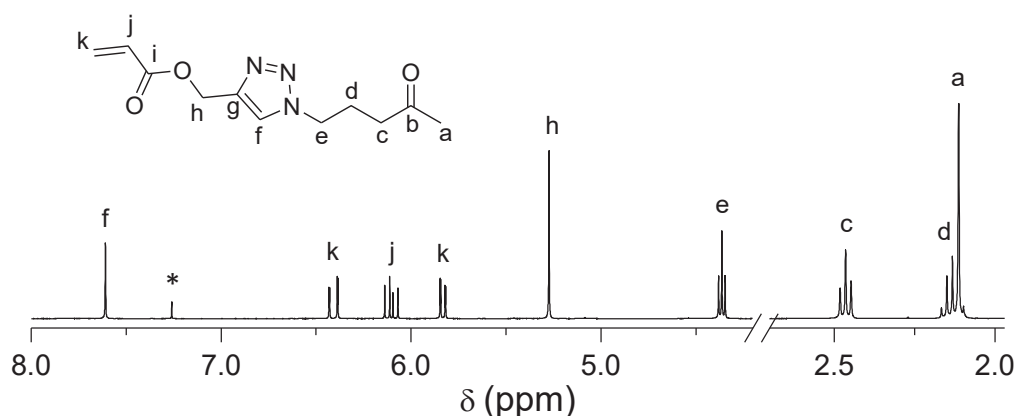


Figure II. 11 : Spectre de RMN ^1H du monomère acrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **4** (CDCl_3 , 25 °C).

* : Pic attribué au CHCl_3 résiduel.

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

Le spectre de RMN ^{13}C (Figure II.12) confirme la structure du monomère acrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **4** par la présence des carbones C_j et C_k du groupement vinyle situés respectivement à 123,87 et 131,57 ppm. Les pics caractéristiques du groupement 1,2,3-triazole C_f et C_g sont situés respectivement à 127,96 et 142,91 ppm. Nous pouvons noter aussi les pics relatifs aux carbones C_e du méthylène en α de l'azote, C_d du méthylène du milieu de la chaîne saturée et C_c du méthylène en α de la cétone situés respectivement à 49,27, 24,05 et 39,50 ppm. Ce spectre laisse apparaître également les pics relatifs aux carbones C_i du carbonyle de l'ester et C_h du méthylène en α de l'ester situés respectivement à 165,97 et 57,69 ppm. Les pics caractéristiques du méthyle et du carbonyl cétoniques C_a et C_b sont situés respectivement à 30,07 et 207,09 ppm.

Les deux monomères ciblés **3** et **4** se présentant sous forme de solides blancs ont été donc obtenus avec des rendements satisfaisants. Leurs structures ont été bien confirmées par RMN ^1H et ^{13}C ainsi que par spectrométrie ESI-HRMS. De plus la détermination structurale de ces composés par RMN permettra dans la suite du travail de suivre la cinétique de polymérisation des deux monomères par le procédé RAFT.

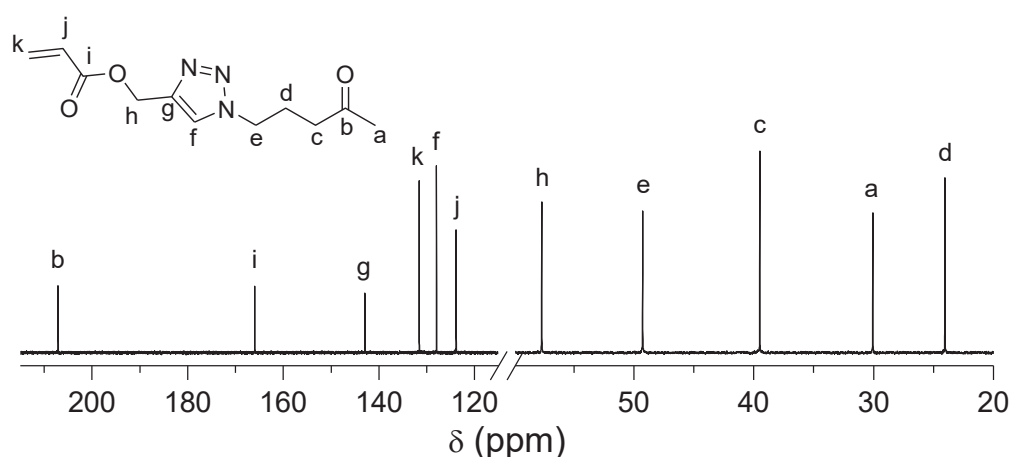


Figure II.12 : Spectre de RMN ^{13}C du monomère acrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **4** (CDCl_3 , 25 °C).

En résumé, nous avons pu élaborer dans cette première partie deux nouveaux monomères biosourcés issu de l'AL, comportant dans leurs structures un groupement 1,2,3-triazole. La détermination structurale de ces deux monomères devrait permettre un suivi

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

cinétique de la polymérisation d'homopolymère et de synthétiser des copolymères à blocs à base de 1,2,3-triazole et à base 1,2,3-triazolium. La partie suivante de ce chapitre concerne la mise en place du procédé RAFT permettant de conduire à quatre homopolymères à base de 1,2,3-triazole et à base 1,2,3-triazolium.

III. Synthèse des poly(1,2,3-triazole)s par polymérisation RAFT

III.1. Introduction

Cette partie porte sur la synthèse d'homopolymères poly(1,2,3-triazole)s à base de deux monomères issus de la biomasse, une structure méthacrylate et une autre structure de type acrylate. Tous les deux comportant des groupements du type 1,2,3-triazole en tant que groupements pendants.

On commencera d'abord par rappeler quelques notions sur les méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) en général, ensuite on s'intéressera particulièrement au procédé de polymérisation RAFT (Reversible addition fragmentation chain transfer) puisque c'est lui qui parmi les méthodes de PRC sera utilisé dans ces travaux.

La deuxième partie de nos travaux consiste à mettre en évidence le caractère contrôlé de l'homopolymérisation RAFT des monomères acrylate et méthacrylate préparés, en présence de deux agents de transferts de chaîne (CTA) de natures différentes. On s'intéresse notamment à la cinétique de polymérisation et à l'évolution des masses molaires et de la dispersité en fonction de la conversion en monomère.

III.2. Rappel sur les méthodes de polymérisation radicalaires contrôlées et la polymérisation RAFT

Parmi les avantages que présente la polymérisation radicalaire contrôlée, c'est qu'elle permet un contrôle des groupements terminaux, un contrôle et une distribution étroite des masses molaires, la possibilité d'effectuer une extension des chaînes afin de préparer entre autres des copolymères à blocs. Néanmoins, depuis 2010, l'emploi du terme

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

« polymérisation radicalaire par désactivation réversible » (PRDR) est recommandé par l'IUPAC.²

Trois méthodes de PRDR se sont réellement imposées au cours de la dernière décennie. Toutes sont fondées sur l'équilibre dynamique entre radicaux en croissance et espèces dormantes.

- Une première approche (Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes ou Nitroxide-Mediated Polymerization (NMP)) est fondée sur l'aptitude des radicaux stables du type nitroxydes à piéger les radicaux carbonés pour donner des alcoxyamines de façon réversible.^{3,4} Elle permet aujourd'hui de maîtriser la polymérisation radicalaire d'une gamme relativement étroite de monomères (principalement styréniques et acryliques) dans un système purement organique. Cependant, cette méthode de polymérisation contrôlée nécessite des températures de réaction élevées et présente des difficultés à introduire des groupements terminaux fonctionnels. De plus son application pour des monomères comme les méthacrylates, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle et la N-vinyl pyrrolidone demeure difficile.^{3,5,6}

- La seconde PRDR est l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization). Elle repose sur le même concept de désactivation/activation que la NMP, mais l'activation des espèces dormantes qui sont stables par nature ne se fait qu'en présence d'un catalyseur à base d'un métal de transition.^{7,8} Cette méthode a abouti au contrôle de la polymérisation radicalaire d'une large gamme de monomères entre autre la plupart des monomères vinyliques à l'exception des acides carboxyliques non-protégés, des esters vinyliques ou des monomères possédant des groupements amine.

- La dernière est une des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée des plus efficaces et polyvalentes.⁹⁻¹² Son principe repose sur l'utilisation de composés porteurs de groupement thiocarbonylthio ($S=C-S$) (dithiocarbonate, xanthate, dithiocarbamate et trithiocarbonate) comme agent de transfert de chaîne (CTA).^{13,14} Deux terminologies ont été proposées, suivant la nature chimique de l'agent de contrôle: RAFT pour « Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer » et MADIX pour « Macromolecular Design by Interchange of Xanthates ».¹⁵

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

La polymérisation RAFT présente plusieurs avantages, entre autres la possibilité de contrôler la polymérisation d'une large gamme de monomères ((méth)acrylates, (méth)acrylamides, acrylonitrile, styrènes, diènes, monomères vinyliques), ainsi que la tolérance vis-à-vis des fonctions non-protégées présentes dans les monomères.

Le mécanisme global de la polymérisation RAFT est présenté sur la Figure II.13. Un amorceur est employé pour générer thermiquement ou photo chimiquement des radicaux $A^\bullet$. L'addition de ces derniers sur le monomère donne des radicaux propageants ($P_n^\bullet$). Ces radicaux s'additionnent sur l'agent RAFT (CTA) pour former des radicaux intermédiaires, qui se fragmentent dans un deuxième temps conduisant soit à la formation d'une chaîne dormante, et à la libération d'un nouveau radical $R^\bullet$, soit aux réactifs de départ. Ce sont ces réactions de transfert réversible qui permettent de réduire l'impact des réactions de transfert et de terminaison irréversibles (en termes de proportion de chaînes concernées) et donc de mener au contrôle de la polymérisation. Les agents de transfert mis en jeu sont des espèces soufrées. D'une manière générale, ils possèdent un groupement dit partant (communément noté R), agissant principalement sur l'étape de fragmentation puis de réamorçage, ainsi qu'un groupement dit activateur (communément noté Z), qui agit principalement sur l'étape d'addition. De la même façon que le CTA, la chaîne polymère dormante réagit et peut s'additionner sur les radicaux propageants en formant un nouveau radical intermédiaire. Ce dernier peut se fragmenter soit pour former une espèce dormante et un radical propageant soit pour redonner les espèces de départ. Enfin, des réactions de terminaisons irréversibles entre le radical intermédiaire et le radical propageant peuvent avoir lieu.

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

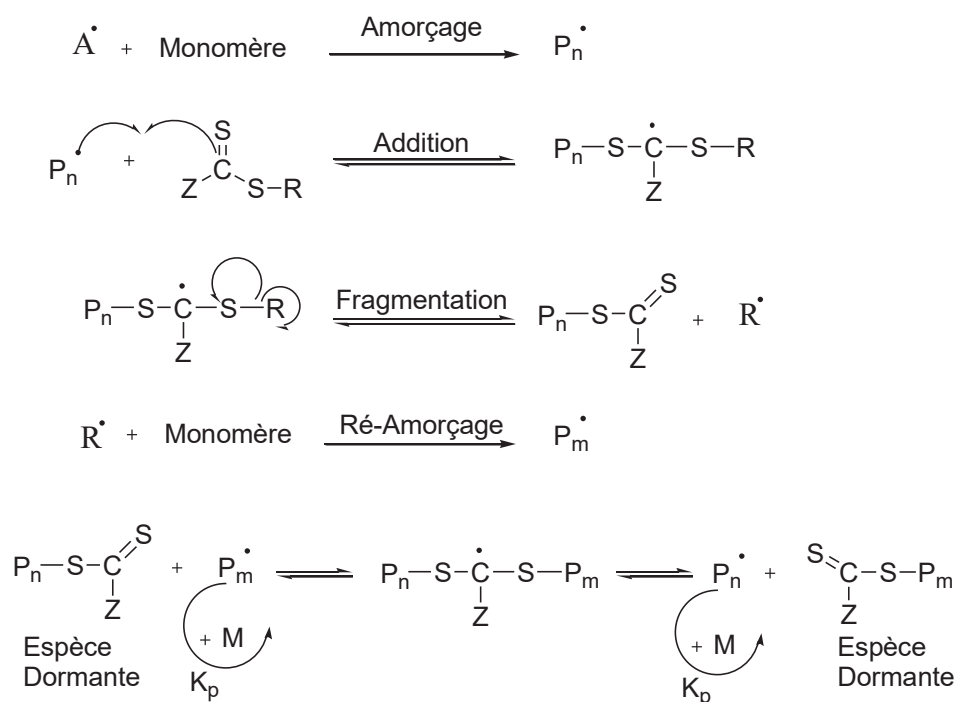


Figure II. 13 : Mécanisme général de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne procédant par une addition-fragmentation réversible (procédé RAFT).¹³

Dans ce qui suit, on mènera une étude comparative de l'homopolymérisation par le procédé RAFT des deux monomères acrylate et méthacrylate synthétisés. L'objectif de cette étude est d'utiliser le procédé RAFT comme outil de polymérisation contrôlé pour l'élaboration de nouveaux poly(1,2,3-triazole)s issus de l'acide lévulinique. L'évolution de la conversion en monomères de la masse molaire moyenne en nombre M_n et de la dispersité du polymère est suivie par RMN-¹H et par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

III.3. Synthèse du poly(1,2,3-triazole)s méthacrylate

L'homopolymérisation du monomère méthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **3** a été réalisée en présence de S-Methoxycarbonylphenylmethyl dithiobenzoate comme agent RAFT (CTA **5**) et d'AIBN comme amorceur (Figure II.14). Les proportions utilisées étaient [3]:[5]:[AIBN] = 150:1:0,2 à 60°C en solution dans le DMF (77% en conversion monomère).

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

Cette polymérisation a eu lieu dans des ampoules en verre scellées sous vide après un triple dégazage.

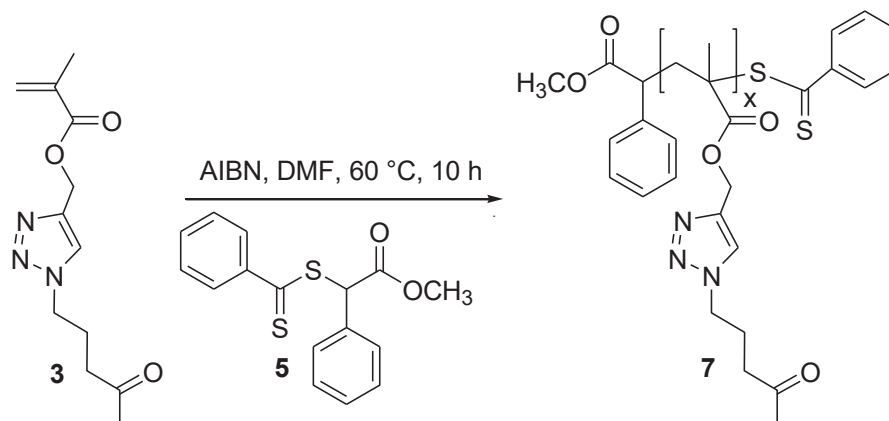


Figure II.14: Synthèse de poly(1,2,3-Triazole) méthacrylate **7**.

a) Étude cinétique :

Les cinétiques des réactions de polymérisation ont été suivies par l'étude de l'évolution de la conversion en monomère et de la masse molaire du polymère respectivement par RMN du proton et par SEC. Les résultats obtenus par RMN permettent de calculer les conversions en monomère méthacrylate et de tracer, en fonction du temps, l'évolution de sa conversion et $\ln [1-(1-r)]$, $r = \frac{\text{conversion de polymérisation}}{100}$ (Figure II.16). Le taux de conversion est calculé par le rapport de la valeur de l'intégrale du signal correspondant à un proton de référence appartenant au polymère sur la somme des valeurs des intégrales du proton appartenant au polymère et un proton appartenant au monomère selon la relation (E1) :

$$\text{Taux de conversion} = \frac{\text{intégrale polymère}}{(\text{intégrale polymère} + \text{intégrale monomère})}$$

Dans la Figure II.15 nous présentons à titre d'exemple la superposition des spectres RMN ^1H du monomère **3** et celui du polymère récupéré au bout de 10 heures.

Le Taux de conversion est calculé à partir des déplacements des signaux relatif au polymère H_F est de 8,35 ppm et celui de monomère H_F est de 7,60 ppm.

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

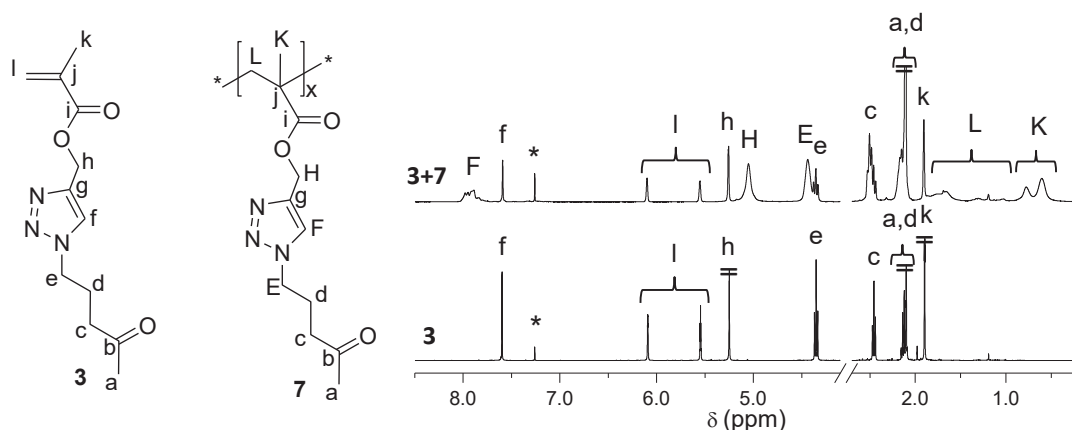


Figure II.15 : Superposition des spectres RMN ^1H du monomère **3** et d'une polymérisation pendant 10 heures (CDCl_3 , 25 °C).

* : Pic attribué au CHCl_3 résiduel.

La polymérisation du monomère méthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole conduit à une conversion de 77% au bout de 10h de réaction. Une période d'inhibition de l'ordre de 3 heures, avec virtuellement pas d'activité de polymérisation, est observée. Cette période d'inhibition dans la phase initiale de la polymérisation est généralement observée dans les polymérisations RAFT. Elle est due à une faible constante de transfert du CTA **5**. Sa durée relativement élevée est probablement due à la faible disponibilité des groupements terminaux pour intervenir dans la mise en place du pré-équilibre du fait de la faible concentration en macromonomère, de la longueur de leur chaîne et de l'effet de diffusion dans le milieu réactionnel.^{13,16,17}

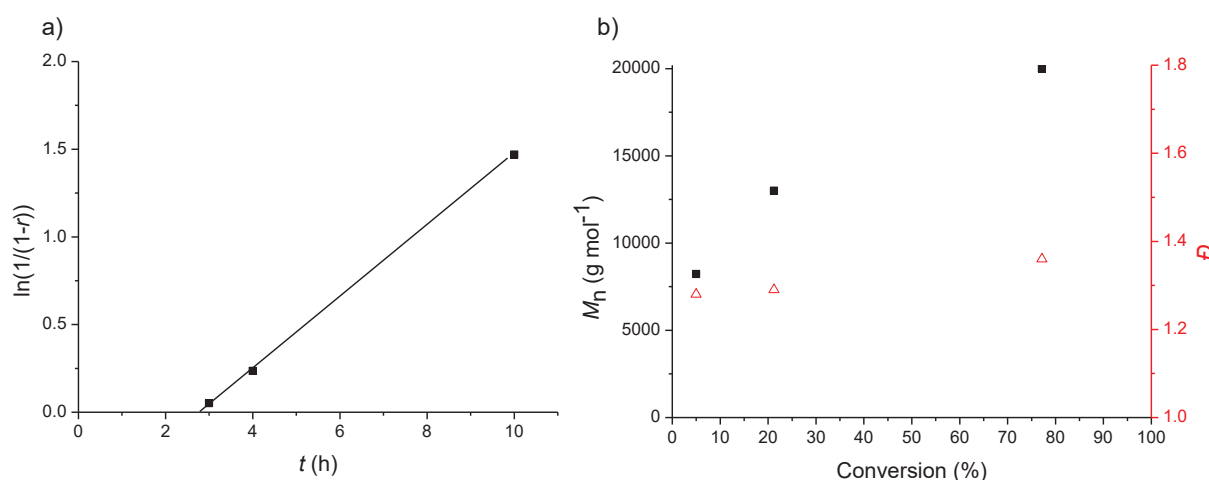


Figure II.16: Evolution de la conversion en fonction du temps de polymérisation **(a)**, M_n et $\bar{D}$ en fonction de la conversion **(b)**.

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

L'évolution linéaire de $\ln [1-(1-r)]$ en fonction du temps, en présence de CTA **5** (Figure II.16-a), indique que les polymérisations sont du premier ordre par rapport au monomère et que la concentration des centres actifs est constante durant la polymérisation.

Les masses molaires moyennes en nombre du poly(1,2,3-triazole) méthacrylate au cours du temps a été déterminée par SEC dans le CHCl_3 (Figure II.17). Les évolutions des masses molaires moyennes en nombre et de la dispersité en fonction du taux de conversion sont représentées sur la Figure II.16-b. Les masses molaires et les dispersités augmentent avec la conversion en monomères, ce qui est caractéristique des polymérisations radicalaires contrôlées. Cependant, l'évolution des masses molaires avec la conversion en monomères est non-linéaire. Ceci est probablement due à la calibration de colonnes SEC avec des étalons de PS standards.

b) Caractérisation structurale :

Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

L'évolution des masses molaires moyennes en nombre au cours de la polymérisation a été suivie par SEC (Figure II.17). Le déplacement lent du pic vers des temps d'élution plus courts (masses molaires plus élevées) au cours de la polymérisation prouve que ce monomère polymérise de manière contrôlé.

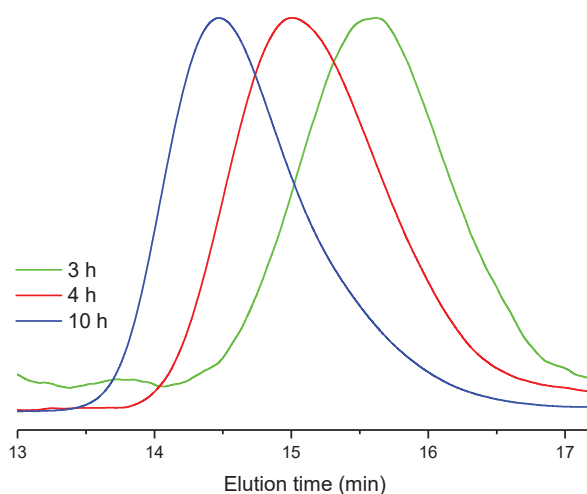


Figure II.17 : Chromatogrammes SEC de la polymérisation du méthacrylate **3** par RAFT à 60 °C dans le DMF en utilisant CTA **5** ($[\mathbf{3}]:[\mathbf{5}]:[\text{AIBN}] = 150:1:0.2$).

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

Analyse par spectroscopie RMN ^1H

La structure du poly(1,2,3-triazole) méthacrylate **7** a été caractérisée par RMN ^1H dans le DMF deutéré. Nous présentons dans la Figure II.18 la superposition des spectres du poly(1,2,3-triazole) méthacrylate **7** et du monomère méthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **3**.

Dans le spectre correspondant au polymère, la polymérisation est confirmée par l'apparition de deux massifs larges de faibles intensités correspondants aux protons H_l et H_k de la chaîne principale respectivement à 2,01-1,60 et 0,94-0,59 ppm. Nous pouvons y noter aussi la disparition totale des trois signaux correspondant aux protons H_l et H_k du groupement vinyle. Ce spectre laisse apparaître également un déblindage des signaux des protons H_f (7,60 ppm) et H_e (4,35 ppm) du monomère méthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **3** respectivement vers les signaux H_f (8,35 ppm) et H_e (4,53 ppm). Ce déblindage est accompagné par un changement d'aspect tendant à l'élargissement de ces deux signaux témoignant d'une polymérisation avancée.

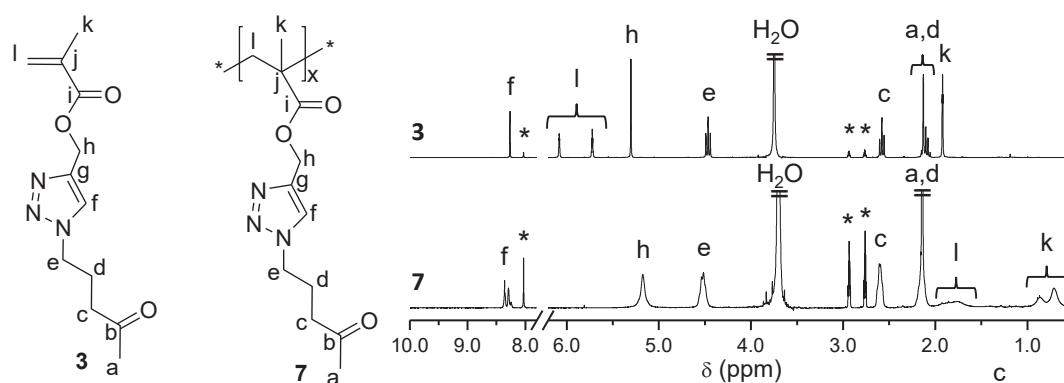


Figure II.18: Superposition des spectres RMN ^1H du monomère méthacrylate **3** et du poly(1,2,3-triazole) méthacrylate **7** (DMF- d_7 , 25 °C).

* : Pic attribué au DMF- d_7 partiellement hydrogéné.

III.4. Synthèse du poly(1,2,3-triazole)s acrylate

À l'instar du monomère méthacrylate **3**, l'acrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **4** est homopolymérisé par le procédé RAFT en présence de 2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

methylpropanoic acid comme agent de transfert (CTA **6**) (Figure II.19). Les polymérisations ont lieu dans le chloroforme, à 60°C en présence d'AIBN, avec un rapport molaire ([**4**]:[**6**]:[AIBN] = 100:1:0,2). La cinétique d'homopolymérisation est suivie par RMN ^1H et par SEC.

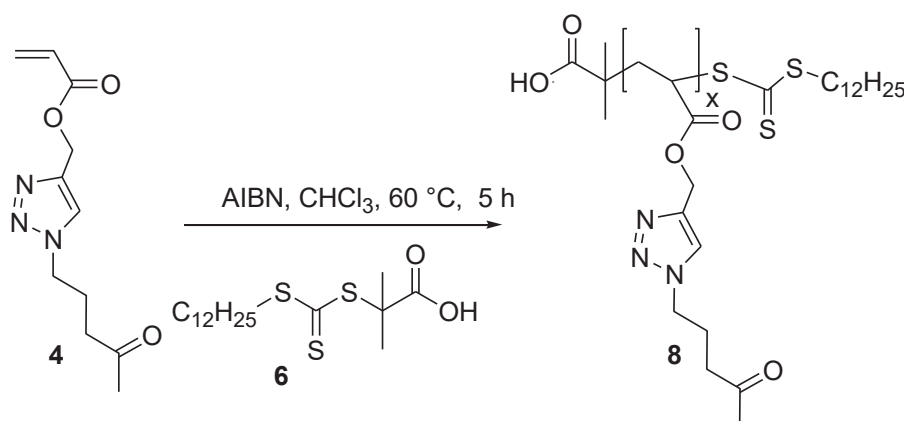


Figure II.19: Synthèse de poly(1,2,3-Triazole) acrylate **8**.

a) Étude cinétique :

Comme pour le monomère méthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **3**, un suivi cinétique par RMN ^1H a permis de tracer l'évolution de la conversion en monomères (Figure II.20) et la courbe $\ln [1-(1-r)]$ en fonction du temps (Figure II.21).

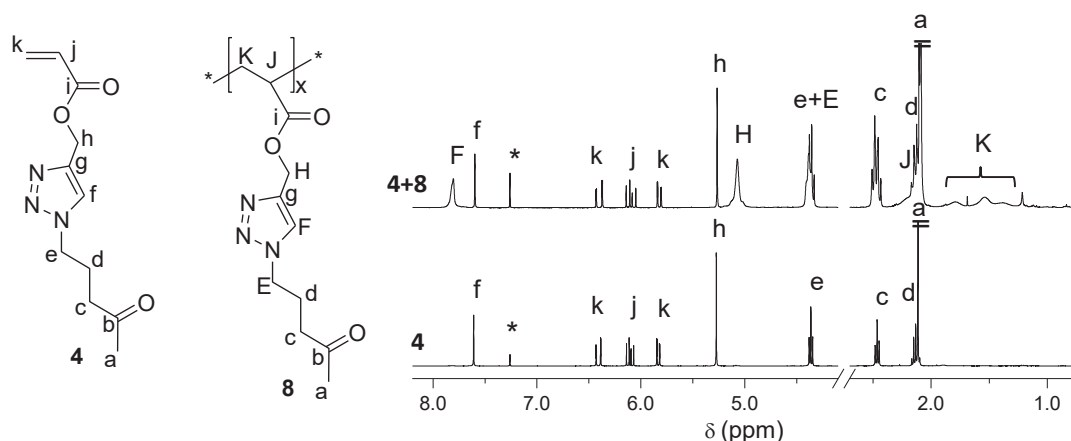


Figure II.20: Superposition des spectres RMN ^1H du monomère acrylate **4** et celui du polymère obtenu au bout de 5 heures de polymérisation (CDCl_3 , 25 °C).

* : Pic attribué au CHCl_3 résiduel.

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

Ce suivi cinétique, présenté sur la Figure II.21, montre qu'un taux de conversion de l'ordre de 93% est obtenu après 8h de polymérisation et qu'une évolution linéaire de $\ln [1-(1-r)]$ en fonction du temps a été notée. La droite obtenue indique que la polymérisation est du premier ordre par rapport au monomère acrylate et que la concentration des centres actifs est constante durant la polymérisation. Aucune période d'inhibition n'a été observée pour l'homopolymérisation du 1,2,3-triazole acrylate avec l'utilisation du CTA **6**. La masse molaire du polymère évolue linéairement avec la conversion (Figure II.21) et une dispersité relativement faible ($\mathcal{D} = 1,22$) est obtenue en fin de polymérisation.

L'évolution linéaire des masses molaires en fonction de la conversion et l'obtention d'une distribution étroite de masses molaires ($\mathcal{D} = 1,22$) prouvent que l'homopolymérisation du monomère acrylate est contrôlée par le procédé RAFT dans les conditions utilisées.

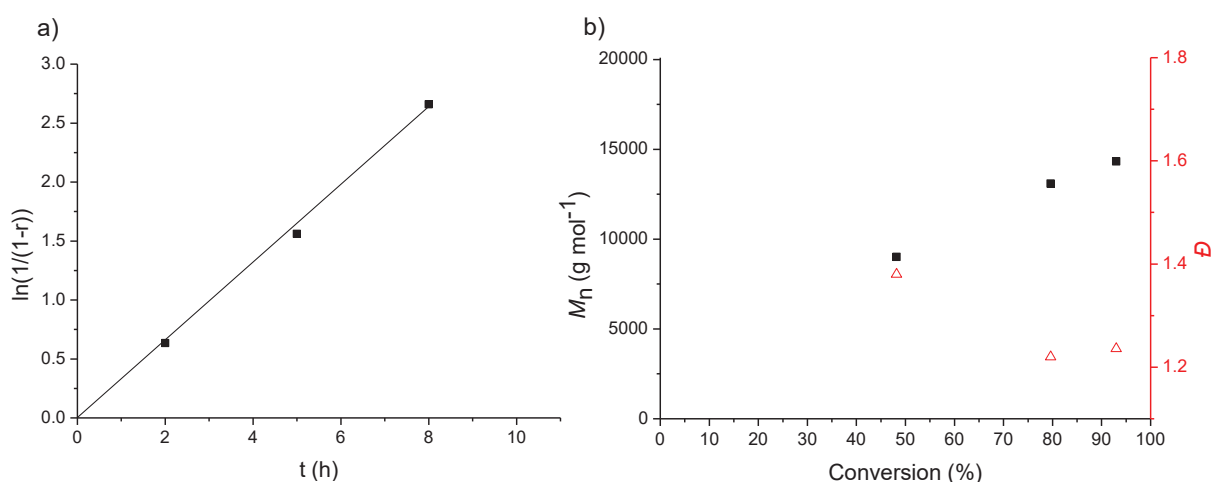


Figure II.21 : Évolution de la conversion en fonction du temps de polymérisation du monomère (a) ; M_n et $\mathcal{D}$ en fonction de la conversion (b).

b) Caractérisation structurale

Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

La Figure II-22 montre que les pics du signal RI en SEC sont monomodaux. Les pics du signal RI se déplacent vers les hautes masses molaires (faibles temps de rétention), et deviennent de plus en plus étroits lors de la polymérisation.

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

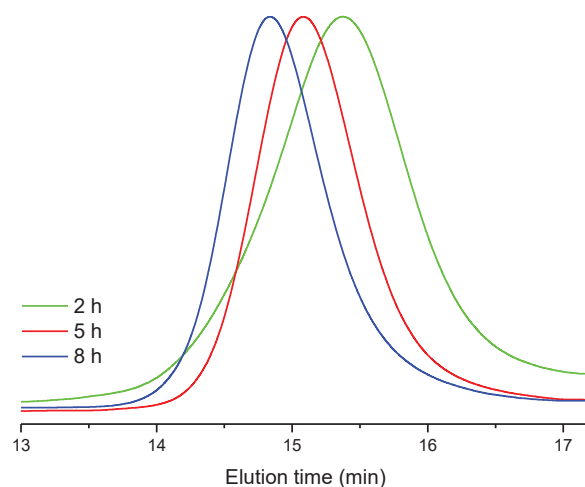


Figure II.22 : Chromatogrammes SEC de la polymérisation du monomère acrylate **4** par RAFT à 60 °C dans le CHCl_3 en utilisant le CTA **6** ($[\mathbf{4}]/[\mathbf{6}]/[\text{AIBN}] = 100:1:0.2$).

Analyse par spectroscopie RMN ^1H

Le poly(1,2,3-triazole) **8** a été caractérisé par RMN ^1H . Le spectre montre l'efficacité de la polymérisation RAFT par l'absence des protons relatifs au groupe fonctionnel vinylique.

La Figure II-23 compare le spectre RMN ^1H du poly(1,2,3-triazole) **8** à celui du monomère correspondant **4**. la polymérisation est confirmée par la présence des signaux des protons H_j et H_k de la chaîne principale respectivement à 2,36-2,11 et 1,86-1,13 ppm et la disparition totale des trois doublets dédoublés situés à 6,41, 6,10 et 5,83 ppm correspondants aux protons de la fonction vinyloxy. Nous pouvons y noter aussi que le signal relatif au proton triazole H_f initialement présent à 7,60 ppm du monomère est déblindé après polymérisation vers 8,05 ppm.

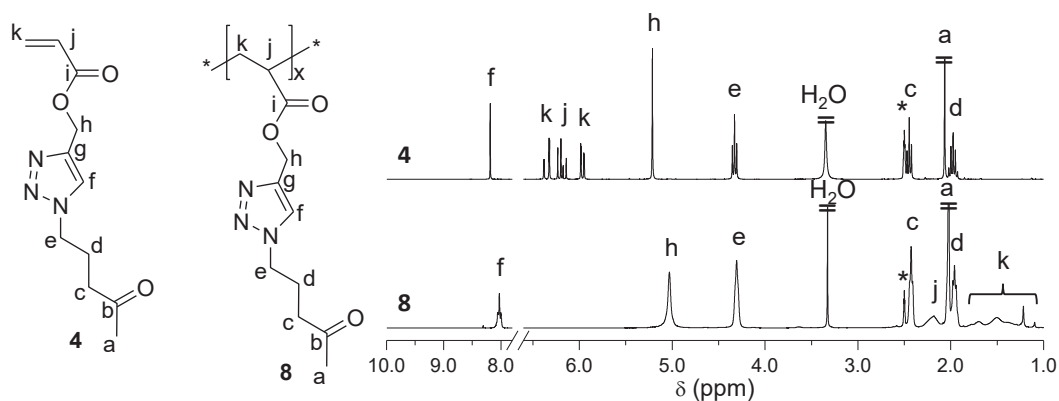


Figure II-23 : Superposition des spectres RMN ^1H du monomère acrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **4** et du poly(1,2,3-triazole) acrylate **8** ($\text{DMSO}-d_6$, 25 °C).

* : Pic attribué au $\text{DMSO}-d_6$ partiellement hydrogénée.

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

Une vitesse de polymérisation plus faible est également observée dans la polymérisation du monomère acrylate. Ce retard, qui est dû à une différence des constantes de vitesse de propagation k_p des structures méthacrylate et acrylate. Une concentration en radicaux propageants plus faible que dans la polymérisation du monomère acrylate est observée dans de nombreuses polymérisations RAFT, en particulier avec l'utilisation de CTA dithiobenzoates dont le groupement phényle stabilise les radicaux intermédiaires P $\dot{S}$ R et P $\dot{S}$ P par une délocalisation du radical dans le système aromatique.¹⁶

Les poly(1,2,3-triazole) (méth)acrylates **7** et **8** ont été ensuite caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique (Figure II-24). Une calibration conventionnelle basée sur des standards de polystyrène nous a permis de calculer les masses molaires moyennes en nombres des polymères **7** et **8** et qui sont égales respectivement à 20,1 et 13,1 Kg/mol avec une dispersité égale à 1,37 et 1,22 (Tableau II 1).

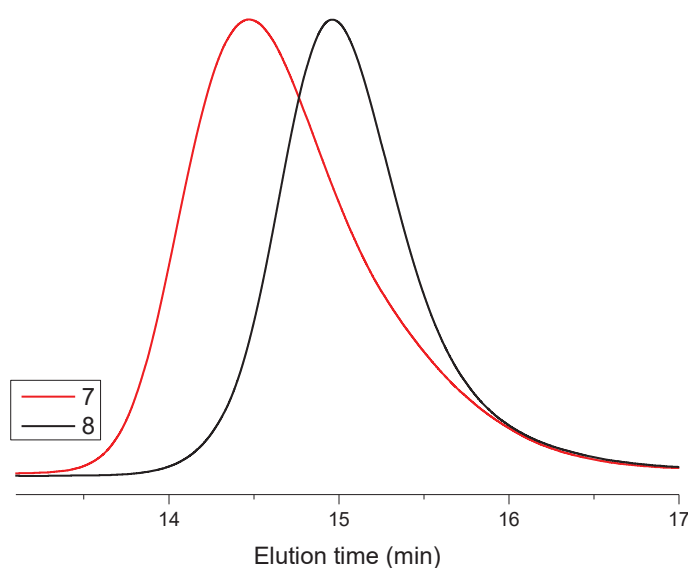


Figure II.24 : Chromatogrammes SEC des poly(1,2,3-triazole)s **7** (rouge) et **8** (noir).

Tableau II. 1 : Masses molaires et dispersités des poly(1,2,3-triazole)s **7** et **8**.

Polytriazoles	M_n (kg mol ⁻¹)	$\bar{D}$
7	20,1	1,37
8	13,1	1,22

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

III.5. Étude de solubilité et analyses thermique des poly(1,2,3-Triazole)s

a) Etude de solubilité

Une étude de solubilité des poly(1,2,3-triazole)s **7** et **8** a été réalisée dans différents solvants. Le Tableau 2 résume les résultats obtenus. Les poly(1,2,3-triazole)s **7** et **8** sont insolubles dans l'eau, l'éther diéthylique (Et₂O), l'éther de pétrole (PE) et l'acétate d'éthyle (EtOAc). En revanche, ils sont solubles à 10 mg mL⁻¹ dans l'acétone, l'acétonitrile (CH₃CN), le tétrahydrofurane (THF), le dichlorométhane (CH₂Cl₂), le chloroforme (CHCl₃) et dans les solvants polaires aprotiques tels que le DMF et le DMSO. Ces propriétés de solubilité sont à corréler avec la nature chimique des unités monomères et également avec la masse molaire des polymères synthétisés. En comparant la solubilité des monomères avec celle des polymères correspondants, on remarque qu'ils ont les mêmes propriétés de solubilité sauf pour le monomère acrylate qui est de plus soluble dans l'eau. On remarque aussi que le poly(1,2,3-triazole) **8** est soluble dans le toluène et partiellement soluble dans le méthanol, tandis que, le poly(1,2,3-triazole) **7** est insoluble dans le toluène et soluble dans le méthanol à 1 mg mL⁻¹.

Tableau II. 2: Solubilité des monomères 3 et 4 et des poly(1,2,3-triazole)s 7 et 8.

N°	H ₂ O	Et ₂ O	PE	Acétone	MeOH	EtOAc	CH ₃ CN	THF	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	PhCH ₃	DMF	DMSO
3	–	–	–	++	++	++	++	++	++	++	+	++	++
4	++	–	–	++	++	++	++	++	++	++	+	++	++
7	–	–	–	++	+	–	++	++	++	++	–	++	++
8	–	–	–	++	~	–	++	++	++	++	++	++	++

(++) soluble à 10 mg/mL; (+) soluble à 1 mg/mL; (~) partiellement soluble à 1 mg/mL; (–) totalement insoluble à 1 mg/mL.

b) Analyses thermiques

Des analyses par ATG et par DSC ont été réalisées pour les poly(1,2,3-triazole)s **7** et **8** afin de déterminer leur comportement thermique. Le Tableau II. 3 propose un bilan des résultats obtenus par ces deux techniques.

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

Tableau II. 3 : Propriétés thermiques des poly(1,2,3-triazole)s 7 et 8.

Polytriazoles	T_g (°C)	T_{d10}^a (°C)
7	16	265
8	-19	280

^aTempérature de dégradation à 10 % de perte en masse

Les thermogrammes DSC enregistrés sous atmosphère inerte et avec une vitesse de chauffe de 10°C/min montrent que pour les deux poly(1,2,3-triazole)s il existe un seul signal correspondant à une transition vitreuse à 16°C pour le polymère **7** et à -19°C pour le polymère **8**, ce qui justifie leur caractère amorphe (Figure II.25). La différence entre les deux valeurs de T_g peut être attribuée à l'existence du groupement méthyle engendrant une certaine rigidité aux chaînes de poly(1,2,3-triazole) méthacrylate par rapport poly(1,2,3-triazole) acrylate.

La valeur de T_g du poly(1,2,3-triazole) méthacrylate **7** semble relativement faible par rapport à celles rapportées pour d'autres types de polyméthacrylates décrits dans la littérature qui renferment le même espaceur méthylène entre la fonction ester de la chaîne principale et le groupement 1,2,3-triazole mais qui possèdent un groupement différent en position *N*-3 de ce cycle. En effet les valeurs de T_g pour ces méthacrylates varient de 131 à 149 °C et sont dépendantes de la structure et la fonctionnalité des groupements en position *N*-3.^{18,19}

La valeur de T_g du poly(1,2,3-triazole) acrylate **8** est plus élevée que les valeurs de T_g obtenues pour d'autres types de polyacrylates décrits dans la littérature et qui présentent des espaceurs plus longs (i.e. TEG et C₁₁) entre la chaîne principale et le groupement 1,2,3-triazole.²⁰ Ces résultats sont cohérents avec les relations structures-propriétés des poly(méth)acrylates 1,2,3-triazole précédemment décrits dans la littérature.²⁰

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

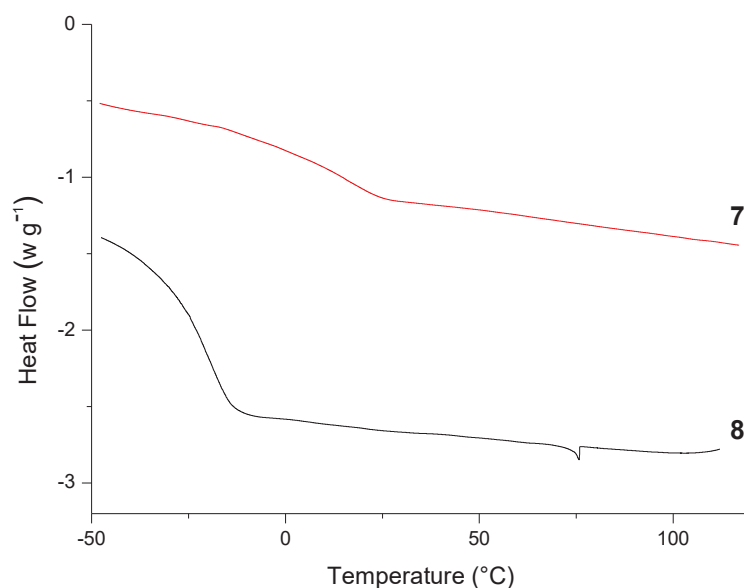


Figure II.25 : Courbes DSC des poly(1,2,3-triazole)s **7** et **8**.

L'évolution de la perte de masse en fonction de la température, pour ces deux homopolymères, est présentée sur la Figure II.26. Ces analyses ont été effectuées sous atmosphère inerte, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et dans un intervalle de températures allant de 20 jusqu'à 600 °C. Les températures de dégradation T_{d10} , calculées à partir de 10% de perte en masse sont de 265 et 280 °C respectivement pour les polymères 7 et 8 (Tableau II. 3). Ces valeurs semblent relativement faibles par rapport à celles rapportées pour d'autres types de poly(méth)acrylates décrits dans la littérature.²⁰

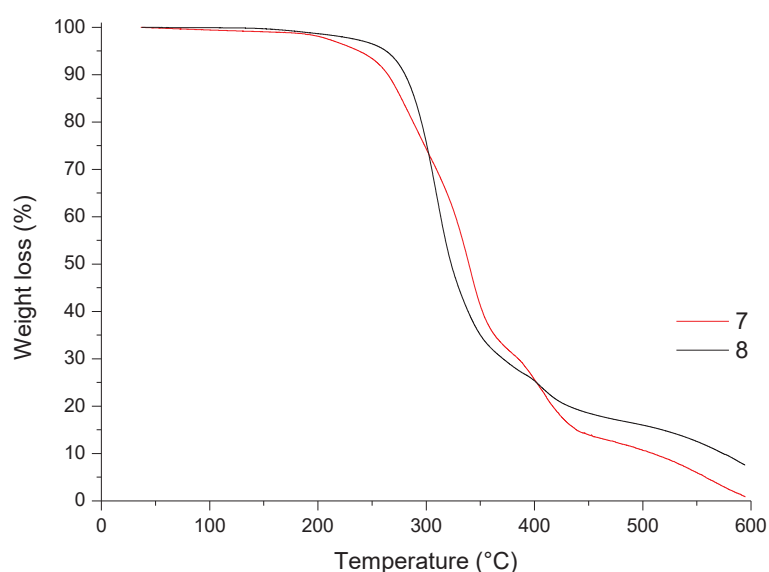


Figure II.27 : ATG des poly(1,2,3-triazole)s **7** et **8**.

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

IV. Synthèse des poly(1,2,3-triazolium)s

La synthèse de poly(liquide ionique)s à structure 1,2,3-triazolium **9** et **10** a été effectuée par modification chimique post-polymérisation des poly(1,2,3-triazole)s **7** et **8** synthétisés au préalable. La préparation de ces nouveaux TPILs a nécessité deux réactions: une *N*-alkylation du groupement 1,2,3-triazole suivie d'une réaction de métathèse ionique.

IV.1. Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) méthacrylate

Nous avons procédé à la synthèse du TPIL **9** par *N*-alkylation des unités 1,2,3-triazole de poly(1,2,3-triazole) méthacrylate **7** (Figure II.28). Cette réaction a été réalisée dans l'acétonitrile en ajoutant 10 équivalents d'iodométhane par rapport aux groupements 1,2,3-triazole. Après 24 h de réaction à 45 °C, le mélange réactionnel est précipité deux fois dans l'éther diétylique. Les anions iodures ainsi formés sont ensuite remplacés par des anions bis(trifluorométhanesulfonyl)imide TFSI via une réaction d'échange ionique dans un mélange 1:1, de méthanol et d'acétonitrile à 45 °C pendant 12 h. Le poly(1,2,3-méthyl-triazolium) **9** obtenu est précipité trois fois dans un mélange 9:1 d'éther diétylique et de méthanol pour éliminer les sels résiduels.

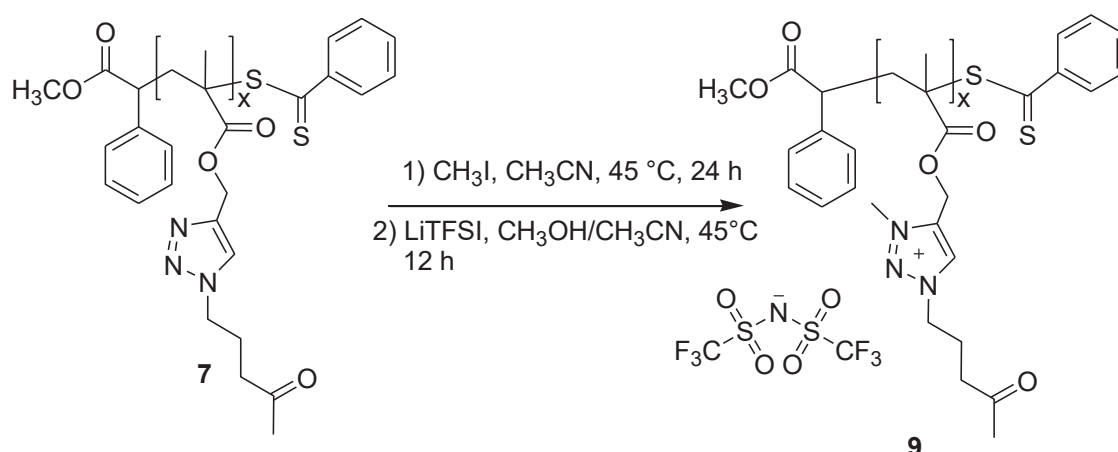


Figure II.28 : Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) méthacrylate **9**.

Ce poly(3-méthyl(1,2,3-triazolium)bis(trifluorométhylsulfonyl)imide) méthacrylate **9** a été caractérisée par RMN ^1H . La Figure II.29 présente une superposition des spectres

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

RMN ^1H du poly(1,2,3-triazole) méthacrylate **7** neutre et du poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium) méthacrylate **9** correspondant.

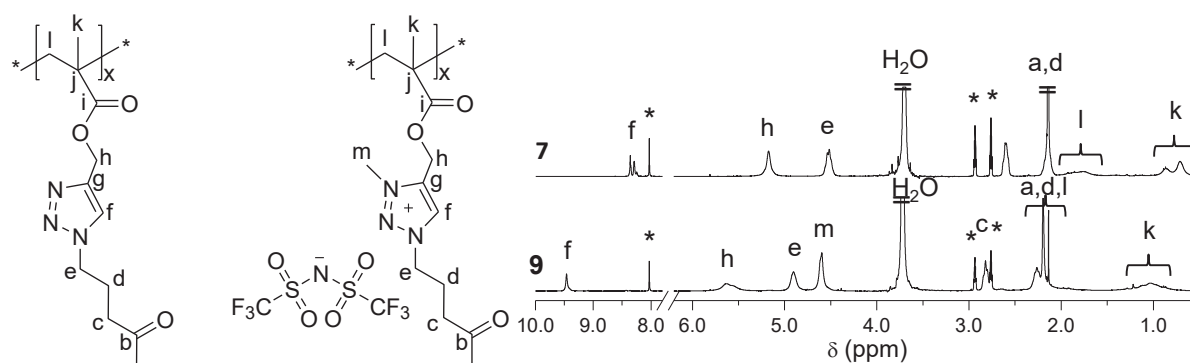


Figure II.29 : Superposition des spectres RMN ^1H du PIL neutre **7** et du TPIL **9** (DMF-d_6 , 25 °C).

La formation du cation 1,2,3-triazolium est confirmée par un fort déblindage des protons H_f du cycle triazole du PIL **7** neutre de 8,35 ppm vers 9,46 ppm pour le TPIL **9**. Le même phénomène est observé pour les protons H_e et H_h des groupes méthylènes situés de part et d'autre du cycle triazole qui ont été déblindés d'environ 0,35 ppm par rapport aux signaux du poly(1,2,3-triazole) de départ **7**.

Parallèlement, nous pouvons remarquer l'apparition d'un nouveau singulet situé à 4,59 ppm dans le spectre du TPIL **9** attribuable aux protons H_m du groupement méthyle introduit à la position *N*-3 du cycle 1,2,3-triazole.

IV.2. Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) acrylate

Les mêmes protocoles expérimentaux de *N*-alkylation et de métathèse ionique ont été appliqués au poly(1,2,3-triazole) acrylate **8** (Figure II.30). La quaternisation est réalisée dans l'acétonitrile, en présence d'iodure de méthyle. Après agitation pendant 24 h à 45 °C le mélange réactionnel est précipité dans l'éther diéthylique. Les anions iodures ainsi formés ont été alors remplacés par des anions bis(trifluorométhanesulfonyl)imide TFSI par une réaction de métathèse ionique dans un mélange 1:1 de méthanol et d'acétonitrile à 45 °C pendant 12 h. Le poly(1,2,3-méthyl-triazolium) **10** obtenu est précipité trois fois dans un mélange 9:1 d'éther diéthylique et de méthanol pour enlever les sels résiduels.

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

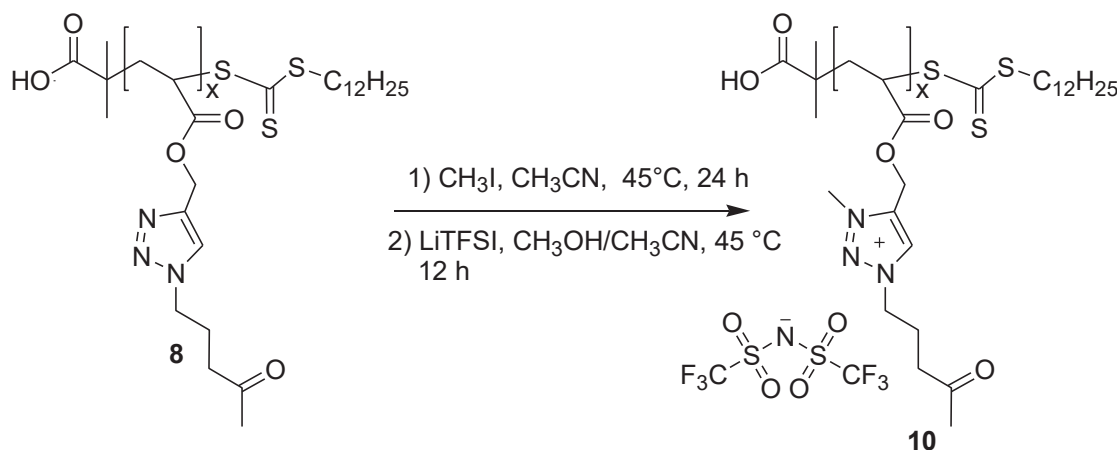


Figure II.30 : Synthèse des poly(1,2,3-triazolium)s acrylate **10**.

Le TPIL **10** ainsi préparé a été caractérisé par RMN ^1H . La Figure II.31 présente une superposition des spectres RMN ^1H du poly(1,2,3-triazole) méthacrylate **8** neutre et du poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium) méthacrylate **10** correspondant.

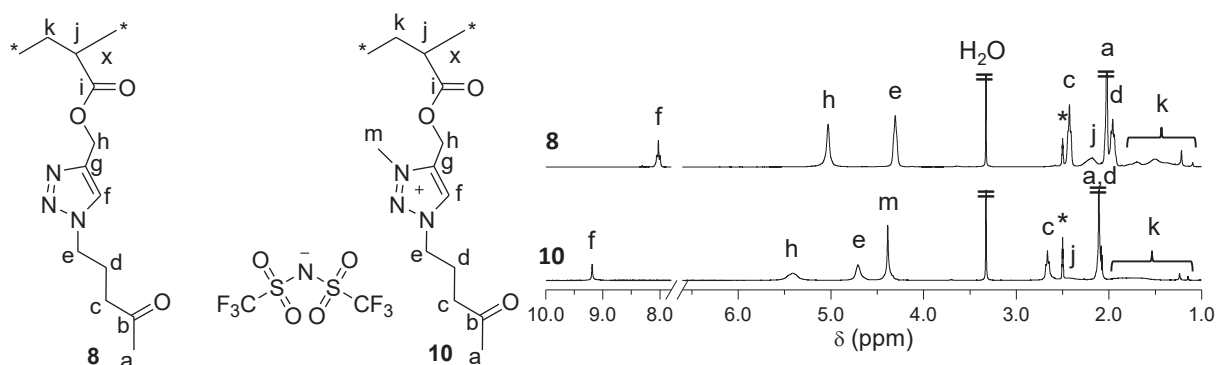


Figure II.31 : Superposition des spectres RMN ^1H du PIL neutre **8** et du TPIL **10** (DMF- d_6 , 25°C).

La formation du cation 1,2,3-triazolium est confirmée par l'apparition d'un nouveau signal situé à 9,18 ppm. On remarque aussi la disparition totale du signal caractéristique du noyau 1,2,3-triazole situé initialement à 8,05 ppm. On observe également dans le spectre du TPIL **10** la présence d'un nouveau singulet situé à 4,38 ppm, qui n'est pas présent dans le spectre du poly(1,2,3-triazole) neutre **8** et qui correspond aux protons H_m du groupement méthyle introduit à la position N-3 du cycle 1,2,3-triazole. De plus, tous les autres signaux relatifs aux protons de l'unité de répétition du TPIL **10** ont été déblindés d'environ 0,25 ppm par rapport aux signaux du poly(1,2,3-triazole) de départ **8**.

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

V. Caractérisation des poly(1,2,3-triazolium)s

a) Etude de solubilité

En comparant la solubilité des poly(1,2,3-triazole)s **7** et **8** avec celle des poly(1,2,3-triazolium)s **9** et **10** on remarque que l'apport des charges ioniques dans la structure des chaînes de polymères modifie considérablement les propriétés de solubilité des PILs. En effet, on remarque que les poly(1,2,3-triazolium)s **9** et **10** sont insolubles dans le THF et le toluène contrairement à leurs précurseurs **7** et **8** qui y sont solubles.

On observe également qu'alors que le poly(1,2,3-triazole) neutre **7** est soluble dans le dichlorométhane et le chloroforme, lors de la modification (quaternisation et échange ionique) qu'il a subi, le poly(1,2,3-triazolium) résultant **9** est devenu totalement insoluble dans le dichlorométhane et partiellement soluble dans le chloroforme (Tableau II. 4).

Tableau II. 4 : Solubilité des poly(1,2,3-triazole)s **7** et **8** et des poly(1,2,3-triazolium)s **9** et **10**

N	H ₂ O	Et ₂ O	PE	Acétone	MeOH	EtOAc	CH ₃ CN	THF	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	PhCH ₃	DMF	DMSO
7	–	–	–	++	+	–	++	++	++	++	–	++	++
8	–	–	–	++	~	–	++	++	++	++	++	++	++
9	–	–	–	++	–	–	++	–	–	~	–	++	++
10	~	–	–	++	–	–	++	–	++	+	–	++	++

(++) soluble à 10 mg/mL; (+) soluble à 1 mg/mL; (~) partiellement soluble à 1 mg/mL; (–) totalement insoluble à 1 mg/mL.

b) Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

Les masses macromoléculaires des TPILs **9** et **10** ont aussi été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC, Figure II.32). Un éluant à base d'une solution contenant 0,01 M de LiTFSI dans le DMF a été utilisé afin d'écranter les interactions ioniques entre les chaînes polymères.

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

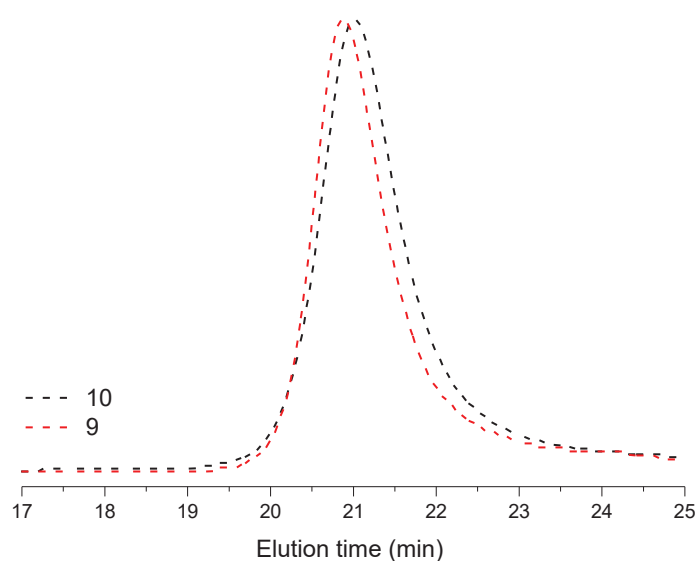


Figure II.32 : Courbes SEC (50 °C, DMF 0,01 M LiTFSI) de 1,2,3-triazolium polyméthacrylate **9** (ligne pointillée rouge) and polyacrylate **10** (ligne pointillée noir).

La Figure II.32 montre que les pics du signal RI en SEC présentent une distribution symétrique monomodale. Une calibration conventionnelle basée sur des standards de polystyrènes (PS) nous a permis de calculer les masses molaires moyennes. Ces dernières sont assez élevées allant jusqu'à 50,3 Kg mol⁻¹ avec une dispersité comprise entre 1,40 et 1,47 (Tableau II. 5).

Tableau II. 5 : Comparaison des Masses molaires et des dispersités des PILs **7** et **8** avec les TPILs **9** et **10**.

N	M_n (kg mol ⁻¹)	$\mathcal{D}$
7	20,1	1,37
9	50,3	1,47
8	13,1	1,22
10	21,7	1,40

Les valeurs de dispersité des poly(1,2,3-triazolium)s sont supérieures à leurs précurseurs neutres. Ceci est probablement dû à l'utilisation d'éluants différents pour les analyses SEC des PTs et des TPILs ainsi qu'à la différence de conformations et d'interactions des TPILs dans le DMF/LiTFSI.

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

Les valeurs de M_n sont conformes avec les valeurs théoriques obtenues à partir de la conversion des monomères déterminées par RMN ^1H et avec une augmentation de la masse molaire après les réactions de N-alkylation et l'échange d'anions.

c) Analyses thermiques et Conductivité ionique des poly(1,2,3-triazolium)s

Les TPILs **9** et **10** ont été analysés par DSC et ATG. Les résultats sont consignés dans le Tableau II. 6.

On remarque que l'influence de la quaternisation suivie de la métathèse ionique sur les propriétés thermiques se traduit par une diminution de T_g de TPIL **9** par rapport à son homologue neutre **7** avec une différence de 12 °C. En revanche, la T_g du TPIL **10** révèle une augmentation notable de 24 °C par rapport à son précurseur neutre **8**. Comme évoqué précédemment, les valeurs de T_g sont influencées par la structure du polymère, en particulier la structure chimique de l'espaceur entre la chaîne principale du poly(méth)acrylate et le groupe 1,2,3-triazolium ainsi que la structure du substituant situé en position N-3.²⁰ Cependant, Il est surprenant que même s'ils aient des chaînes latérales identiques, les valeurs de T_g de polyacrylate **10** ($T_g \sim 5$ °C) est plus élevée à celle des polyméthacrylate **9** ($T_g \sim -4$ °C). Ceci pourrait probablement être expliqué par la faible interaction entre l'anion TFSI avec le squelette de polyméthacrylate qui est plus hydrophobe que le squelette de polyacrylate.

Les analyses par ATG ont montré également l'influence des réactions de quaternisation et de métathèse ionique réalisées sur les poly(1,2,3-triazole)s neutres **7** et **8** sur la stabilité thermique des TPILs résultants. La Figure II.33 présente à titre de comparaison les quatre thermogrammes ATG des PILs et TPILs correspondants. Les expériences sur les TPILs **9** et **10** ont été réalisées dans les mêmes conditions que leurs précurseurs **7** et **8**. Les valeurs des T_{d10} sont indiquées dans le Tableau II. 6.

Les TPILs **9** et **10** ont accusé une diminution de stabilité thermique par rapport à leurs précurseurs. Il a été observé un écart de 70°C et de 95°C des valeurs de T_{d10} respectivement entre les polymères **7** et **9** d'une part et **8** et **10** d'autre part. Ceci pourrait être expliqué par

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

l'encombrement stérique important provoqué après la N-alkylation d'une part et la courte longueur de l'espaceur entre les cations 1,2,3-(triazolium)s et les chaînes principales des poly(méth)acrylate. De plus, une réaction secondaire entre les contre-ions TFSI et les groupes d'ester du squelette du polymère modifiant ainsi la stabilité thermique des TPILs pourrait probablement avoir lieu comme ça été rapporté dans la littérature.²¹

Tableau II. 6: Propriétés thermiques des poly(1,2,3-triazole)s **7** et **8** comparées à celles poly(1,2,3-triazolium)s **9** et **10**.

N°	T_g^a (°C)	T_{d10}^b (°C)
7	16	265
8	-19	280
9	-4	195
10	5	185

^a Obtenue par DSC. ^b Obtenue par TGA.

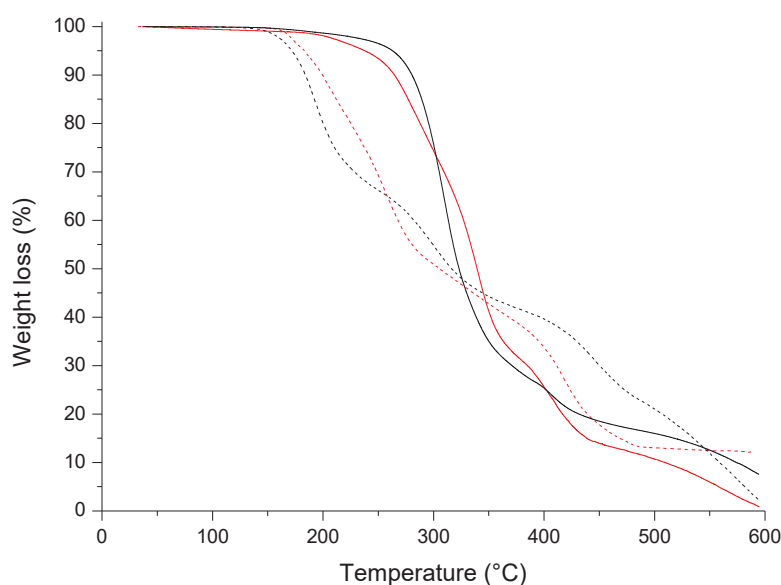


Figure II.33 : Thermogrammes ATG des poly(1,2,3-triazole)s **7** et **8** et des poly(1,2,3-triazolium)s **9** et **10**.

Nous nous sommes intéressés en fin de cette partie à mesurer la conductivité ionique anhydre des poly(1,2,3-triazolium)s **9** et **10** à différentes températures par spectroscopie

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

diélectrique à large bande (BDS). Le mode opératoire adopté est détaillé dans la partie expérimentale.

La Figure II.34 représente l'évolution de la conductivité réelle obtenue σ' des poly(3-méthyl(1,2,3-triazolium)bis(trifluorométhylsulfonyl)imide)s **9** et **10** en fonction de la fréquence du champ exciteur pour différentes températures.

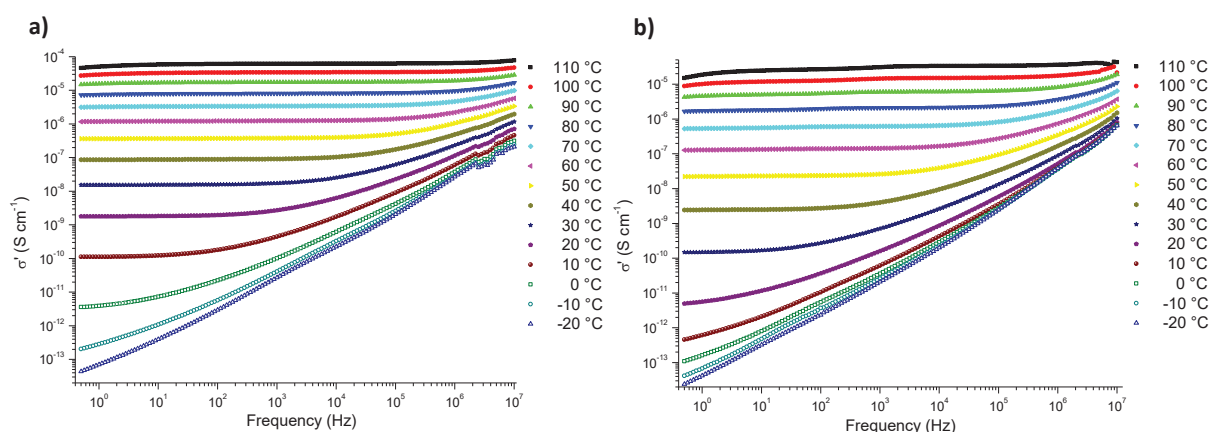


Figure II.34 : Evolution de la conductivité réelle en fonction de la fréquence des poly(1,2,3-triazolium)s **9** (a) et **10** (b) à différentes températures.

Trois régimes délimités par des fréquences caractéristiques f_E et f_{EP} sont obtenus au cours de l'évolution de la conductivité réelle σ' en fonction de la température d'étude (Figure II.34). La haute fréquence (où la conductivité σ' atteint des valeurs maximales), f_E , correspond à la fréquence de saut des charges ioniques. Pour des fréquences plus hautes que f_E , la réponse diélectrique est dominée par les fluctuations locales des charges ioniques fixes résultant du temps insuffisant pour que les espèces ioniques puissent sauter d'une position à une autre. Le temps de mesure devient alors plus court que le temps nécessaire au saut des porteurs de charges.²²⁻²⁴ On mesure alors le courant de déplacement. La conductivité σ' atteint un plateau dont il est possible d'estimer la conductivité du courant direct notée σ_{DC} , lorsque la fréquence du champ électrique appliquée est inférieure à la fréquence f_E . A des fréquences plus basses que la fréquence caractéristique f_{EP} , la polarisation des électrodes diminue la conductivité σ' .

A partir des plateaux de spectres de σ' en fonction de la fréquence réalisés à différentes températures, on peut extrapoler les valeurs de σ_{DC} pour chaque température. Au-dessus de

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

la T_g , la conductivité ionique est fortement liée aux mouvements coopératifs des charges ioniques avec la matrice polymère.²² Ceci explique la conductivité ionique, comme le temps de relaxation, ne suit pas une loi d'Arrhenius (décrite ci-dessous par l'équation (II.1)) mais une loi de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF).^{25,26}

$$\sigma_{DC} = \sigma_{\infty} \times \exp(-B/(T-T_0)) \quad (II.1)$$

Où σ_{∞} est la conductivité infinie dans la région des hautes températures, B est le paramètre d'ajustement lié à l'énergie d'activation et T_0 est la Température de Vogel.

On peut s'attendre dans la plus part des analyses à une corrélation entre T_0 et T_g tel que la différence entre les deux ($T_g - T_0$) soit d'environ 50 K. Néanmoins, cette corrélation peut ne pas être validée expérimentalement puisque plusieurs relaxations moléculaires indépendantes peuvent exister selon la structure du polymère.²⁷ Expérimentalement, on mesure des valeurs de $T_g - T_0$ égales à 59 et 44 K correspondant respectivement, aux TPILs **9** et **10**. Les valeurs de ces paramètres ainsi que les valeurs prises à 30 °C sont consignées dans le Tableau II. 7.

Tableau II. 7: Conductivité ionique des poly(1,2,3-triazolium)s **9** et **10**.

N°	σ_{DC}^a (S cm ⁻¹)	σ_{∞}^b (S cm ⁻¹)	B^b (K)	T_0^b (K)
9	$1,6 \times 10^{-8}$	1,11	1695	210
10	$1,4 \times 10^{-10}$	0,88	1541	234

^a Obtenue par BDS à 30 °C, ^b Obtenue par la modélisation VFT des valeurs expérimentales de BDS en utilisant l'équation 1.

On remarque d'abord que les valeurs de conductivités ioniques σ_{DC} obtenues sont en bon accord avec celles décrites dans la littérature. La conductivité ionique étant plus faible de deux ordres de grandeur dans le cas de poly(1,2,3-triazolium) acrylate **10** ($\sigma_{DC} \sim 1,4 \times 10^{-10}$ S.cm⁻¹) que dans le cas de poly(1,2,3-triazolium) méthacrylate **9** ($\sigma_{DC} \sim 1,6 \times 10^{-8}$ S.cm⁻¹) (Figure II.35). Ceci est probablement corrélé à la différence entre les deux températures de transition vitreuse de 9 °C entre les deux TPILs et par conséquent d'une mobilité accrue des porteurs de charge dans le cas du poly(1,2,3-triazolium) méthacrylate **9** ($T_g = -4$ °C). Ceci peut aussi provenir des variations d'ajustement liées à l'énergie d'activation de la conduction

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

ionique des deux polymères (obtenues par le paramètre B à partir de la courbe VFT, Figure II.35), car ces derniers impactent significativement la dépendance en température de la dynamique moléculaire et par conséquent les valeurs de conductivité ionique observées.

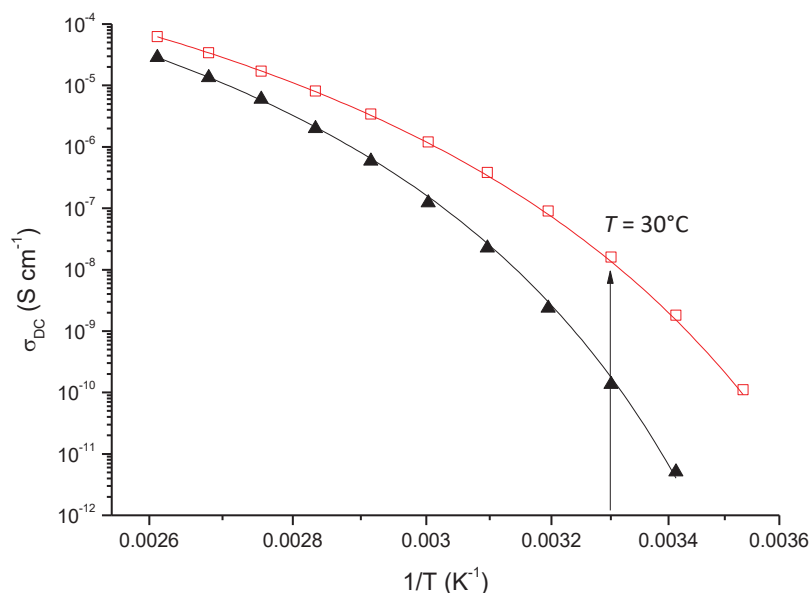


Figure II.35 : Evolution de la conductivité σ_{DC} en fonction de l'inverse de la température pour les poly(1,2,3-triazolium)s **9** (carrés rouge) et **10** (triangle noir).

VI. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rapporté la synthèse de deux monomères fonctionnalisés 1,2,3-triazole issus de l'acide lévulinique qui ont été ensuite polymérisés par RAFT pour obtenir des poly(1,2,3-triazole)s. Les analyses par RMN du proton et par chromatographie SEC ont confirmé que la polymérisation est bien contrôlée.

Nous avons ensuite abordé la synthèse des poly(1,2,3-triazolium)s par une réaction de quaternisation suivie d'une métathèse ionique. Les analyses par RMN ^1H ont montré l'efficacité de ces deux processus par la présence simultanée des signaux caractéristiques du groupement méthyle porté par l'azote en position N-3 et du noyau 1,2,3-triazole. Grâce à l'apport des charges ioniques, la solubilité des TPILs est améliorée par rapport à leurs précurseurs.

Les résultats obtenus par DSC ont relevé clairement l'influence de la quaternisation suivie de métathèse ionique sur les propriétés thermiques obtenues. En effet, une diminution de T_g

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

de 12 °C de TPIL méthacrylate par rapport à son homologue neutre a été remarquée. Contrairement à la T_g de TPIL acrylate qui révèle une augmentation notable (de 24 °C) par rapport au précurseur neutre.

Les analyses par ATG ont montré également l'influence des réactions de quaternisation suivie de métathèse ionique réalisées sur les poly(1,2,3-triazole)s neutres sur la stabilité thermique des TPILs résultants. Les polyméthacrylate et polyacrylate à noyaux 1,2,3-triazolium ont montré une stabilité plus faible que leurs homologues neutres.

Les analyses faites par BDS ont montré que la valeur de conductivité ionique obtenue est plus faible de deux ordres de grandeur dans le cas de polyacrylate. Ceci est probablement corrélé à la différence entre les deux températures de transition vitreuse de 9 °C entre les deux TPILs et par conséquent d'une mobilité accrue des porteurs de charge dans le cas de poly(1,2,3-triazolium) méthacrylate **9**.

Pour conclure, il s'est avéré que la différence de structure des monomères a peu d'influence sur les propriétés thermiques. En revanche, une différence de deux ordres de grandeur de conductivité ionique a été obtenue entre les deux TPILs.

Au vu de ces résultats, pour la suite de nos travaux, nous avons choisi le poly(1,2,3-triazole) méthacrylate **7** uniquement pour l'élaboration de copolymères à blocs, qui allient cet homopolymère associé à une séquence styrénique .

Références bibliographiques

1. Clément, J.-L., Finet, J.-P., Fréjaville, C., Tordo, P. *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 1591–1597.
2. Jenkins, A. D., Jones, R. G., Moad, G. *Pure and Applied Chemistry*, 2009, **82**, 483–491.
3. Grubbs, R. B. *Polymer Reviews*, 2011, **51**, 104–137.
4. Sciannamea, V., Jérôme, R., Detrembleur, C. *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 1104–1126.
5. Gigmes, D., Bertin, D., Lefay, C., Guillaneuf, Y. *Macromol. Theory Simul.*, 2009, **18**, 402–419.
6. Bertin, D., Gigmes, D., A. Marque, S. R., Tordo, P. *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 2189–2198.
7. Braunecker, W. A., Matyjaszewski, K. *Progress in Polymer Science*, 2007, **32**, 93–146.
8. Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, 2012, **45**, 4015–4039.
9. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. *Aust. J. Chem.*, 2005, **58**, 379–410.
10. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. *Aust. J. Chem.*, 2009, **62**, 1402–1472.
11. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. *Polymer*, 2008, **49**, 1079–1131.
12. Moad, G., Chiefari, J., Chong, (Bill) Y. K., Krstina, J., Mayadunne, R. T. A., Postma, A., Rizzardo, E., Thang, S. H. *Polymer International*, 2000, **49**, 993–1001.
13. Chiefari, J., Chong, Y. K. (Bill), Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P. T., Mayadunne, R. T. A., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. *Macromolecules*, 1998, **31**, 5559–5562.
14. Corpart, P., Charmot, D., Zard, S. Z., Biadatti, T., Michelet, D. United States, US6153705A 2000.
15. Charmot, D., Corpart, P., Adam, H., Zard, S. Z., Biadatti, T., Bouhadir, G. *Macromolecular Symposia*, 2000, **150**, 23–32.
16. Barner-Kowollik, C., Buback, M., Charleux, B., Coote, M. L., Drache, M., Fukuda, T., Goto, A., Klumperman, B., Lowe, A. B., Mcleary, J. B., Moad, G., Monteiro, M. J., Sanderson,

CHAPITRE II:

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères biosourcés

- R. D., Tonge, M. P., Vana, P. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, **44**, 5809–5831.
17. Perrier, S., Barner-Kowollik, C., Quinn, J. F., Vana, P., Davis, T. P. *Macromolecules*, 2002, **35**, 8300–8306.
18. Balamurugan, S., Nithyanandan, S., Selvarasu, C., Yeap, G. Y., Kannan, P. *Polymer*, 2012, **53**, 4104–4111.
19. Tejero, R., Arbe, A., Fernández-García, M., López, D. *Macromolecules*, 2015, **48**, 7180–7193.
20. Obadia, M. M., Drockenmuller, E. *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 2433–2450.
21. Abdelhedi-Miladi, I., Obadia, M. M., Allaoua, I., Serghei, A., Romdhane, H. B., Drockenmuller, E. *Macromol. Chem. Phys.*, 2014, **215**, 2229–2236.
22. Serghei, A., Tress, M., Sangoro, J. R., Kremer, F. *Phys. Rev. B*, 2009, **80**, 184301.
23. Sangoro, J. R., Serghei, A., Naumov, S., Galvosas, P., Kärger, J., Wespe, C., Bordusa, F., Kremer, F. *Phys. Rev. E*, 2008, **77**, 051202.
24. Iacob, C., Sangoro, J. R., Serghei, A., Naumov, S., Korth, Y., Kärger, J., Friedrich, C., Kremer, F. *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 234511.
25. Lee, M., Choi, U. H., Colby, R. H., Gibson, H. W. *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5814–5822.
26. Choi, U. H., Lee, M., Wang, S., Liu, W., Winey, K. I., Gibson, H. W., Colby, R. H. *Macromolecules*, 2012, **45**, 3974–3985.
27. Agapov, A. L., Sokolov, A. P. *Macromolecules*, 2011, **44**, 4410–4414.

CHAPITRE III :
Synthèse et caractérisation
de copolymères diblocs à
base de polystyrène et de
poly(1,2,3-triazolium)
méthacrylate

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

I. Copolymères diblocs contenant un bloc poly(liquide ionique)s (BCP PILs)

I.1. Introduction

Un copolymère à bloc est généralement constitué d'au moins deux homopolymères de natures chimiques différentes, liés par des liaisons covalentes. En raison de leurs capacités à s'auto-assembler en une variété de structures ordonnées avec des tailles du domaine de l'échelle nanométrique, les copolymères à blocs ont eu beaucoup d'intérêt ces dernières années.

Les poly(liquide ionique)s PILs ont des propriétés uniques comme c'est rappelé précédemment et l'incorporation de ces propriétés à l'échelle nanométrique a fait l'objet de plusieurs travaux. La principale motivation pour préparer des copolymères à blocs est de combiner l'intégrité mécanique et la résistance des polymères organiques avec les propriétés intéressantes de conductivité ionique des PILs. C'est la raison pour laquelle beaucoup de copolymères à blocs à base de PILs ont été synthétisés et étudiés.

I.2. Synthèse des copolymères à bloc poly(liquide ionique)s

La stratégie de synthèse traditionnelle des copolymères à blocs (BCP) linéaires de type AB est l'addition séquentielle de monomères. Plusieurs BCPs à base PILs ont été synthétisés par polymérisations "contrôlées/vivantes" séquentielles. On peut citer notamment, les polymérisations RAFT, ATRP, NMP, CMRP et ROMP.

Cette partie présente brièvement les principales méthodes utilisées pour synthétiser ces copolymères à blocs et détaille plus particulièrement la méthode de polymérisation RAFT.

a) Polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (méthode RAFT).

Plusieurs agents de transfert ont été utilisés en polymérisation RAFT. La Figure III.1 présente les principaux agents utilisés.

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

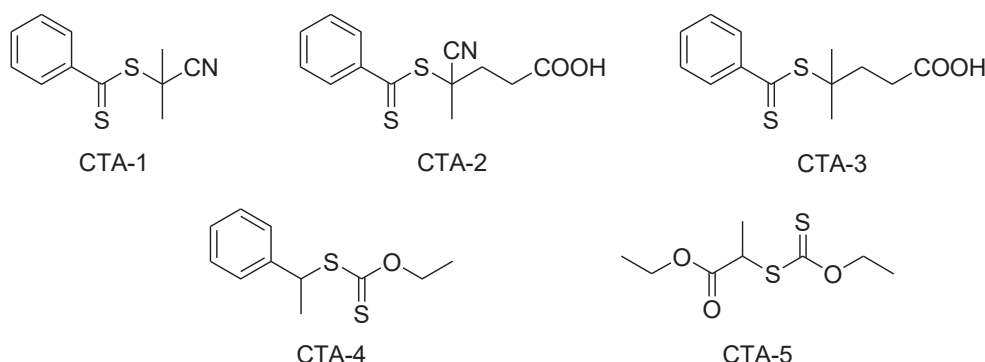


Figure III.1 : Exemples d'agents de transfert utilisés en polymérisation RAFT.

Mecerreyes, Taton et Gnanou ont préparé trois monomères liquide ionique à base d'imidazolium de type méthacrylamides et méthacrylates. La polymérisation RAFT de ces monomères dans le méthanol en présence de CTA-1 ou de CTA-2 en présence d'AIBN ou d'acide 4,4'-azobis-4-cyanopentanoïque (V-501) comme source de radicaux a permis d'obtenir les polyimidazoliums correspondants. (Figure III.2).^{1,2} L'extension des chaînes des macro-CTA obtenus ($6300 \leq M_n \leq 7980 \text{ g mol}^{-1}$) a permis l'obtention de copolymères diblocs hydrophiles. Ces derniers peuvent s'auto-assembler sous forme de micelles dans l'eau par l'échange ionique entre des copolymères à blocs bromures et le sel fluoré $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. Cet échange d'anions a mené des copolymères à blocs analogues ayant $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ comme contre-anion. Il a été montré que la structure de cet anion a un impact notable sur les propriétés des PILs copolymères à blocs tel que le développement de caractère hydrophobe.

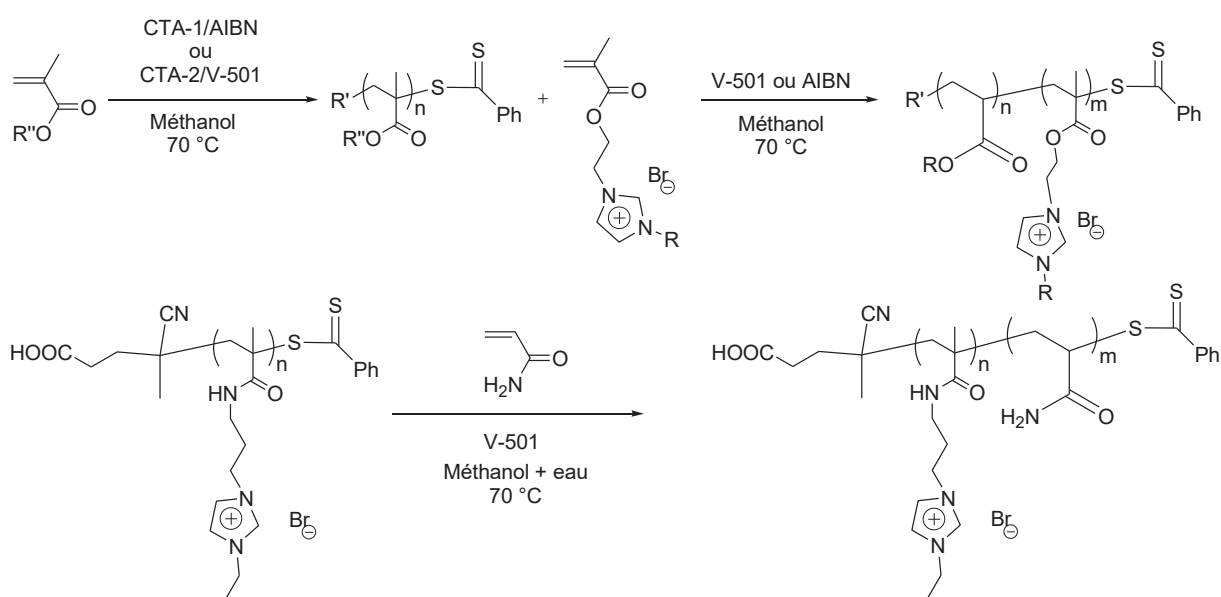


Figure III.2: PIL dérivé d'imidazolium synthétisé par polymérisation RAFT.

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

Un peu plus tard, Endo, Mori et *al.* ont utilisé des xanthates comme agent RAFT (CTA-4 et CTA-5, Figure III.1),³ pour la synthèse de BCPs à base de PILs et de Poly(*N*-isopropylacrylamide). Il a été montré dans ce cas, que la polymérisation de *N*-vinylimidazolium en présence de CTA de type xanthate, se fait d'une manière contrôlée. Une évolution linéaire des masses M_n en fonction de la conversion a été observée. Par exemple, la polymérisation RAFT/MADIX du sel de *N*-vinylimidazolium a été accomplie par le macro-CTA, pour obtenir des BCPs à base de PILs avec des dispersités inférieures à 1,56 (Figure III.3).

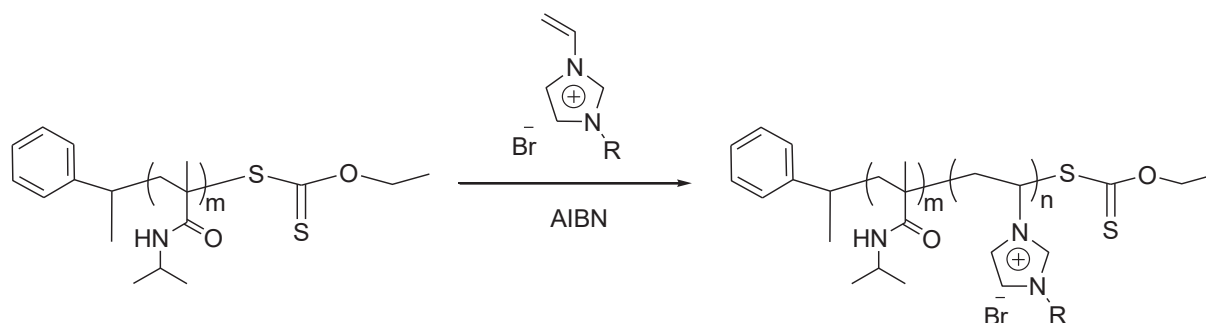


Figure III.3 : Polymérisation RAFT du sel de type *N*-vinylimidazolium par le macro-CTA.

La polymérisation séquentielle RAFT utilisée pour la synthèse de BCPs à base de PILs et de poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM), en présence d'un dithioester comme CTA (CTA2), a pu être réalisée de manière contrôlée et conduisant à des masses M_n comprises entre 5500 et 38600 g.mol⁻¹ et une dispersité $\mathcal{D}$ inférieure à 1,13 (Figure III.4).⁴

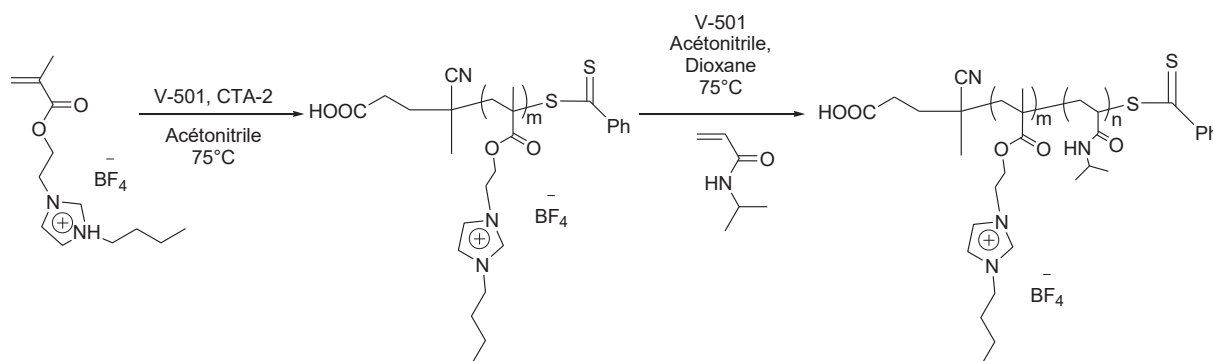


Figure III.4 : Synthèse de BCPs à base de PILs et de poly(*N*-isopropylacrylamide).

On notera aussi l'exemple original de Elabd et *al.* qui permet la synthèse du premier BCP PIL sulfoné composé de deux types de blocs, un cation de type (butylimidazolium) relié par des liaisons covalentes avec un anion (SO_3^-) avec, respectivement, le contre anion mobile

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

(TFSi⁻) et le contre cations mobile (Li⁺). Le PIL-BCP sulfoné de structures ordonnées, obtenu par RAFT, présente une conductivité supérieure de deux ordres à des BCP-PILs non sulfonés (Figure III.5).⁵

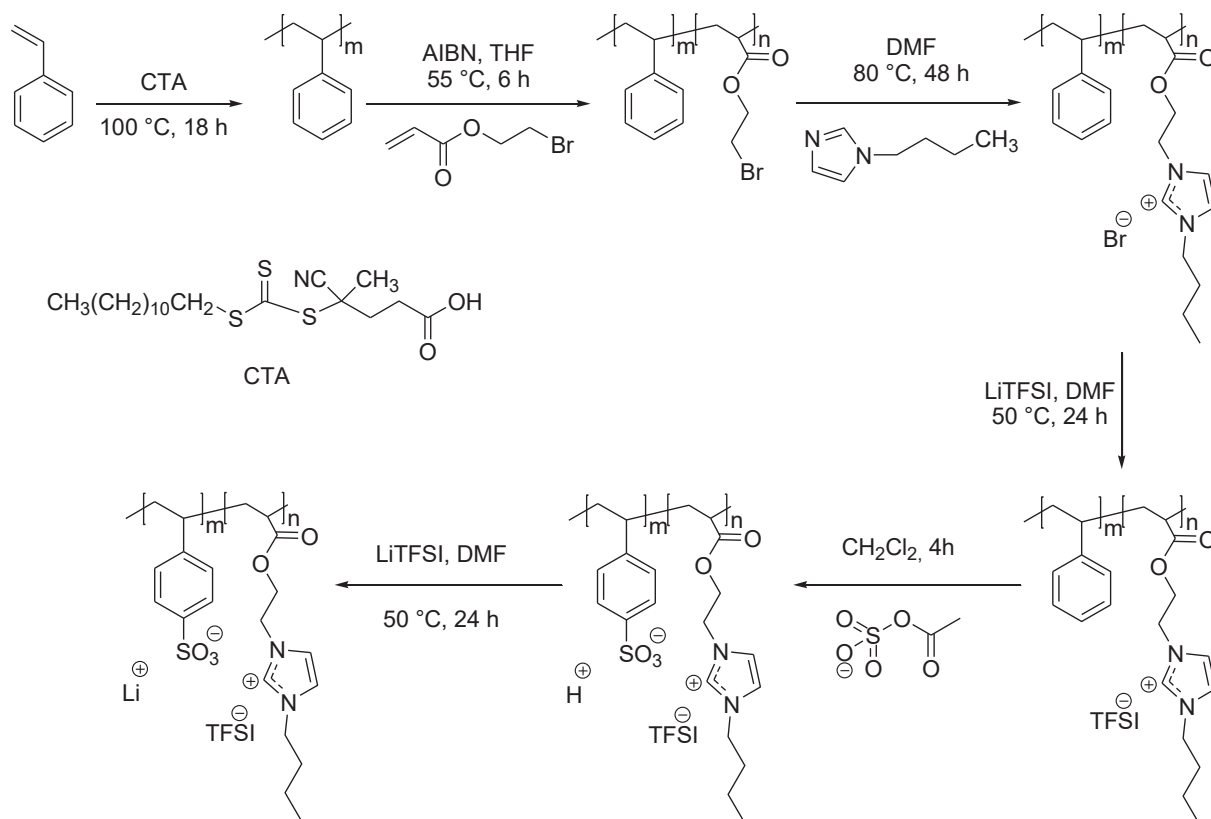


Figure III.5 : Stratégie de synthèse de BCP PIL sulfoné.

La croissance d'un bloc de 1-butyl-3-(4-vinylbenzyl)imidazolium tetrafluoroborate ([BVBIm][BF₄]) par polymérisation RAFT dans l'éthanol à partir d'un macro-CTA poly(N,N-diméthyleacrylamide) (PDMA) permet le développement de BCP à base PIL d'architectures nanostructurées (Figure III.6).⁶

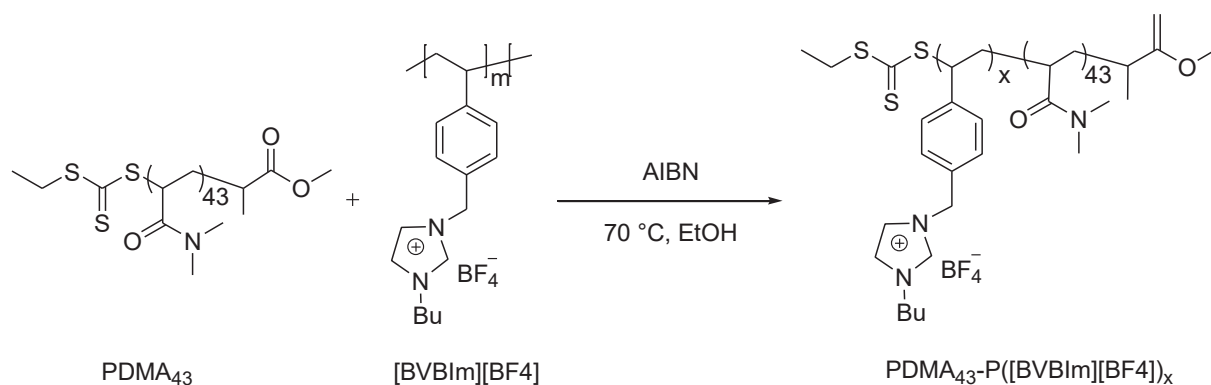


Figure III.6 : Synthèse de BCP à base PIL obtenus par polymérisation RAFT.

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

b) Polymérisation radicalaire contrôlée par le cobalt (Cobalt-mediated radical polymerization) (CMRP)) :

Detrembleur, Debuigne et *al.* ont développé cette méthode afin de polymériser de manière radicalaire contrôlée des monomères, générant des radicaux propageant peu stabilisés, incluant l'acétate de vinyle, l'éthylène et les monomères Ils de type N-vinylimidazolium.⁷

A titre d'exemple, Detrembleur et *al.* ont montré la formation de nano-objets (vésicules ou micelles, selon la taille du bloc) constitués de blocs PIL par CMRP suivant un procédé nommé PISA (polymerization induced self-assembly en anglais). Ils ont effectué la croissance d'un bloc hydrophobe de type N-vinyloctylimidazolium à partir d'un macro-amorceur de CMRP hydrosoluble PIL lui aussi à base d'imidazolium en présence d'alkyl-cobalt (Figure III.7).⁸ Ils ont montré que la taille des micelles peut être ajustée en changeant la longueur du bloc hydrophobe. Des masses molaires atteignant $150 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ étaient facilement obtenues avec des solutions PISA qui sont stables pendant des mois. Les auteurs ont observé uniquement l'obtention de nanoparticules cœur-coque possédant un cœur et une écorce tous deux conducteurs ioniques à base imidazolium.

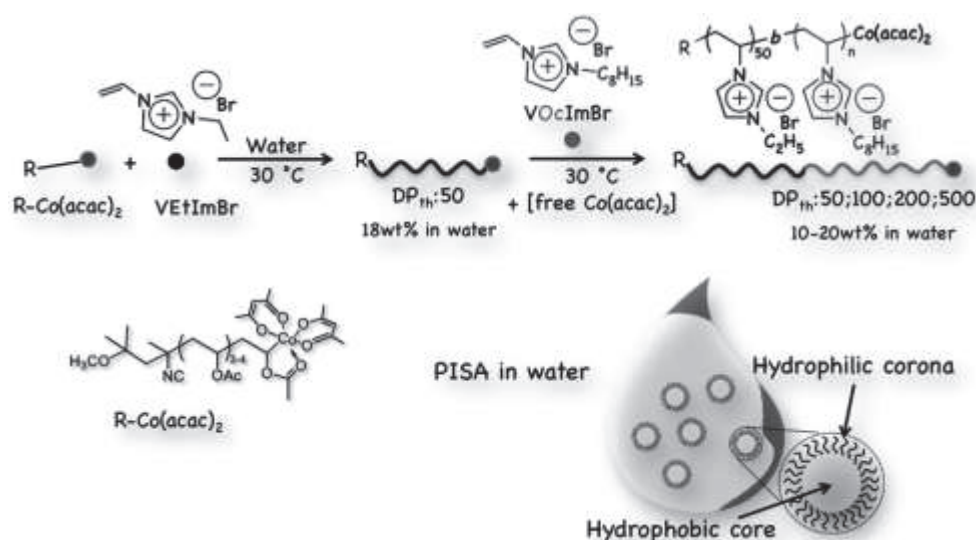


Figure III.7 : Stratégie de synthèse générale de BCP a base PIL obtenu par CMR-PISA dans l'eau.

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

c) Polymérisation par les nitroxydes (NMP)

Alexander et *al.* ont élaboré de nouveaux copolymères PILs à base de méthacrylate de méthyle et du 1-(4-vinylbenzyl)-3-butylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (VBBTFSI⁻) par NMP. Ces polymères ont été synthétisés par différentes voies. Une méthode de post-polymérisation a été étudiée impliquant la copolymérisation de MMA avec le 1-(4-vinyl benzyl)-3-imidazole (VBIm) suivie par une réaction de quaternisation de l'imidazole pendant par le 1-bromobutane et une réaction d'échange ionique.

Une autre méthode a été explorée par la synthèse de 1-(4-vinyl benzyl)-3-butylimidazolium (VBBI) suivie par sa copolymérisation NMP avec le MMA (Figure III.8). Les PILs obtenus possèdent des masses bien contrôlées et une faible dispersité de l'ordre de 1,3.⁹

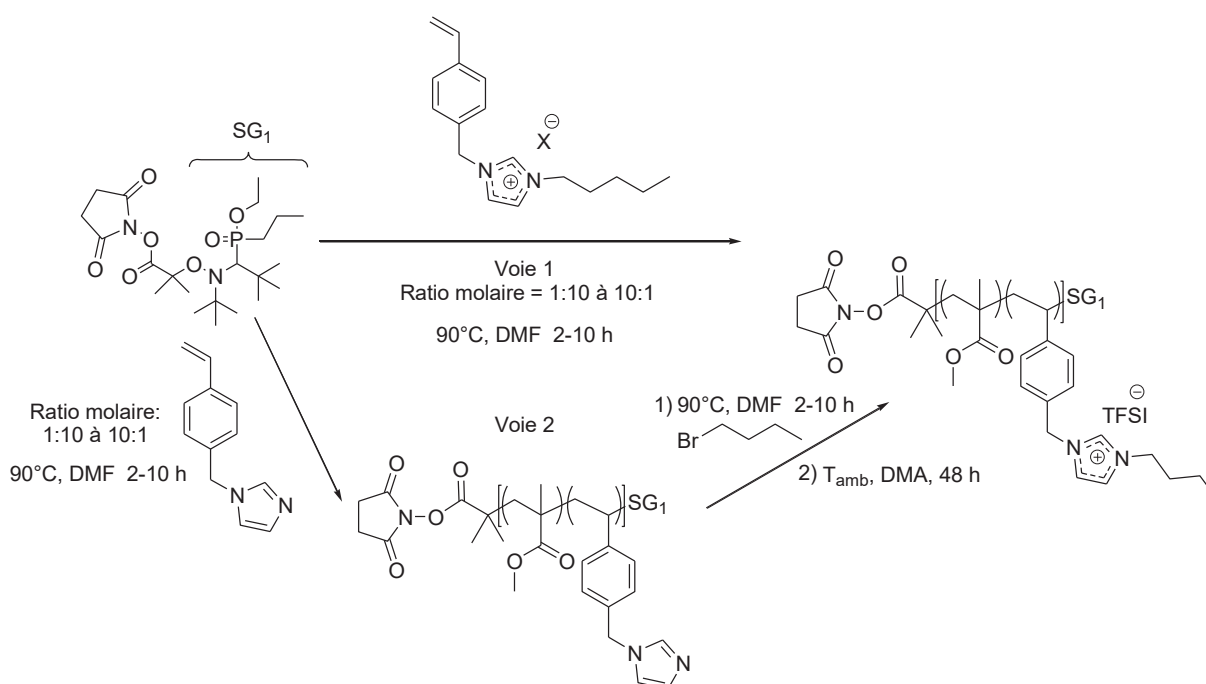


Figure III.8 : Synthèse de BCP à base PIL obtenus par polymérisation NMP.

Zhang et *al.* ont synthétisé à leur tour une série de copolymères à blocs composés d'un polymère cristallin à base d'azobenzène et un PIL à base imidazolium et ce en combinant la copolymérisation à bloc à médiation par nitroxyde avec la post fonctionalisation et l'échange ionique (Figure III.9).¹⁰ Les copolymères à blocs obtenus possèdent une masse

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

molaire moyenne en nombre allant de 34 à 65 Kg/mol. La conductivité ionique de BCP à 65,3% de PIL (TFSI) est de $4,45 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à 40 °C.

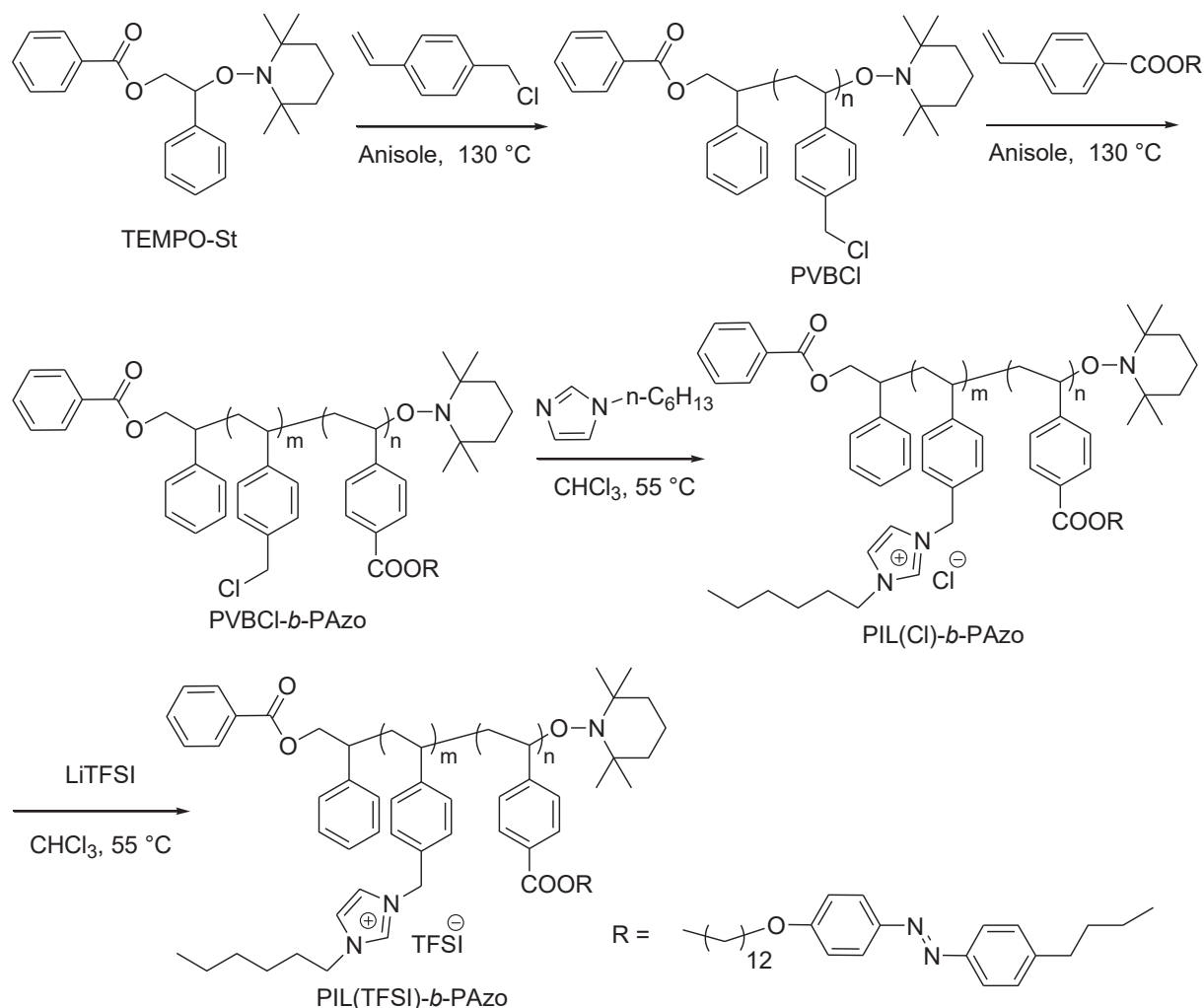


Figure III.9 : Synthèse de BCP ionique

d) Polymérisation par transfert d'atome (ATRP)

En 2004, Shen et *al.* ont décrit la polymérisation de monomères ILs à base de styrènes ou acryliques par ATRP.^{11,12} Plus récemment, l'impact de la nature du contre-anion sur le contrôle du procédé ATRP a été étudié par Matyjaszewski et *al.*, ils ont démontré entre autre que, selon la nature du contre-anion, la nature du catalyseur au cuivre peut exercer un effet sur le contrôle de polymérisation (Figure III.10).¹³ Une série de PILs a été synthétisée à partir des monomères liquides ioniques qui ont été utilisés par la suite en tant que macro-amorceur pour la synthèse de copolymères à blocs avec une dispersité inférieure à 1,3.

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

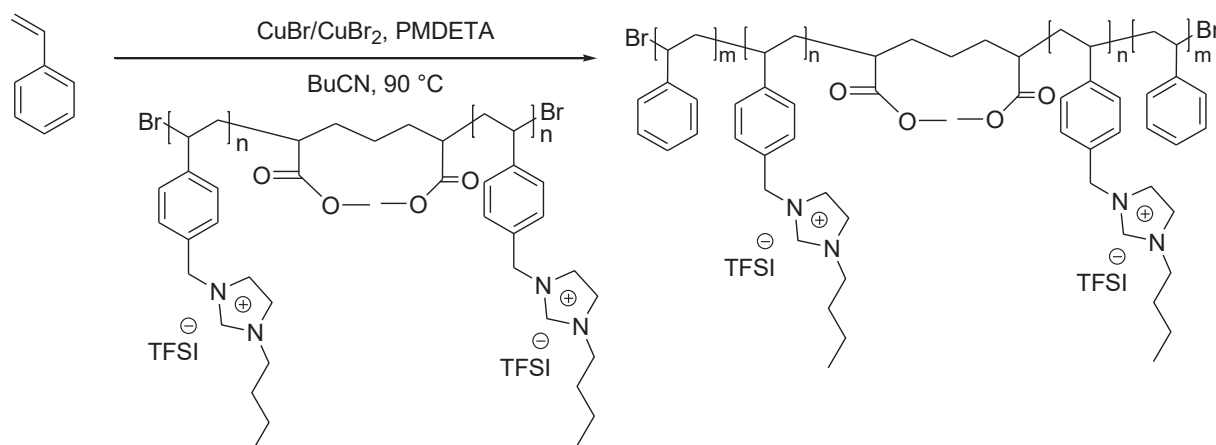


Figure III.10: Synthèse de macro-amorceur à base PIL (PS-*b*-PIL-*b*-PS) par polymérisation ATRP.

e) Polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (ROMP)

La polymérisation par métathèse par ouverture de cycle a été utilisée comme méthode de polymérisation contrôlée de monomères ILs dérivés du norbornène catalysé par un complexe au ruthénium de type Grubbs (Figure III.11).¹⁴

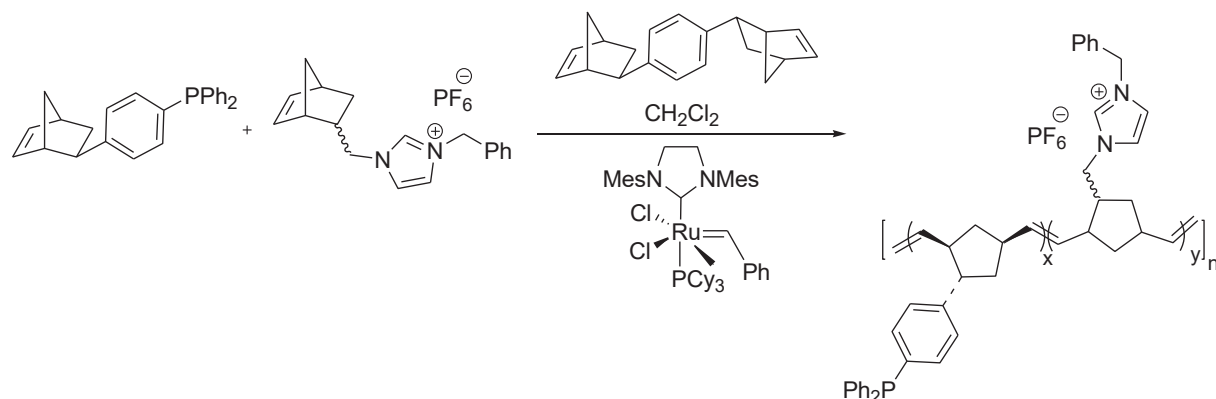


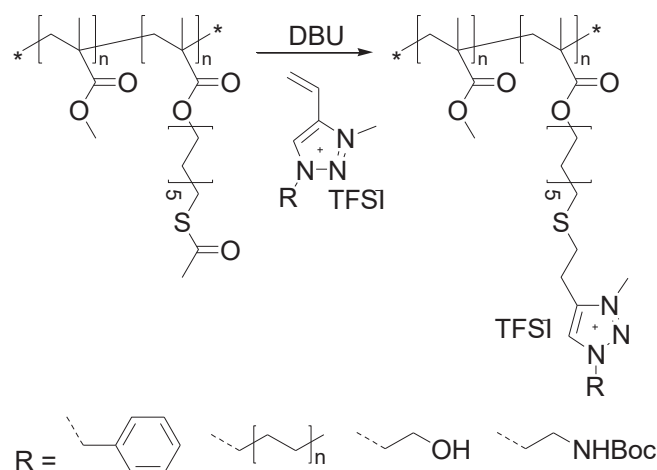
Figure III.11 : Synthèse de BCP a base PIL par polymérisation ROMP.

f) Modification chimique du polymère

La méthode de modification chimique par post-polymérisation a été employée pour l'obtention de BCPs à base de PIL. A titre d'exemple comparable, Elabd et al. ont synthétisé le poly(styrene-*b*-1-(bromure de (2-acryloyloxy)ethyl)-3-butyl) (PS-*b*-PBrEA) par polymérisation RAFT. Après une réaction de quaternisation avec le *n*-butylimidazole et un

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

Depuis la première introduction des TPILs en 2013, quelques TPILs copolymères à bloc ont été synthétisés. Nulwala et *al.* ont développé une librairie de copolymères à bloc (BCP) PMMA-*b*-PIL associant un bloc neutre de type poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) avec différents blocs conducteurs ioniques à base poly(1,2,3-triazolium) par modification chimique post-polymérisation (Figure III.12).¹⁵ Ces BCPs PIL sont destinés à des applications en tant que membranes pour la séparation gazeuse CO₂/N₂.



I.3. Principales applications des BCPs à base PIL

Les propriétés particulières de BCPs à base PIL, alliant à la fois celles des PIL et la morphologie des BCPs, permet de les utiliser dans plusieurs applications, comme par exemple, le domaine de l'énergie, la séparation gazeuse ou comme précurseurs de matériaux carbonés.

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

a) BCPs à base PIL pour l'énergie

En raison de leurs conductivités ioniques relativement élevées, les PILs présentent un grand intérêt en tant que polyélectrolytes solides. À part que ces derniers apportent les propriétés de conductivité ionique, la séparation de phase des BCPs à base PIL représente une méthode très intéressante pour améliorer les propriétés mécaniques des électrolytes solides (à travers les blocs non-ioniques avec des T_g élevés). Plusieurs équipes se sont donc intéressées à l'étude approfondie de la morphologie des BCP à base PIL sur leur conduction ionique pour applications de conversion et de stockage d'énergie.¹⁶⁻¹⁸

b) BCPs à base PIL pour la séparation gazeuse

Les BCPs à base PIL ont été aussi utilisés pour la séparation et l'absorption sélectives des gaz. L'intérêt des BCPs à base PIL pour ce domaine peut s'expliquer par leur affinité pour le CO_2 .^{15,19}

c) BCPs à base PIL comme dispersants et stabilisants

Un autre domaine d'application des BCPs à base PIL concerne leur utilisation comme dispersants pour la synthèse des nanomatériaux (nanostructures de carbone).²⁰⁻²³

Dans ce qui suit, nous présentons la mise au point de nouveaux copolymères à bloc PILs constitués de deux homopolymères à partir du styrène et d'un macro-agent de transfert issu de la biomasse et à base d'unités 1,2,3-triazole ou 1,2,3-triazolium. Cette préparation devra constituer une nouvelle voie de synthèse modulable/généralisable de PIL BCPs à base d'entités 1,2,3-triazolium.

II. Synthèse des poly(1,2,3-triazolium)s copolymères à blocs BCPs-TPILS

II.1. Introduction

Cette partie porte sur la synthèse de copolymères diblocs, qui allient une séquence styrénique associée à un homopolymère méthacrylate : le poly(1,2,3-triazole) méthacrylate **7** et le poly(1,2,3-triazolium)s méthacrylate **9**.

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

Par addition séquentielle des monomères, la synthèse de copolymères à blocs (AB, ABA, ABC, etc.) peut être effectuée.^{24,25} Il est important de contrôler l'ordre des blocs.^{24,26}

En polymérisation RAFT, la formation des copolymères à blocs est possible par fonctionnalisation d'un prépolymère, agissant comme un précurseur, avec un agent RAFT en bout de chaîne pour former un macro-CTA.²⁷

Par le déplacement du pic en chromatographie d'exclusion stérique (SEC) vers les temps de rétention les plus faibles (masses molaires plus élevées) on peut confirmer la formation d'un copolymère dibloc par extension de chaîne, alors que la distribution des masses molaires reste étroite.

II.2. Synthèse des copolymères à blocs par polymérisation RAFT

Le copolymère à bloc (BCP) a été synthétisé par voie séquentielle, par le procédé RAFT. Précédemment, un suivi cinétique a été réalisé lors de l'homopolymérisation du monomère méthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **7**. Ce suivi cinétique permet de mettre en évidence la capacité du polyméthacrylate formé initialement à agir comme macro-CTA pour la formation d'un deuxième bloc polystyrène (PS) et ainsi constituer des copolymères diblocs (Figure III.13). L'idée d'une telle polymérisation est de contrôler l'ordre des blocs et surtout leur taille.

Dans un premier temps, le monomère méthacrylate est homopolymérisé dans le DMF à 60°C en présence de CTA **5**. Le rapport molaire [**3**]:[**5**]:[AIBN] est fixé à 150:1:0.2. Après une conversion de 77 % (contrôlée par RMN ¹H), la masse molaire en nombre obtenue est de 12,27 Kg/mol avec une dispersité $\bar{D} = 1,6$. Le poly(1,2,3-triazole) méthacrylate, ainsi obtenu, possède des terminaisons CTA, et va alors servir de macro-CTA pour la polymérisation du styrène constituant le deuxième bloc (Figure III.13).

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

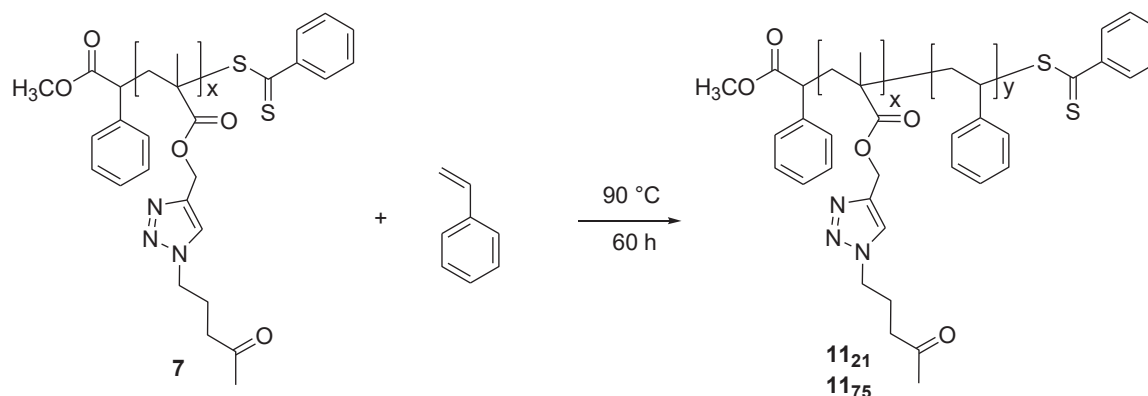


Figure III.13 : Synthèse des copolymères à blocs **11₂₁** et **11₇₅**.

La polymérisation du styrène en présence du macro-CTA (poly(1,2,3-triazole) méthacrylate **7**, a conduit à deux BCPs **11₂₁** et **11₇₅**. Elle a été réalisée en utilisant un rapport massique [Styrene]:[**7**] égal à 50 : 50 et 80 : 20. Après 60h de réaction à 90°C, le mélange réactionnel est précipité dans l'éther de pétrole et centrifugé dans le cyclohexane à 40°C pour éliminer l'homopolymère polystyrène PS qui peut se former aussi dans ces conditions. Deux copolymères à blocs PT-*b*-PS BCP **11₂₁** et **11₇₅** sont obtenus (Figure III.13). Plus la masse molaire du polymère final est élevée, plus la concentration en macro-CTA utilisée est faible et de ce fait la concentration en amorceur est faible. De plus, il est impossible d'éviter totalement les réactions de terminaison.

La RMN du proton (Figure III.15) permet de déterminer les ratios molaire et massique entre le polystyrène et poly(1,2,3-triazole) présents au sein des copolymères à blocs PT-*b*-PS BCP **11₂₁** et **11₇₅**.

Le ratio molaire PS/PT se calcule grâce à l'équation III.1.

$$Ratio\ molaire = \frac{\frac{I_{ST}}{n_{ST}}}{\left(\frac{I_{PT}}{n_{PT}}\right) + \left(\frac{I_{ST}}{n_{ST}}\right)} \quad (III.1)$$

Avec n_{St} le nombre de protons aromatiques des unités styrène ($n_{St} = 5$), n_{PT} le nombre de protons H_d (Figure III.15) caractéristique du poly(1,2,3-triazole) ($n_{PT} = 2$) et I_{St} étant l'intégrale des protons aromatiques du styrène situés entre 7,20 et 6,20 ppm.

Les pourcentages molaires déterminés sont de 21 et 75 %, ce qui par le calcul donne des pourcentages massiques de 9 et 55 %, respectivement.

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

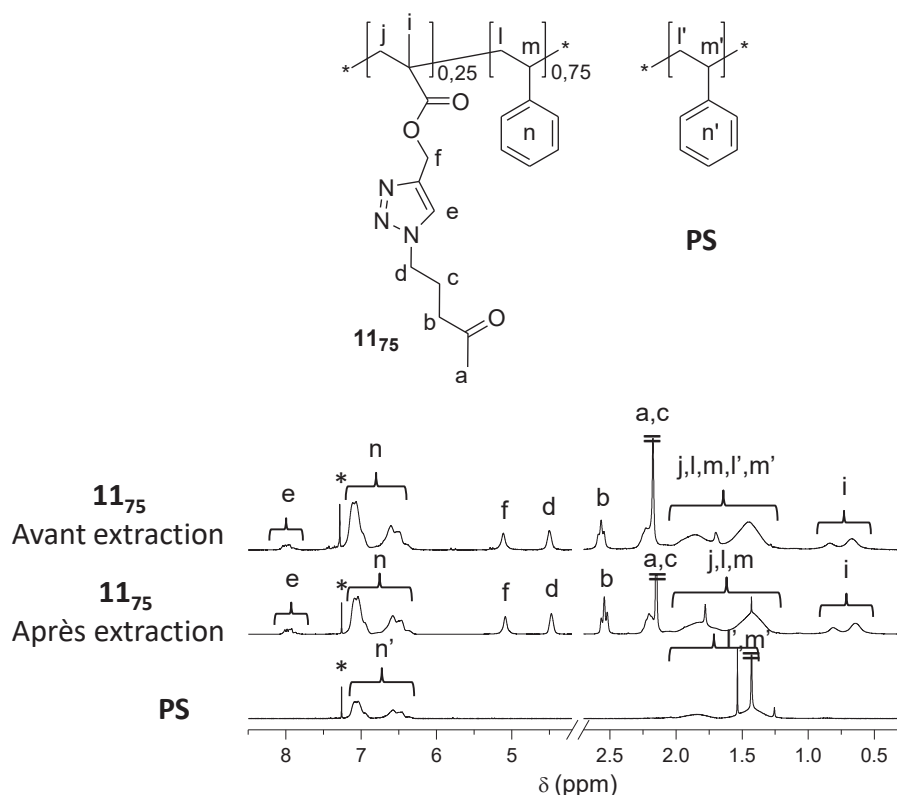


Figure III.14 : Superposition des spectres RMN ^1H (CDCl_3 , 25 °C) de l'homopolymère PS et celui du PT-*b*-PS BCP **1175**, avant et après extraction du PS.

L'extraction des résidus de PS homopolymère a été confirmée par RMN ^1H par la diminution de la valeur de l'intégrale des signaux de la zone d'intérêt de 6,20 à 7,20 ppm correspondant au groupement phényle du styrène tout en respectant les intégrales des protons de PT. La Figure III.14 compare à titre d'exemple le spectre RMN ^1H du PT-*b*-PS BCP **1175** avant et après extraction du PS homopolymère, ainsi que celui du PS homopolymère extrait et isolé après évaporation de la phase cyclohexane.

II.2.1. Analyse par spectroscopie RMN ^1H

La RMN ^1H des deux copolymères à bloc PT-*b*-PS BCP **1121** et **1175** confirme la présence des signaux caractéristiques du macro CTA **7** et de PS (Figure III.15). Nous pouvons noter l'apparition des signaux situés à 7,05-6,52 ppm correspondant aux protons H_n du groupement phényle du styrène et à 1,83-1,44 ppm relatifs aux protons H_m et H_l . La composition a pu être déterminée par RMN du proton en se basant sur l'intégration du pic

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

H_n (5H) correspondant au noyau aromatique des unités styrène d'une part, et l'intégration des protons H_e correspondant au signal du proton 1,2,3-triazole à 8,05-7,80 ppm, d'autre part.

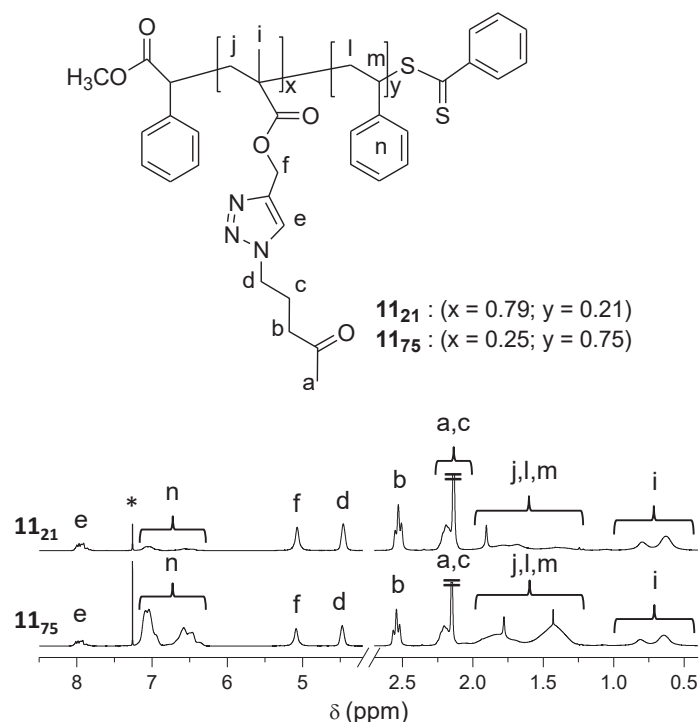


Figure III.15: Superposition des spectres RMN ^1H des BCPs 11₂₁ et 11₇₅ ($CDCl_3$, 25 °C).

II.2.2. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

Les chromatogrammes obtenus par SEC (Figure III.16), indiquent un déplacement du pic du précurseur macro-CTA PT vers le domaine des masses molaires élevées, témoignant de la participation du macro-CTA PT à la croissance des blocs PT-*b*-PS BCP 11₂₁ et 11₇₅. Nous pouvons également noter que les chromatogrammes ne présentent pas d'épaulement aux plus faibles volumes d'élution, traduisant l'absence d'homopolymères. Ceci permet de compléter la caractérisation structurale des PT-*b*-PS BCP 11₂₁ et 11₇₅. Les deux copolymères à blocs présentent une distribution symétrique monomodale. Une calibration conventionnelle basée sur des standards de polystyrène a permis de calculer des masses molaires moyennes en nombres de 14,8 et 114 kg/mol attribué respectivement aux PT-*b*-PS BCP 11₂₁ et 11₇₅, avec des dispersités de 1,82 et 2,82 (Tableau III.1). L'augmentation des

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

dispersités avec les masses molaires est due à la miscellisation et/ou à l'interaction avec la phase stationnaire des colonnes de SEC traitées aux masses élevées.

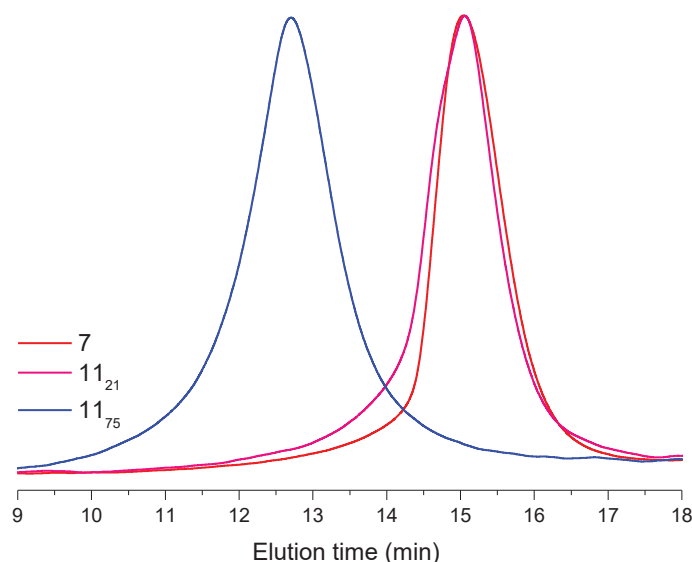


Figure III.16 : Courbes SEC (25 °C, CHCl₃) de 1,2,3-triazole- polyméthacrylate **7**, BCP **11₂₁**, et BCP **11₇₅**.

Tableau III.1 : Masses molaires et dispersités de l'homopolymère **7** et des BCPs **11₂₁** et **11₇₅**.

N	PS mol%	PS wt%	M_n (kg mol ⁻¹)	$\bar{D}$
7	/	/	12,3	1,60
11₂₁	21	9	14,8	1,82
11₇₅	75	55	114	2,82

II.3. Synthèse des poly(1,2,3-triazolium)s copolymères à blocs BCPs-TPILs

La stratégie de synthèse des nouveaux poly(1,2,3-triazolium)s copolymères à blocs BCPs-TPILs est montrée dans la Figure III.17. Celle-ci implique trois réactions consécutives, une polymérisation radicalaire suivie d'une quaternisation puis d'une métathèse d'anions. La première étape, détaillée dans ce qui précède, consiste à synthétiser deux copolymères à blocs de proportions molaires et massiques différentes. Les BCPs-TPILs sont ensuite obtenus par quaternisation des PT-*b*-PS BCP **11₂₁** et **11₇₅** en utilisant l'iodure de méthyle dans l'acétonitrile à 45 °C pendant 12 heures. Après évaporation du solvant et le reste de CH₃I, ces

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

intermédiaires sont soumis à une métathèse d'anion par réaction du LiTFSi dans un mélange 1:1 de méthanol et d'acétonitrile, à 45 °C pendant 12 heures.

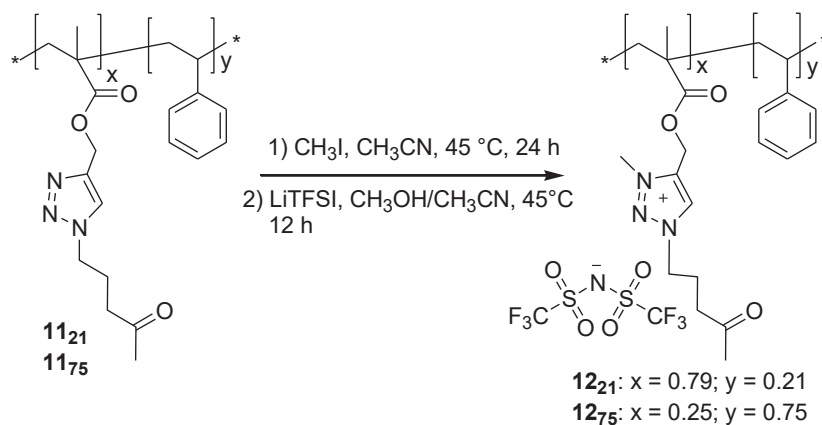


Figure III.17 : Synthèse des copolymères à blocs poly(1,2,3-triazolium)s **12₂₁** et **12₇₅**.

La caractérisation par RMN du proton des BCPs-TPILs **12₂₁** et **12₇₅** dans l'acétone- d_6 est présentée dans la Figure III.18.

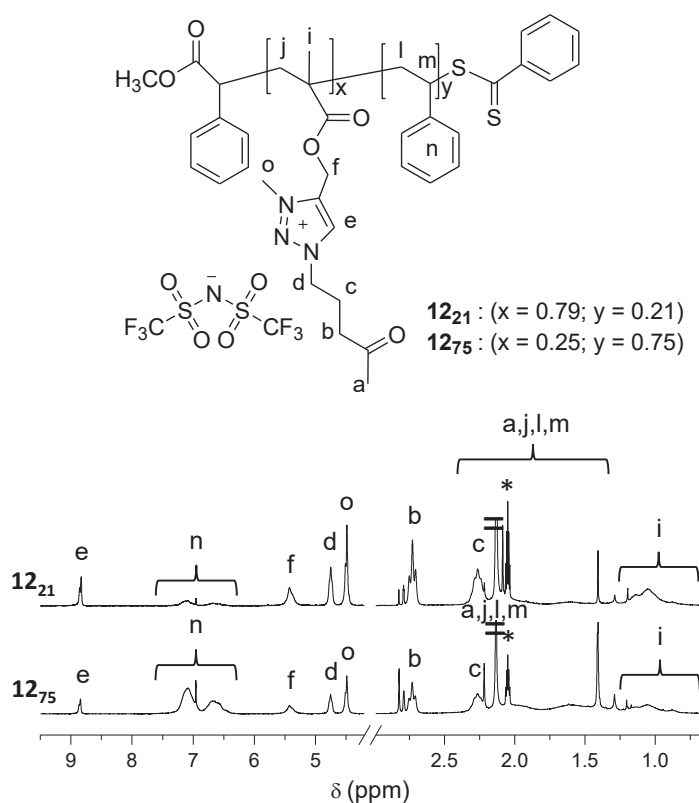


Figure III.18 : Superposition des spectres RMN ^1H des poly(1,2,3-triazolium)s copolymères à blocs (Acétone- d_6 , 25 °C).

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

L'analyse de ces deux spectres permet de retrouver tous les pics et intégrations attendus en RMN du proton, en particulier les protons caractéristiques du groupe 1,2,3-triazolium H_e (8,82 – 8,84 ppm), les protons du méthyle (*N*-3 triazolium) vers ~ 4,48 ppm ainsi que les protons du groupement phényle du styrène H_n sortant entre (7,14 – 6,67 ppm). La *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazoles a été confirmé par RMN ^1H (Figure III.18) par l'apparition du signal des protons caractéristiques de groupe 1,2,3-triazolium à 8,84 ppm et la disparition de celui des protons du groupe 1,2,3-triazole à 7,95 ppm. Les valeurs de fractions molaires pour les TPIL-*b*-PS BCP **12**₂₁ et **12**₇₅ sont identiques à celles des copolymères neutres PT-*b*-PS BCP **11**₂₁ et **11**₇₅. Toutefois, étant donné les différences significatives des masses molaires entre le groupement 1,2,3 triazolium et son homologue 1,2,3-triazole, les fractions massiques après les deux étapes de modification chimique sont radicalement différentes (Tableau III.3).

II.3.1. Propriétés physicochimiques des copolymères à blocs

II.3.1.1. Étude de solubilité

Les résultats des tests de solubilité sont consignés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Tests de solubilité de l'homopolymère **7** et des copolymères à blocs poly(1,2,3-triazole)s **11**₂₁ et **11**₇₅ et poly(1,2,3-triazolium)s **12**₂₁ et **12**₇₅.

N°	H ₂ O	Et ₂ O	PE	Acétone	MeOH	EtOAc	CH ₃ CN	THF	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	PhCH ₃	DMF	DMSO
7	–	–	–	++	+	–	++	++	++	++	–	++	++
11 ₂₁	–	–	–	++	–	–	~	+	~	~	–	~	~
12 ₂₁	–	–	–	++	–	–	~	+	–	~	–	~	~
11 ₇₅	–	–	–	++	–	–	–	+	~	~	–	~	~
12 ₇₅	–	–	–	++	–	–	–	+	–	~	–	~	~

(++) soluble à 10 mg/mL; (+) soluble à 1 mg/mL; (~) partiellement soluble à 1 mg/mL; (–) totalement insoluble à 1 mg/mL.

D'après ces résultats, on peut remarquer que la présence du deuxième bloc de PS dans la structure des chaînes de polymères modifie considérablement les propriétés de solubilité des copolymères à blocs neutres et chargés. On peut noter que l'homopolymère **7** est soluble dans différents solvants polaires et apolaires. En revanche, les copolymères à blocs

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

neutres ou chargés présentent quant à eux une solubilité limitée dans les solvants où l'homopolymère **7** est bien soluble.

Par ailleurs, quand on compare les copolymères à blocs neutres et chargés, on remarque qu'ils présentent une solubilité similaire à part le dichlorométhane dans lequel les copolymères non chargés semblent être mieux solubles que leurs homologues à base de 1,2,3-triazoliums. Ces propriétés de solubilité sont à corrélérer avec la nature chimique des unités monomères et aussi avec la masse molaire des polymères synthétisés.

II.3.1.2. Analyses thermiques

Des analyses par ATG et DSC ont été réalisées sur les copolymères à blocs neutres et chargés afin de déterminer leur comportement thermique.

II.3.1.3. Analyses thermogravimétriques

Dans cette partie, une étude comparative par ATG est réalisée sur les copolymères à blocs à base de poly(1,2,3-triazole) et poly(1,2,3-triazolium) TPIL pour le premier bloc et de polystyrène PS pour le deuxième bloc afin de mettre en évidence l'effet de l'insertion de la séquence styrénique et sa proportion dans le copolymère, sur la stabilité thermique des copolymères à blocs. Le Tableau III.3 propose un bilan des résultats obtenus.

Tableau III.3 : Valeurs des T_{d10} de l'homopolymère **7**, des copolymères à blocs poly(1,2,3-triazole)s **11₂₁** et **11₇₅** et poly(1,2,3-triazolium)s **12₂₁** et **12₇₅** obtenues par ATG

N	PS mol%	PS wt%	T_{d10} (°C)
7	/	/	265
11₂₁	21	9	305
11₇₅	75	55	325
12₂₁	21	4	295
12₇₅	75	33	290

La Figure III.19 présente les différentes courbes obtenues par ATG sous atmosphère inerte des BCP TP **11₂₁** et **11₇₅** et TPILs **12₂₁** et **12₇₅** dont les valeurs de T_{d10} sont indiquées dans le Tableau III.3.

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

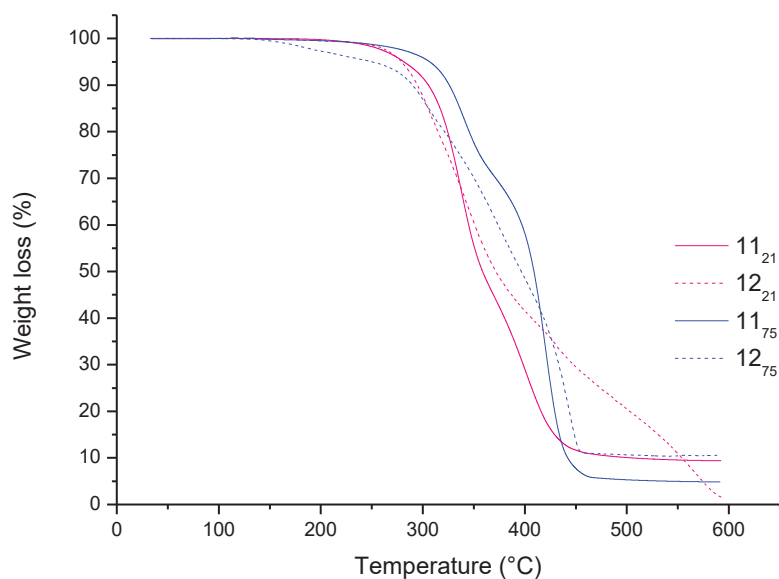


Figure III.19 : Thermogrammes ATG des copolymères à blocs poly(1,2,3-triazole)s **11₂₁** et **11₇₅** et des poly(1,2,3-triazolium)s **12₂₁** et **12₇₅**.

À partir de ces résultats on peut noter que, pour les copolymères à blocs neutres, la dégradation thermique a lieu à partir de 305°C. La copolymérisation des poly(1,2,3-triazole)s avec du PS permet d'améliorer nettement la stabilité thermique par rapport à l'homopolymère PT 7.

Les valeurs de T_{d10} semblent être dépendantes de la proportion des blocs. On peut remarquer que ces températures augmentent avec la proportion en PS.

Ces analyses montrent aussi que la stabilité thermique est affectée par les réactions de quaternisation et de métathèse ionique. Les températures T_{d10} de 305 et 325 °C respectivement des BCPs neutres **11₂₁** et **11₇₅** accusent une chute suite à leur modification en leurs homologues à noyaux 1,2,3-triazoliums **12₂₁** et **12₇₅**. La *N*-Alkylation du cycle 1,2,3-triazole engendre donc une diminution de la stabilité estimée à 10% des BCPs TPIL par rapport à leurs homologues neutres et ce indépendamment de la proportion du PS.

II.3.1.4. Analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les températures de transition vitreuse (T_g) des copolymères à blocs neutres et chargés ont été déterminées par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). La Figure III.20 illustre

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

la différence d'allure des courbes DSC obtenues. Dans le Tableau III.4, nous consignons les résultats obtenus.

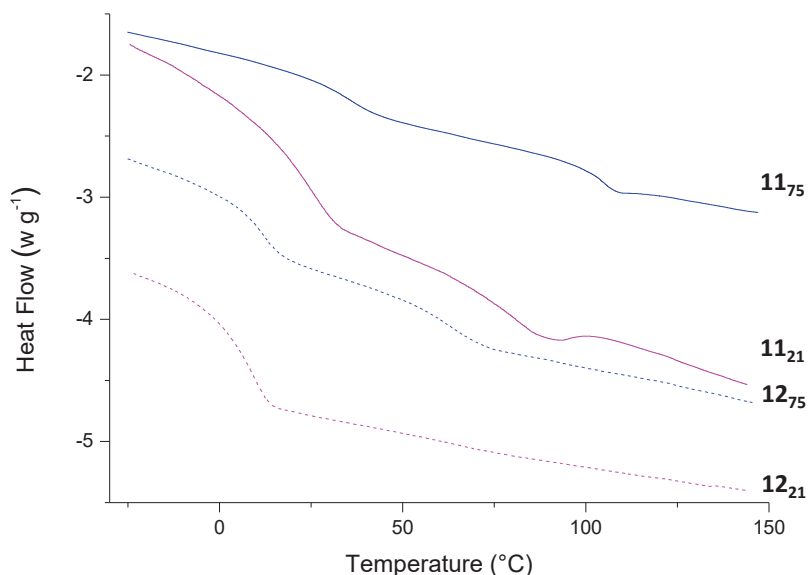


Figure III.20 : Courbes DSC des copolymères à blocs poly(1,2,3-triazole)s **11₂₁** et **11₇₅** et des poly(1,2,3-triazolium)s **12₂₁** et **12₇₅**.

Tableau III.4 : Valeurs des T_g de l'homopolymère **7** et des copolymères à blocs poly(1,2,3-triazole)s **11₂₁** et **11₇₅** et poly(1,2,3-triazolium)s **12₂₁** et **12₇₅** obtenues par DSC

N	PS mol%	PS wt%	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_{d10}^b (°C)
7	/	/	16	-	265
11₂₁	21	9	25	81	305
11₇₅	75	55	35	105	325
12₂₁	21	4	9	67	295
12₇₅	75	33	11	62	290

Les copolymères à blocs neutres présentent deux transitions vitreuses des températures proches des T_g des homopolymères polyméthacrylate (16°C) et PS (100°C).

La présence de deux T_g distinctes prouve qu'il y a incompatibilité entre les deux blocs qui a conduit à une séparation de phases. Néanmoins, dans le cas du copolymère à bloc **11₂₁**, la T_g du bloc PT est supérieure à celle d'un homopolymère polyméthacrylate alors que celle du bloc PS est inférieure à celle d'un homopolymère PS. La T_g du bloc styrénique pour le

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

copolymère à bloc **11₇₅** est légèrement supérieure à celle d'un homopolymère PS seul. Ceci peut être dû à un certain degré de miscibilité entre les blocs et/ou aux proportions différentes de chaque bloc dans les copolymères synthétisés.

De la même manière, les valeurs de T_g ont été déterminées pour les BCPs TPIL **12₂₁** et **12₇₅**. Le Tableau III.4 répertorie les valeurs de T_g déterminées. Comme précédemment ces copolymères présentent deux transitions vitreuses distinctes. Il y a donc séparation de phases entre le bloc TPIL et le bloc PS.

Les valeurs de T_g semblent aussi dépendre de la proportion des blocs. La T_g du PS diminue à mesure que la proportion de TPIL dans le copolymère augmente mais reste indifférente vis-à-vis de la proportion du PS. L'influence de la quaternisation sur les propriétés thermiques se traduit par une chute notable des T_g des BCPs TPIL **12₂₁** et **12₇₅** par rapport à leurs homologues neutres **11₂₁** et **11₇₅** avec une différence de 16 et 24 °C du bloc PT et de 14 et 43 °C du bloc PS, respectivement.

II.3.2. Étude morphologique

En raison de la capacité des copolymères à blocs à s'organiser en une variété de structures ordonnées (appelées aussi morphologies) avec des tailles du domaine de l'échelle nanométrique, l'intérêt pour ce type de polymère a considérablement augmenté ces dernières années.

La séparation des chaînes à l'échelle nanométrique est due à l'interaction répulsive entre les blocs chimiquement différents, tandis que la séparation macroscopique des phases est empêchée par la connectivité des chaînes du copolymère.

En raison de ces tendances contradictoires, les copolymères à blocs peuvent former diverses structures ordonnées dont on peut distinguer les structures lamellaires, cylindriques (hexagonal-packed cylinders), cubiques (body-centered cubic), et bicontinue cubiques (gyroïde). En variant la composition chimique du copolymère à bloc ou la séparation entre les blocs les structures des copolymères à blocs peuvent être contrôlées.

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

Cependant, l'ajout de solvants, nécessaire pour mettre en évidence le contrôle de la morphologie, n'est pas sans impact sur la structuration du copolymère à blocs et son influence varie selon son affinité avec chacun des blocs.²⁸

Le solvant qui montre la même affinité pour chacun des blocs est dit neutre, donc il n'y a pas de modification de la structure. Dans les copolymères à blocs, ce sont les interactions entre les blocs et leurs proportions qui vont guider le comportement du mélange.²⁹

Un solvant est dit sélectif lorsqu'il arrive à solubiliser un bloc et pas l'autre. L'ajout de ce type de solvant va augmenter la ségrégation des blocs et donc favoriser la stabilité de l'état ordonné.²⁸ Lors de l'utilisation d'un solvant sélectif pour la préparation des solutions de copolymères, l'un des deux blocs se sépare pour former des micelles dont le cœur est constitué du bloc immiscible alors que l'extérieur est constituée du deuxième bloc miscible gonflé par le solvant.³⁰ Les micelles ainsi formées s'organisent en structures fortement ordonnées.

Dans cette partie on s'intéressera au contrôle de la morphologie et de la structure associée des copolymères à blocs du type AB. L'obtention de deux T_g dans les copolymères synthétisés neutres et chargés est le premier signe d'une possible séparation de phases. Il est donc intéressant de savoir s'il existe une organisation dans les copolymères préparés. L'étude des morphologies des copolymères à blocs est faite par divers moyens expérimentaux qui seront décrits dans la partie expérimentale. Nos propos s'attarderont sur la modification des proportions contrôlée de chaque bloc comme force motrice des changements morphologiques.

Pour ce faire, des films libres préparés à partir des copolymères BCP PT et PIL ont été analysés par Microscopie à Force Atomique (AFM). Certains d'entre eux ont été analysés également en diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS)

Cette partie du travail est le fruit d'une collaboration avec le Dr. Karim Aissou au LCPO, et a permis de tirer profit de l'expertise de l'équipe "Catalyse et Ingénierie de Polymérisation" animée par le Pr. Daniel Taton.

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

Les systèmes PT-*b*-PS **11**₂₁, **11**₇₅ et TPIL-*b*-PS **12**₂₁, **12**₇₅ ont été examinés pour évaluer l'influence de fractions massiques du bloc PS et la présence d'unités chargées sur leur comportement de phase.

II.3.2.1. Étude de la morphologie des films par AFM

La caractérisation des films minces de BCPs PT et PIL s'est faite en grande partie par microscopie à force atomique (AFM : *Atomic Force Microscopy*). Cette technique de caractérisation de surface permet de visualiser avec une résolution nanométrique la morphologie de la surface d'un matériau.

Les BCPs ont été déposés par la technique du "spin-coating" sur une surface d'oxyde d'indium-étain (Indium tin oxide = ITO) afin de former un film mince.

La Figure III.21 montre les images topographiques obtenues par AFM des PT-*b*-PS **11**₇₅ et de TPIL-*b*-PS **12**₇₅, après 1 heure de recuit à 80°. Une structure faiblement ordonnée, avec une période *p* d'environ 100 nm peut être observée après recuit avec du PT-*b*-PS **11**₇₅ et du TPIL-*b*-PS **12**₇₅ déposés sur une surface d'ITO à 10 mg mL⁻¹ d'une solution de THF. Cependant, la présence de 55 et 33 % pourcentage massiques de PS (équivalent à 75 % en masse molaire dans le mélange) induit la formation de domaine sphérique ordonnée à courte portée ou domaines cylindriques hors du plan. Les domaines PT et TPIL (noirs), gravés avec un plasma riche en fluor pour améliorer le contraste de l'image topographique AFM, sont obtenus à partir de structures micellaires préformées dans des solutions car aucun solvant capable de solubiliser les deux blocs n'a été trouvé.

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

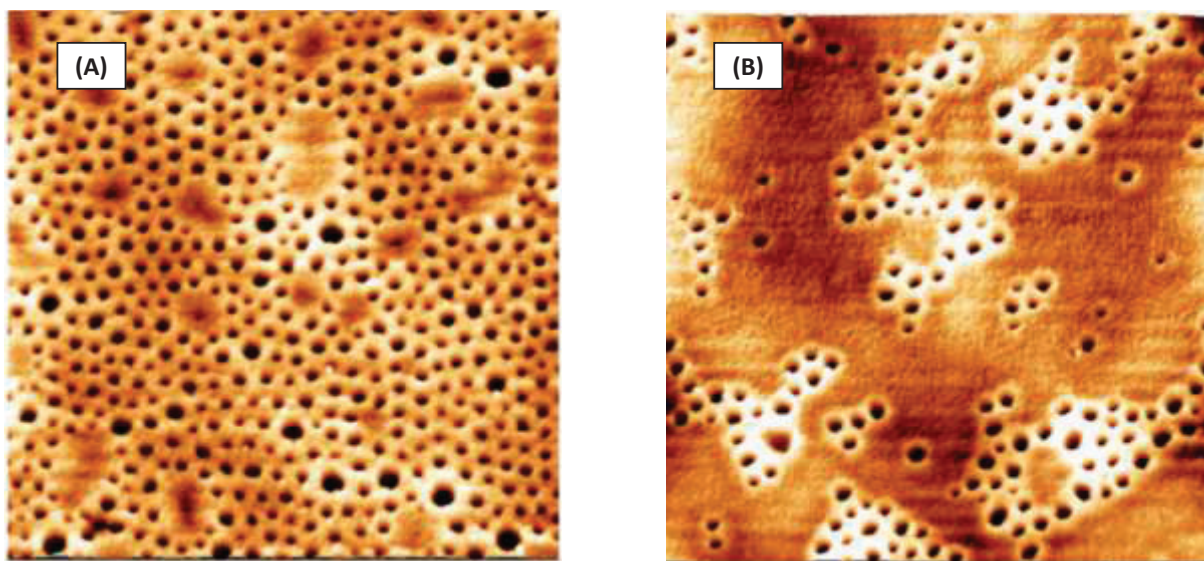


Figure III.21 : ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) Image d'AFM topographique après 1h de recuit sous THF pour (A) 40 nm de film épais de PT-*b*-PS **11**₇₅ and (B) 45 nm de film épais de TPIL-*b*-PS **12**₇₅

Afin de connaître l'organisation du BCP PT-*b*-PS **11**₂₁ et TPIL-*b*-PS **12**₂₁, une solution des deux BCP 10% dans l'acétone a été déposée sur le substrat afin de former un film mince par la technique de spin-coating (vitesse: 2 krpm) sans avoir aucune aggrégation micellaire par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Les structures obtenues sont imagées par AFM et les résultats sont présentés à la Figure III.22. Les zones plus brillantes de l'image correspondent aux domaines de PS.

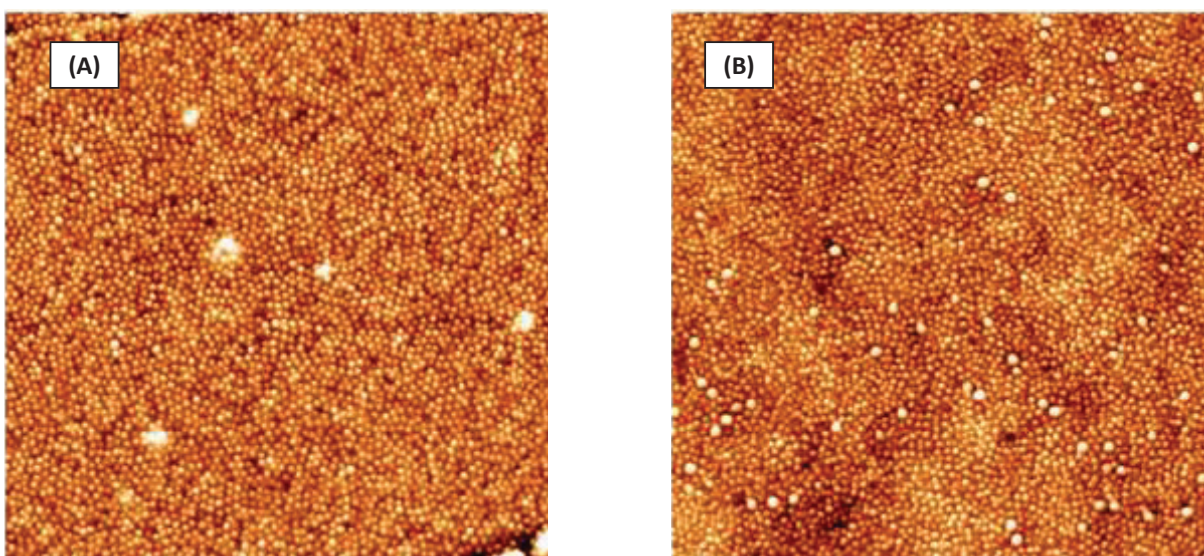


Figure III.22 : ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) Image d'AFM topographique après 1h de recuit sous THF pour (A) 40 nm de film épais de PT-*b*-PS **11**₂₁ and (B) 45 nm de film épais de TPIL-*b*-PS **12**₂₁.

II.3.2.1. Étude de la morphologie des matériaux par SAXS

Pour faire suite aux analyses AFM préliminaires. Les copolymères à blocs ont été analysés par la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS : Small Angle X-rays Scattering). SAXS est une technique de mesure permettant d'étudier les propriétés structurales des matériaux à l'échelle du nanomètre.

Les analyses de SAXS ont été effectuées sur des échantillons en poudres pour les BCPs neutres et chargés (PT-*b*-PS **11**₂₁, PT-*b*-PS **11**₇₅, TPIL-*b*-PS **12**₂₁ et TPIL-*b*-PS **12**₇₅) dans des tubes capillaires. Les analyses par SAXS ont été effectuées au laboratoire au LCPO de Bordeaux par Dr. Karim Aissou.

IL est à noter que les conditions utilisées dans cette étude permettent d'observer des structures ou des phases dont les dimensions sont inférieures à 40 nm. La distance d indiquée sur les figures est calculée à partir de la position en q du premier pic de diffraction.

La présence de ce pic informe de l'immiscibilité entre les deux blocs conduisant à une auto-organisation d'un bloc par rapport à l'autre. Ce contraste est d'autant plus élevé lorsqu'il y a une ségrégation des blocs et une organisation sur une fraction volumique plus grande de l'échantillon. Une variation de d de 1 nm est significative dès lors que les pics se déplacent sans élargissement.

Avec l'objectif de confirmer les analyses d'AFM, nous avons réalisé des analyses par mesure SAXS des films recuit thermiquement à 140 °C pendant 12 heures. La Figure III.23 montre les spectres SAXS du PT-*b*-PS (A) et du TPIL-*b*-PS (B). Conformément à ce que montré par les mesures AFM, les spectres SAXS montrent une organisation des films des deux copolymères à bloc PT-*b*-PS et du TPIL-*b*-PS. Une organisation du type cylindrique est visible pour les deux copolymères à bloc ayant 21 % de masse molaire de PS mais avec des pics assez larges pour PT-*b*-PS (A) et des pics plus marqués pour TPIL-*b*-PS (B). Une première information sur les dimensions caractéristiques de l'auto-organisation des deux copolymères à blocs ayant 21 % de masse molaire de PS est donnée par la position du pic principal de diffusion qui se trouve à $q = 0,27 \text{ nm}^{-1}$ soit un diamètre du motif de 27 nm ($d = 2\pi/q$) pour le copolymère PT-*b*-PS (A) et un diamètre de 29 nm pour le copolymère TPIL-*b*-PS (B).

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

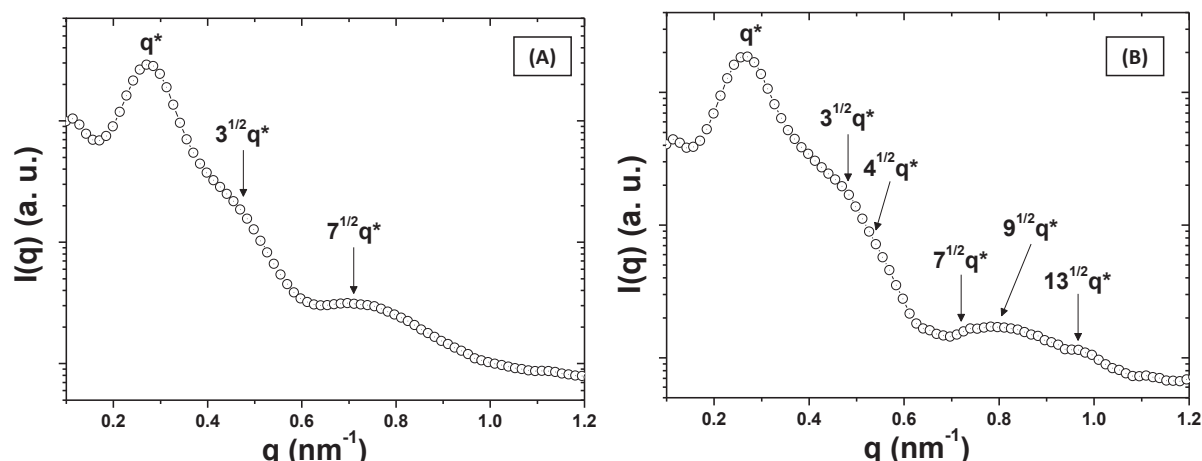


Figure III.23: Profils de l'intensité diffusée en SAXS à 25 °C pour les copolymères à blocs (A) PT-b-PS **11**₂₁ et (B) TPIL-b-PS **12**₂₁.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis au point des copolymères à blocs (BCPs) neutres et chargés possédant différents ratios molaires et massiques, impliquant la chimie des groupements 1,2,3-triazolium, et plus généralement, l'ingénierie des poly(liquide ionique)s. Dans les deux cas, une synthèse de précision a été mise au point pour accéder à des chaînes de copolymères à blocs bien définies, par polymérisation radicalaire contrôlée via le procédé RAFT en utilisant l'homopolymère poly(1,2,3-triazole) comme macro-CTA.

Les BCPs à base de PIL ont été développés par réaction de *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole suivie d'une métathèse ionique pour introduire des contre-anions TFSI. Les copolymères précurseurs ont été synthétisés par polymérisation RAFT dans le DMF et incluent deux blocs apportant chacun des propriétés spécifiques : le monomère portant un groupement 1,2,3-triazole qui est le précurseur du groupement 1,2,3-triazolium et le bloc PS qui conduiront à des nano-séparation de phases de dimensions et caractéristiques distinctes. Ces deux BCPs précurseurs ont été synthétisés en utilisant un ratio massiques [Styrene]:[macro-CTA] égale à 50 : 50 et 80 : 20. Les BCPs neutres et chargés ont le même ratio molaire par contre ils possèdent des ratio massiques différents.

Les BCPs obtenus ont été caractérisés en détail en combinant différentes techniques. La structure des BCPs a été confirmée par RMN ^1H . La caractérisation structurale des BCPs

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

neutres a été complétée par chromatographie SEC. Les chromatogrammes indiquent la participation du macro-CTA PT à la croissance des blocs PT-*b*-PS BCP et de confirmer l'absence d'homopolymères.

Les analyses thermiques par ATG ont montré que la présence du bloc PS permet d'améliorer la stabilité thermique par rapport à l'homopolymère PT et que la T_{d10} du BCP augmente avec la proportion en PS dans le copolymère.

La réaction de *N*-alkylation du cycle 1,2,3-triazole diminue la stabilité des BCPs TPIL par rapport aux homologues neutres. Par contre quelle que soit la taille du bloc PS, les deux BCPs chargés se dégradent à des températures similaires.

La présence de deux T_g distinctes dans les thermogrammes de DSC prouve qu'il y a une incompatibilité entre les deux blocs et donc la présence d'une nano-séparation de phase. L'influence de la quaternisation des groupements 1,2,3-triazole sur les propriétés thermiques se traduit par une chute notable des T_g des BCPs TPIL par rapport à leurs homologues neutres.

Les analyses réalisées par AFM et SAXS nous ont permis de démontrer l'auto-assemblage des BCPs neutres et chargés pour évaluer l'influence de différent ratio massique et la présence ou non d'unités chargées sur les séparations de phases. Les deux BCPs, ayant 55 et 33 % de pourcentage massiques de PS équivalent à 75 % en masse molaire dans le mélange (**11**₇₅ et **12**₇₅ respectivement), ont conduit à une structure faiblement ordonnée, avec une période d'environ 100 nm. Cependant, les deux BCPs, ayant 9 et 4 % de pourcentage massiques de PS équivalent à 21 % en masse molaire dans le mélange (**11**₂₁ et **12**₂₁ respectivement), ont montré la formation de domaines de PS ayant une période, respectivement, d'environ 29 et 30 nm observées par AFM.

Selon les données SAXS, une organisation du type cylindrique de PS et un diamètre du motif de 27 nm et 29 nm a été montré. Plus d'efforts pour contrôler l'auto-assemblage de ces nouveaux BCP neutres et chargés sont nécessaires pour améliorer la qualité des séparations de phases et leur ordre à plus grande distance.

En résumé, des innovations sur le plan structural ont donc été développées dans cette partie du travail, aboutissant à deux nouvelles familles de nanostructures fonctionnelles issues de la biomasse.

Références bibliographiques

1. Vijayakrishna, K., Mecerreyes, D., Gnanou, Y., Taton, D. *Macromolecules*, 2009, **42**, 5167–5174.
2. Vijayakrishna, K., Jewrajka, S. K., Ruiz, A., Marcilla, R., Pomposo, J. A., Mecerreyes, D., Taton, D., Gnanou, Y. *Macromolecules*, 2008, **41**, 6299–6308.
3. Mori, H., Yahagi, M., Endo, T. *Macromolecules*, 2009, **42**, 8082–8092.
4. Karjalainen, E., Chenna, N., Laurinmäki, P., J. Butcher, S., Tenhu, H. *Polymer Chemistry*, 2013, **4**, 1014–1024.
5. Meek, K. M., Elabd, Y. A. *Macromol. Rapid Commun.*, 2016, **37**, 1200–1206.
6. Yang, Y., Zheng, J., Man, S., Sun, X., An, Z. *Polymer Chemistry*, 2018, **9**, 824–827.
7. Debuigne, A., Poli, R., Jérôme, C., Jérôme, R., Detrembleur, C. *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**, 211–239.
8. Cordella, D., Debuigne, A., Jérôme, C., Kochovski, Z., Taton, D., Detrembleur, C. *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, **37**, 1181–1187.
9. Peltekoff, A. J., Therrien, I., Lessard, B. H. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2019, **97**, 5–16.
10. Zhang, Y.-D., Ping, J., Wu, Q.-W., Pan, H.-B., Fan, X.-H., Shen, Z., Zhou, Q.-F. *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 1689–1698.
11. Ding, S., Tang, H., Radosz, M., Shen, Y. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, **42**, 5794–5801.
12. Tang, H., Tang, J., Ding, S., Radosz, M., Shen, Y. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, **43**, 1432–1443.
13. He, H., Luebke, D., Nulwala, H., Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, 2014, **47**, 6601–6609.
14. Årstad, E., Barrett, A. G. M., Tedeschi, L. *Tetrahedron Letters*, 2003, **44**, 2703–2707.
15. Adzima, B. J., Venna, S. R., Klara, S. S., He, H., Zhong, M., Luebke, D. R., Mauter, M. S., Matyjaszewski, K., Nulwala, H. B. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 7967–7972.
16. Meek, K. M., Elabd, Y. A. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 24568–24568.

CHAPITRE III :

Poly(1,2,3-triazoliums) copolymères à bloc, une nouvelle classe de polymères biosourcés

17. Rolland, J., Poggi, E., Vlad, A., Gohy, J.-F. *Polymer*, 2015, **68**, 344–352.
18. Wang, J., He, X., Zhu, H., Chen, D. *RSC Adv.*, 2015, **5**, 43581–43588.
19. F. Wiesenauer, E., Tien Nguyen, P., S. Newell, B., S. Bailey, T., D. Noble, R., L. Gin, D. *Soft Matter*, 2013, **9**, 7923–7927.
20. He, H., Rahimi, K., Zhong, M., Mourran, A., Luebke, D. R., Nulwala, H. B., Möller, M., Matyjaszewski, K. *Nature Communications*, 2017, **8**, 14057.
21. Isik, M., M. Fernandes, A., Vijayakrishna, K., Paulis, M., Mecerreyes, D. *Polymer Chemistry*, 2016, **7**, 1668–1674.
22. Tokuda, M., Yamane, M., C. Thickett, S., Minami, H., B. Zetterlund, P. *Soft Matter*, 2016, **12**, 3955–3962.
23. Qin, L., Wang, B., Zhang, Y., Chen, L., Gao, G. *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 3785–3788.
24. Chong,) Y. K., Le, T. P. T., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. *Macromolecules*, 1999, **32**, 2071–2074.
25. Rizzardo, E., Chiefari, J., Mayadunne, R., Moad, G., Thang, S. *Macromolecular Symposia*, 2001, **174**, 209–212.
26. Chong,) Y. K., Krstina, J., Le, T. P. T., Moad, G., Postma, A., Rizzardo, E., Thang, S. H. *Macromolecules*, 2003, **36**, 2256–2272.
27. Stenzel, M. H. In *Handbook of RAFT Polymerization* John Wiley & Sons, Ltd 2008; pp. 315–372.
28. Hanley, K. J., Lodge, T. P., Huang, C.-I. *Macromolecules*, 2000, **33**, 5918–5931.
29. Pedersen, J. S., Hamley, I. W., Ryu, C. Y., Lodge, T. P. *Macromolecules*, 2000, **33**, 542–550.
30. Chu, B. *Langmuir*, 1995, **11**, 414–421.

Conclusion Générale et Perspectives

L'objectif principal de ce travail consistait à synthétiser de nouveaux matériaux polymères conducteurs ioniques à base 1,2,3-triazolium à partir de monomères biosourcés. Le premier défi était de développer des nouveaux PILs à base 1,2,3-triazolium en utilisant des coproduits issus de la biomasse tels que l'acide lévulinique (AL). Le deuxième défi était d'élaborer une nouvelle famille de copolymères à blocs (BCPs) à base PIL. Pour le développement de ces matériaux, nous avons eu recours à la polymérisation radicalaire contrôlée via un processus de transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT).

Dans le cadre du premier objectif (chapitre II), nous nous sommes intéressés à l'élaboration de deux monomère acrylate et méthacrylate fonctionnalisés 1,2,3-triazole dérivés de l'AL. La polymérisation RAFT de ces précurseurs a permis d'obtenir des poly(1,2,3-triazole)s partiellement biosourcés avec un bon contrôle de M_n et de faibles valeurs de dispersité. La *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole et la métathèse anionique ont permis d'obtenir des TPILs partiellement biosourcés. Des conductivités ioniques modérées (la valeur la plus élevée étant de $1,6 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ à 30 °C en conditions anhydres pour le dérivé de polyméthacrylate) ont été obtenues ce qui est logiquement dû à la courte distance entre les groupements 1,2,3-triazolium et le squelette polymère.

Dans un deuxième temps, la polymérisation radicalaire contrôlée RAFT a été utilisée afin d'obtenir des copolymères à blocs de tailles et de dispersités contrôlées comportant un bloc poly(1,2,3-triazolium). Le poly (méthacrylate) fonctionnalisé 1,2,3-triazole (PT) a été utilisé comme agent de transfert macromoléculaire (macro-CTA) pour la polymérisation radicalaire contrôlée via le procédé RAFT du styrène pour donner deux BCPs avec différentes fractions molaires et massiques de polystyrène (PS). Le PT et le BCP TPIL correspondant ayant le bloc PS le plus court (i.e 21 mol %) ont été auto-assemblés en couches minces et caractérisés par AFM. Une morphologie cylindrique désordonnée et orientée perpendiculairement au substrat de PS dans une matrice PT / PTIL a été obtenue. Par les mesures SAXS et AFM, une

Conclusion Générale et Perspectives

faible dépendance de l'introduction des groupements 1,2,3-triazolium sur la périodicité des auto-assemblages a été observée.

En résumé, des innovations sur le plan structural ont donc été développées dans cette partie du travail, aboutissant à deux nouvelles familles de nanostructures fonctionnelles issues de la biomasse. Cependant, un travail d'optimisation est encore nécessaire, en jouant notamment sur la composition des chaînes de (co)polymères, pour, par exemple, fabriquer des membranes conductrices ioniques aux propriétés mécaniques et morphologiques adaptées.

Partie expérimentale

Partie expérimentale

Produits commerciaux et intermédiaires synthétiques

Azoture de sodium (NaN_3 , 99.5%), N,N-Diisopropylethylamine (DIPEA, 99%), alcool propargylique (99%), Iodo(triethyl phosphite)copper (I) ($\text{CuIP}(\text{OEt})_3$, 97%), dicyclohexylcarbodiimide (DCC, 99%), 4-(diméthylamino) pyridine (DMAP, 99%), acide méthacrylique, Iodure de méthyl (CH_3I , 99%), lithium bis[(trifluorométhyl) sulfonyl]imide (LiTFSI , 99%), levulinic acid (LA, $\geq 97\%$), éthylène glycol (99.8%) ainsi que les solvants (qualité HPLC ou anhydre) ont été achetés chez Aldrich et utilisés sans purification ultérieure. Le 5-Azidopentan-2-one **1**, S-Methoxycarbonylphenylmethyl dithiobenzoate (CTA **5**), 2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-méthylpropanoic acid (CTA **6**) ont été synthétisés tels que décrit préalablement dans la littérature.^{1,2} Le 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile) (AIBN, 98%) est recristallisé dans le méthanol avant utilisation.

Techniques d'analyses

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres ^1H RMN des produits ont été réalisés sur un spectromètre *Bruker ALS300* (300 MHz) dans le CDCl_3 ou dans le $\text{DMSO}-d_6$. Tous les spectres ^{13}C (100 MHz) ainsi que les études cinétiques par ^1H RMN (400 MHz) ont été réalisés sur un spectromètre *Bruker DRX400* dans le CDCl_3 . Le TMS est utilisé comme référence interne. La multiplicité des pics est désignée comme suit: s pour singlet, bs pour large singlet, m pour multiplet, d pour doublet, dd pour doublet dédoublé, t pour triplet, q pour quadruplet. Les spectres ont été réalisés avec une sonde QNP de 5-mm à 363 K. Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm en référence aux solvants utilisés pour le ^{13}C ($\delta = 77,0$ ppm pour le centre du triplet du CDCl_3) et le ^1H ($\delta = 7,26$ ppm pour le singlet du CHCl_3 résiduel, $\delta = 2,50$ ppm pour le quintuplet du DMSO résiduel).

Partie expérimentale

La spectrométrie de masse haute résolution par électrospray ESI-HRMS

L'appareillage est de type MicrOTOF-Q-II (Bruker Daltonics, Bremen) équipé d'un électronébulisateur et les mesures ont été réalisées en mode positif. Les injections des échantillons sont faites avec un débit de $150 \mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ dans un mélange de méthanol, d'eau et de dichlorométhane contenant 0.1 % d'acide formique. La température du capillaire était de 200 °C et le flux du pulvérisateur étant de 0,6 bar, avec une tension de 3,5 kV. Une solution de formiate a été utilisée pour la calibration. La gamme de masse de spectromètre de masse par temps de vol était 50-1000 m/z.

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'ensemble des mesures de DSC a été réalisé sur un appareil *DSC Q100 (TA Instruments)* calibré avec un étalon d'indium. Les thermogrammes ont été enregistrés sous un flux d'hélium à une vitesse de 10 °C / min, de -50 à 150 °C. Chaque échantillon a été soumis à deux cycles de température, ils sont d'abord chauffés à 120 °C puis maintenus à cette température pendant 2 min. Ensuite, la température a été amenée à -50 °C après un isotherme de 2 min et chauffage à nouveau jusqu'à 200 °C. A l'aide du logiciel TA Thermal Analysis, les valeurs de température de transition vitreuse (T_g) ont été mesurées pendant le deuxième passage de chauffage.

Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ensemble des mesures d'ATG a été réalisées avec un appareil *TGA Q500 (TA Instruments)*. Pour s'affranchir de la perte de masse due à l'eau, une montée en température avec une vitesse de 20 °C/min jusqu'à 110 °C suivie d'un isotherme de 8 min a été effectué. Le retour à l'ambient est suivie d'un chauffage de 25 à 600 °C à une vitesse de 10 °C.min⁻¹ sous flux continu d'hélium.

Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les mesures de SEC des poly(1,2,3-triazole)s : polyméthacrylate **7**, polyacrylate **8** et les copolymères à blocs **11₂₁** et **11₇₅** ont été réalisées à 22 °C sur un appareil sur un système équipé d'une configuration Shimadzu LC 20AD d'une pompe, un injecteur Perkin Elmer Series

Partie expérimentale

200 automatic, un détecteur à angle de diffusion Wyatt TREOS 3, un Refractomètre Shimadzu RID 10A, et deux colonnes PL gel 5 μm Mixed C (300×7.5 mm, polystyrene/divinylbenzene) en utilisant le chloroforme comme éluant. Les solutions à 3 mg mL^{-1} des poly(1,2,3-triazole)s dans le chloroforme ont été filtrées sur des filtres polytetrafluoroéthylène (PTFE) de taille de pore de $0.45 \mu\text{m}$. Les mesures de SEC des poly(1,2,3-triazolium)s : polyméthacrylate **9**, polyacrylate **10** et les copolymères à blocs **12₂₁** et **12₇₅** ont été réalisées à 50°C sur un système équipé d'une pompe Viscotek (1 mL min^{-1}) et un injecteur manuelle ($100 \mu\text{L}$ loop) en utilisant une combinaison de détecteurs (Viscotek VE3580 refractomètre RI à 50°C et Viscotek T60A viscometer à 25°C), deux colonnes Viscotek I-MBHMW-3078 et une colonne Viscotek I-MBLMW-3078, 300×7.5 mm (polystyrene/divinylbenzene) et une pré-colonne Viscotek I-GUARD-0478 en utilisant une solution 0.01 M de LiTFSi dans le DMS comme éluant. Les solutions des 1,2,3-triazoliums homopolymères dans la solution 0.01 M de LiTFSi dans le DMF (3 mg mL^{-1}) sont filtrés sur des filtres polytetrafluoroéthylène (PTFE) de taille de pore de $0.20 \mu\text{m}$. Les masses molaires moyennes en nombre (M_n), les masses molaires moyennes en poids (M_w), et la dispersité ($\mathcal{D}$) ont été calculées en équivalents polystyrène, à partir d'un étalonnage effectué pour chaque appareil à partir de standards de polystyrène. Les traitements des résultats ont été faits par ASTRA 6 et Omni sec.

Spectroscopie d'impédance diélectrique (BDS)

La dépendance en température de la conductivité ionique des 1,2,3-triazolium polyméthacrylate **9** et polyacrylate **10** a été étudiée à l'aide d'un appareillage haute résolution de type Alpha-Analyzer (Novocontrol GmbH) couplé à un appareillage de contrôle de la température de type Quatro. Des solutions de 150 mg mL^{-1} des TPILs **9** ou **10** dans l'acétone ont été déposées sur une électrode de platine (diamètre $\varnothing = 2 \text{ cm}$), puis évaporées et séchées à 110°C sous vide pendant 24 h afin d'éliminer les solvants résiduels et d'éventuelles traces d'eau. Après le recuit, une deuxième électrode de platine (diamètre $\varnothing = 3 \text{ cm}$) a été placée au-dessus du film polymère formé et la distance inter-électrodes est contrôlée en utilisant des espaceurs de téflon de $200 \mu\text{m}$ d'épaisseur formant ainsi une cellule de mesure de configuration parallèle. Avant d'initier la mesure de la conductivité en fonction de la température, il est indispensable, d'une part, que les d'échantillons soient

Partie expérimentale

parfaitement équilibrés et stables (absence de dégradation pendant la mesure), et d'autre part, que les TPILs aient une valeur constante de conductivité ionique. Pour s'assurer de ces conditions, les échantillons ont été placés à l'intérieur du cryostat du spectromètre diélectrique sous flux d'azote puis recuits à 110 °C pendant 4 h. La conductivité complexe $\sigma^*(\omega, T) = \sigma'(\omega, T) + i \cdot \sigma''(\omega, T)$ a été mesurée en continu durant ce deuxième recuit. Avec σ' et σ'' qui correspondent respectivement à la partie réelle et imaginaire de la conductivité diélectrique ($\sigma' = \omega \epsilon'' \epsilon_0$), où ω est la fréquence, ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ'' est la perte diélectrique). Un balayage en fréquence de 10^{-1} jusqu'à 10^7 Hz est effectué sous flux constant d'azote et en faisant varier la température entre -20 à 110 °C. La conductivité complexe a été mesurée en continu durant le deuxième recuit afin de s'assurer de la stabilité des TPILs dans ces conditions et qu'une valeur constante de conductivité ionique σ_{DC} était atteinte avant de commencer la mesure de celle-ci en fonction de la température. Cette procédure de recuit s'avère essentielle pour obtenir des mesures fiables et reproductibles et permet de confirmer l'élimination de tous les solvants résiduels et de la préparation d'échantillons équilibrés. La mesure de conductivité ionique a été mesurée dans des conditions isothermes à des températures variant de 110 à -50 °C par application un balayage de fréquence variant de 10 MHz à 0,1 Hz et d'une tension sinusoïdale de 0.1 V, sous flux constant d'azote afin d'exclure la présence d'oxygène ou d'humidité et de contrôler la température dans la cellule de mesure. La stabilité thermique était d'au minimum 0,1 K en valeur absolue avec une variation relative inférieure à 0,2 K.min⁻¹. Après avoir complété les mesures en variant la température de 110 °C à -50 °C chaque 10 °C, différentes pointes de température est mesuré une autre fois pour s'assurer la stabilité et la reproductibilité des résultats expérimentaux.

Préparation de mélange sur films mince.

PT-*b*-PS BCPs **11₂₁**, **11₇₅** et PTIL-*b*-PS BCPs **12₂₁**, **12₇₅** en film mince est préparer par spin-coating (2 krpm), tel que le dépôt des solution de 1 wt% BCP dans le THF ou l'acétone en quelque quinzaine de secondes par un étalement homogène contrôlé par la rotation du substrat à très grande vitesse. L'auto-assemblage des BCPs en film mince se fait sous

Partie expérimentale

atmosphère azote bouillonnant afin d'aider à l'évaporation de solvants. L'épaisseur des films de BCP sont déterminé en utilisant Filmetrics F20-UV.

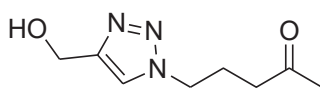
Atomic force microscopy (AFM Dimension FastScan, Bruker)

L'AFM a été utilisé en mode de tapotement pour caractériser la morphologie de surface des films minces de BCP PT-*b*-PS BCPs **11**₂₁, **11**₇₅ et PTIL-*b*-PS BCPs **12**₂₁, **12**₇₅, en utilisant des cantilevers de silicium (Fastcsan-A) avec un rayon de nm 5 environ. La fréquence de résonance était d'environ 1,25 kHz. Avant la mesure AFM, les films minces ont été gravés avec un traitement RIE riche en fluor dans la chambre PE-100 (RIE, Plasma Etch) pour éliminer préférentiellement les phases riches en PT ou PTIL (les conditions plasma sont: 40 W, 17 sccm CF₄ et 3 sccm O₂, 45 s).

Small-angle X-ray scattering (SAXS)

Les mesures de diffusion aux rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées en utilisant l'instrument Nanostar-U (Bruker AXS) avec une source d'anode en cuivre ($\lambda = 1,54$ Å), des miroirs Goebel et un détecteur HiSTAR 2-D donnant accès aux valeurs vecteur diffusant q (de 0,1 à 1 nm⁻¹). Les images 2-D résultantes étaient isotropes, et les données ont été moyennées en azimuth pour produire des courbes de diffusion de l'intensité corrigée à partir du fond expérimental par rapport à q .

Protocoles de synthèse et données analytiques



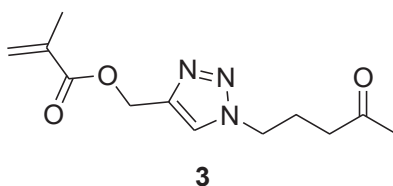
2

Synthèse de de l'alcool fonctionnalisé 1,2,3-triazole **2**

Du l'alcool propargylique (4.35 g, 77.86) et de DIPEA (10.03 g, 77.70 mmol) sont additionnés à une solution d'azide (8.25 g, 64.75 mmol) dans 40 mL de THF. Du CuIP(OEt)₃ (1.15g, 3.23 mmol) est ajouté à la solution. Le mélange réactionnel est agité 18 heures à 60 °C. Le résidu est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice, élué par un

Partie expérimentale

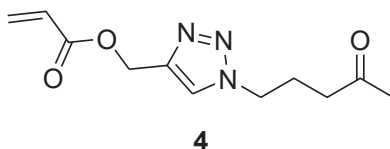
mélange 10/90 d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle, donnant après évaporation des solvants un liquide jaune (10.6 g, 89.2 %). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.56 (s, $\text{CH}=\text{CN}$, 1H), 4.69 (s, CH_2OH , 2H), 4.38 (bs, CH_2OH , 1H), 4.31 (t, $J = 6.9$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, 2H), 2.43 (t, $J = 6.9$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, 2H), 2.12-1.95 (m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, 5H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 207.4 (COCH_3), 147.9 ($\text{CH}=\text{CN}$), 121.9 ($\text{CH}=\text{CN}$), 55.77 (CH_2OH), 49.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$), 39.40 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$), 29.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$), 23.88 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$). HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calculée pour $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{NaO}_2$: 206.2010; trouvée, 206.0902.



Synthèse du monomère méthacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole 3.

Une solution de DCC (10.72 g, 51.98 mmol) dans le CH_2Cl_2 (25 mL) est ajoutée goutte à goutte à une solution de l'intermédiaire l'alcool 1,2,3-triazole **1** (3.81 g, 20.79 mmol), acide méthacrylique (2.14 g, 24.95 mmol) et DMAP (0.25 g, 2.07 mmol) dans le CH_2Cl_2 (25 mL). Le mélange réactionnel est agité 18 heures à température ambiante, puis filtré et évaporé. Le produit est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice, élué par un mélange 7/3 d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle, donnant après évaporation des solvants un solide blanc (3.99 g, 76.43%). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.60 (s, $\text{CH}=\text{CN}$, 1H), 6.09 (s, $\text{CHH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$, 1H), 5.55 (s, $\text{CHH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$, 1H), 5.25 (s, COOCH_2 , 2H), 4.35 (t, $J = 6.9$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, 2H), 2.47 (t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.14-2.10 (m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, 5H), 1.90 (s, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 206.9 (COCH_3), 167.59 (COOCH_2), 143.04 ($\text{CH}=\text{CN}$), 135.50 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$), 126.57 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$), 123.99 ($\text{CH}=\text{CN}$), 58.04 (COOCH_2), 49.14 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$), 39.29 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$), 30.31 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$), 24.25 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$), 18.19 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$). ESI-HRMS. ($[\text{M}+\text{Na}]^+$ calculée pour $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NaO}_3$: 274,2760, trouvée, 274.1166).

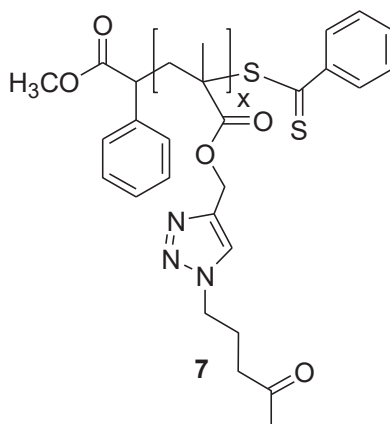
Partie expérimentale



Synthèse du monomère acrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **4**.

Une solution de DCC (11.40 g, 55.26 mmol) dans le CH_2Cl_2 (25 mL) est ajoutée goutte à goutte à une solution de l'intermédiaire l'alcool 1,2,3-triazole **1** (4.05 g, 22.10 mmol), acide acrylique (1.91 g, 26.52 mmol), DMAP (0.27 g, 2.21 mmol) et d'hydroquinone (0.2 g, 1.81 mmol) dans le CH_2Cl_2 (30 mL). Le mélange réactionnel est agité 18 heures à température ambiante, puis filtré et évaporé. Le produit est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice, élué par un mélange 7/3 d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle, donnant après évaporation des solvants un solide blanc (3.83 g, 73.1%). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.60 (s, $\text{CH}=\text{CN}$, 1H), 6.41 (dd, $J = 17.3, 1.4$ Hz, $\text{CHH}=\text{CHCOO}$, 1H), 6.10 (dd, $J = 17.3, 10.4$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}$, 1H), 5.83 (dd, $J = 10.4, 1.4$ Hz, $\text{CHH}=\text{CHCOO}$), 5.27 (s, COOCH_2 , 2H), 4.36 (t, $J = 6.9$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, 2H), 2.46 (t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.18-2.06 (m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, 5H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 207.09 (COCH_3), 165.97 ($\text{CH}_2=\text{CHCOO}$), 142.91 ($\text{CH}=\text{CN}$), 131.57 ($\text{CH}_2=\text{CHCOO}$), 127.96 ($\text{CH}=\text{CN}$), 123.87 ($\text{CH}_2=\text{CHCOO}$), 57.69 (COOCH_2), 49.27 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$), 39.50 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$), 30.07 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$), 24.05 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$). ESI-HRMS ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}_3$: : $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 260.1006$; trouvée, 260.1014).

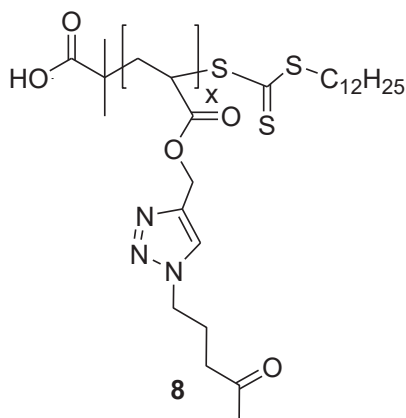
RAFT polymérisation pour la préparation des homopolymères 1,2,3-(Triazole)s



Partie expérimentale

Synthèse de poly(1,2,3-Triazole) méthacrylate **7**.

Une solution du monomère 1,2,3-triazole méthacrylate de vinyle **3** (4,56 g, 18,1 mmol), AIBN (4,0 mg, $2,4 \times 10^{-2}$ mmol) et CTA **5** (36 mg, 0,12 mmol) dans le DMF (14,4 mL) a été transféré dans une ampoule en verre qui a été dégazée par trois cycles de congélation-pompage-décongélation et scellée sous vide. La solution a été chauffée à 60 ° C pendant 10 h et le mélange brut a été précipité dans de l'acétate d'éthyle pour obtenir, après filtration et séchage sous vide, le poly(1,2,3-triazole) methacrylate **7** sous forme de poudre légèrement rosé (3.42 g, 75.0%). RMN ^1H (300 MHz, DMF- d_7): δ 8.35 (m, CH=CN, 1H), 5.17 (bs, COOCH₂, 2H), 4.53 (bt, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 2H), 2.6 (bt, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 2H), 2.26-2.01 (bm, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 5H), 2.01-1.60 (bm, CH₂C(CH₃)COO, 2H), 0.94-0.59 (2bs, CH₂C(CH₃)COO, 3H).



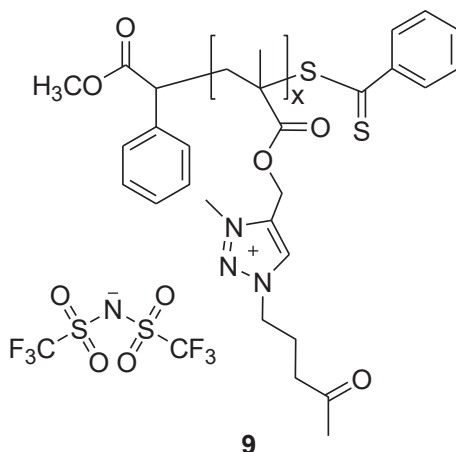
Synthèse de poly(1,2,3-triazole) acrylate **8**.

Une solution du monomère 1,2,3-triazole acrylate de vinyle **4** (700 mg, 2,95 mmol), d'AIBN (1,0 mg, $5,9 \times 10^{-3}$ mmol) et de CTA **6** (11 mg, $2,9 \times 10^{-2}$ mmol) dans le CHCl₃ (1,4 ml) a été transféré dans une ampoule en verre qui a été dégazée par trois cycles de congélation-pompage-décongélation et scellée sous vide. La solution a été chauffée à 60 ° C pendant 5 h et le mélange brut a été précipité dans de l'acétate d'éthyle pour obtenir, après filtration et séchage sous vide, du polyacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **8** sous la forme d'une poudre légèrement jaune. (460 mg, 65.7%). RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6): δ 8.05 (bs, CH=CN, 1H), 5.03 (bs, COOCH₂, 2H), 4.30 (bt, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 2H), 2.47 (bt, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 2H),

Partie expérimentale

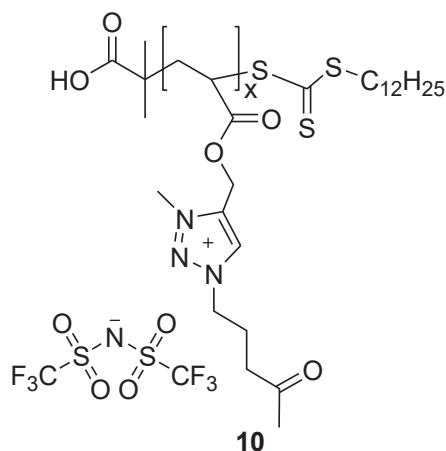
2.36-2.11 (bm, CH_2CHCOO , 1H), 2.11-1.87 (bm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, 5H), 1.86-1.13 (bm, CH_2CHCOO , 2H).

Méthode générale pour la préparation des homopolymères poly(1,2,3-Triazolium)s via une réaction de N-alkylation et une métathèse anionique



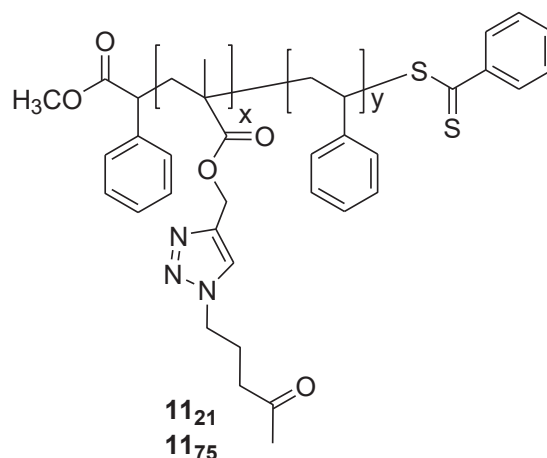
Synthèse de poly(1,2,3-triazolium) méthacrylate 9

Un mélange du monomère poly(1,2,3-triazole) méthacrylate **7** (500 mg, 1.98 mmol of 1,2,3-triazole groups) et de CH_3I (1.22 mL, 19.9 mmol) dans l'acétonitrile (17 mL) est chauffé pendant 24 heures à 45 °C dans une ampoule dégazée et scellée sous vide. Après évaporation de l'excès de CH_3I sous vide dynamique, le produit brut est dissous dans le CH_3CN et précipité dans l'éther diéthylique maintenu dans un bain de glace. Le produit obtenue (765 mg, 1.94 mmol of 1,2,3-triazolium groups) et de LiTFSI (670 mg, 2.33 mmol) ont été dissout dans un mélange 1:2 (v/v) de CH_3CN et de CHCl_3 (15 mL). Le mélange a été chauffé à 45 °C pendant 12 heures. Après évaporation sous vide dynamique, le produit brut a été dissous dans le CH_3CN et précipité deux fois dans un mélange 9:1 (v/v) d'Et₂O et de MeOH maintenu dans un bain de glace pour conduire après séchage sous vide dynamique au poly(1,2,3-triazolium) methacrylate **9** sous forme d'un solide visqueux de couleur orange foncée (1.05 g, 99.1%). RMN ^1H (300 MHz, DMF-d_7): δ 9.46 (bs, $\text{CH}=\text{CN}$, 1H), 5.58 (bs, COOCH_2 , 2H), 4.92 (bt, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, 2H), 4.59 (bs, NCH_3 , 3H), 2.80 (bt, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, 2H), 2.37-1.87 (bm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$, 7H), 1.50-0.68 (bm, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$, 3H).



Partie expérimentale

RAFT polymérisation pour la préparation des 1,2,3-Triazole copolymère à blocs PT-*b*-PS BCPs



Synthèse de PT-*b*-PS BCP 11₂₁

Une solution de poly(1,2,3-triazole) méthacrylate **7** (0,82 g) et de styrène (1,06 g, 10,2 mmol) dans CH₃Cl (6,6 ml) a été introduite dans une ampoule qui a été dégazée par trois cycles de congélation-pompage-décongélation et scellé sous vide. Après chauffage à 90 ° C pendant 23 h, les substances volatiles ont été évaporées. Le polymère brut a été dissous dans du chloroforme et la solution a été précipitée dans de l'éther de pétrole. La poudre obtenue a été lavée deux fois dans du cyclohexane (30 ml) sous agitation à 40 ° C pendant 30 minutes et a été séchée sous vide pour donner du PT-*b*-PS BCP **11₂₁** sous la forme d'une poudre légèrement rosé (0.41 g, 21 mol% of styrene units). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 8.05-7.80 (bm, CH=CN, 1H), 7.15-6.27 (bm, ArH, 5H), 5.07 (bs, COOCH₂, 2H), 4.46 (bt, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 2H), 2.53 (bt, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 2H), 2.25-2.06 (bm, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 5H), 2.06-1.24 (bm, CH₂C(CH₃)COO, CHCH₂Ar, 5H), 1.94-0.45 (bm, CH₂C(CH₃)COO, 3H).

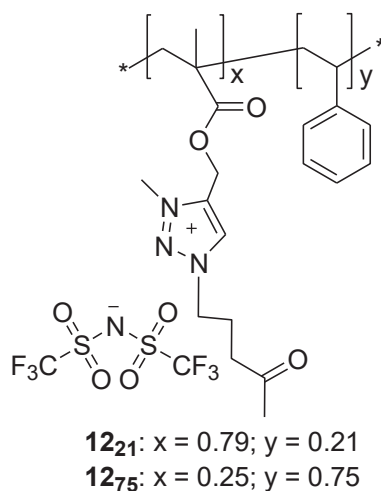
Synthèse de PT-*b*-PS BCP 11₇₅

Une solution de poly(1,2,3-triazole) méthacrylate **7** (1.50 g) et de styrène (9.00 g, 86.4 mmol) dans CH₃Cl (6.6 mL) a été introduite dans une ampoule qui a été dégazée par trois cycles de congélation-pompage-décongélation et scellé sous vide. Après chauffage à 90 ° C pendant 60 h, les substances volatiles ont été évaporées. Le polymère brut a été dissous

Partie expérimentale

dans du chloroforme et la solution a été précipitée dans de l'éther de pétrole. La poudre obtenue a été lavée deux fois dans du cyclohexane (30 ml) sous agitation à 40 ° C pendant 30 minutes et a été séchée sous vide pour donner du PT-*b*-PS BCP **11**₇₅ sous la forme d'une poudre légèrement rosé (2.53 g, 75 mol% of styrene units). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 8.05-7.80 (bm, CH=CN, 1H), 7.09-6.46 (bm, ArH , 5H), 5.08 (bs, COOCH₂, 2H), 4.47 (bt, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 2H), 2.54 (bt, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 2H), 2.26-2.06 (bm, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 5H), 2.06-1.24 (bm, CH₂C(CH₃)COO, CHCH₂Ar, 5H), 1.94-0.45 (bm, CH₂C(CH₃)COO, 3H).

Méthode générale pour la préparation des copolymère à blocs poly(1,2,3-Triazolium)s via une réaction de N-alkylation et une métathèse anionique



Synthèse de la PIL-*b*-PS BCP **12**₂₁.

Une solution de **11**₂₁ (0,16 g, 0,56 mmol de groupes 1,2,3-triazole) et d'iodure de méthyle (0,79 g, 5,64 mmol) dans le chloroforme (4,8 ml) a été chauffé à 45 ° C pendant 85 h. Les substances volatiles ont été évaporées sous vide, l'intermédiaire PIL-*b*-PS contenant de l'iodure brut (0,26 g, 0,61 mmol de groupes 1,2,3-triazole) et du LiTFSI (0,26 g, 0,92 mmol) ont été dissous dans un mélange 1:2. de CH₃CN et CH₃Cl (7 ml) et chauffé à 45 ° C pendant 15 h. Après évaporation des solvants sous pression réduite, le produit brut a été dissous dans le THF et précipité deux fois dans l'eau pour donner, après séchage sous pression réduite, du

Partie expérimentale

PIL-*b*-PS BCP **12**₂₁ sous forme d'une poudre orange (0.41 g, 21 mol% of styrene units). RMN ¹H (300 MHz, acetone- *d*₆): δ 8.82 (bs, CH=CN, 1H), 7.14-6.58 (bm, ArH, 5H), 5.38 (bs, COOCH₂, 2H), 4.71 (bt, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 2H), 4.45 (bs, NCH₃, 3H), 2.69 (bt, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 2H), 2.75-2.18 (bm, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 2H), 2.18-2.12 (bs, CH₃COCH₂CH₂CH₂N, 3H), 2.12-1.45 (bm, CH₂C(CH₃)COO, CHCH₂Ar, 5H), 1.31-0.81 (bm, CH₂C(CH₃)COO, 3H).

Synthèse de la PIL-*b*-PS BCP **12**₇₅.

Une solution de **11**₂₁ (1.00 g, 1.77 mmol de groupes 1,2,3-triazole) et d'iodure de méthyle (2.51 g, 17.7 mmol) dans le chloroforme (30 ml) a été chauffé à 45 ° C pendant 85 h. Les substances volatiles ont été évaporées sous vide, l'intermédiaire PIL-*b*-PS contenant de l'iodure brut (0.55 g, 1.41 mmol of 1,2,3-triazole groups) et du LiTFSI (0.61 g, 2.12 mmol) ont été dissous dans un mélange 1:2. de CH₃CN et CH₃Cl (30 ml) et chauffé à 45 ° C pendant 15 h. Après évaporation des solvants sous pression réduite, le produit brut a été dissous dans le THF et précipité deux fois dans l'eau pour donner, après séchage sous pression réduite, du PIL-*b*-PS BCP **12**₂₁ sous forme d'une poudre orange (1.19 g, 75 mol% of styrene units). RMN ¹H (300 MHz, acetone-*d*₆): δ 8.84 (bs, CH=CN, 1H), 6.89-6.67 (bm, ArH, 5H), 5.41 (bs, COOCH₂, 2H), 4.75 (bt, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 2H), 4.48 (bs, NCH₃, 3H), 2.73 (bt, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 2H), 2.78-2.18 (bm, NCH₂CH₂CH₂COCH₃, 2H), 2.18-2.12 (bs, CH₃COCH₂CH₂CH₂N, 3H), 2.12-1.45 (bm, CH₂C(CH₃)COO, CHCH₂Ar, 5H), 1.31-0.81 (bm, CH₂C(CH₃)COO, 3H).

Partie expérimentale

Références bibliographiques

1. Perrier, S., Takolpuckdee, P., Westwood, J., Lewis, D. M. *Macromolecules*, 2004, **37**, 2709–2717.
2. Harrisson, S., Wooley, K. L. *Chem. Commun.*, 2005, **0**, 3259–3261.