

Aix-Marseille Université
École Doctorale des Sciences Chimiques de Marseille

THÈSE

Date de soutenance prévue le 23 Mars 2012

David Glé

Ingénieur ENSC MONTPELLIER

pour obtenir le grade de
Docteur Aix-Marseille Université, Mention Sciences

**Synthèse de Copolymères à Architectures Complexes à base de
POE utilisés en tant qu'Électrolytes Polymères Solides pour une
application dans les Batteries Lithium-Métal-Polymère**

Directeur de thèse : Dr. Didier Gigmes

Devant un jury composé de :

Pr. E. Drockenmuller	Rapporteur	Université Lyon 1
Dr. J.-F. Lutz	Rapporteur	Université Strasbourg
Dr. F.-X. Perrin	Examineur	Université Sud Toulon-Var
Dr. D. Gigmes	Directeur de thèse	Université Aix-Marseille
Pr. D. Bertin	Examineur	Université Aix-Marseille
Dr. T. Phan	Examineur	Université Aix-Marseille
Dr. R. Bouchet	Examineur	Université Aix-Marseille
Dr. P. Gérard	Invité	Arkema

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
1 Etude bibliographique	7
1.1 Les batteries électriques ^{1,2}	8
1.1.1 Les générateurs électrochimiques secondaires.	8
1.1.2 Les technologies batteries existantes	10
1.1.3 La technologie Lithium-Métal-Polymère	14
1.1.4 Bilan sur les batteries électriques.	18
1.2 Les électrolytes polymères solides	19
1.2.1 La conduction ionique dans le POE	19
1.2.2 Les SPE existants	25
1.2.3 Bilan sur les SPE	32
1.3 Les copolymères à blocs à base de POE.	32
1.3.1 Etat de l'art ⁶⁰	32
1.3.2 La Polymérisation Radicalaire Contrôlée.	38
1.3.3 Les voies de synthèse des copolymères à blocs ¹⁰⁹	44
1.3.4 Bilan sur les copolymères à blocs à base de POE	46
1.4 Conclusion	46
2 Synthèse de copolymères à blocs à base de POE linéaire	49
2.1 Introduction	50
2.2 Synthèse des copolymères à blocs à base de POE linéaire	51
2.2.1 Synthèse des précurseurs de copolymères à blocs	52
2.2.2 Synthèse des copolymères à blocs	55

2.3	Caractérisation approfondie des blocs des copolymères	57
2.3.1	Caractérisation par RMN DOSY	57
2.3.2	Caractérisation par LCCC.	61
2.3.3	Caractérisation GPEC	70
2.4	Conclusion	75
3	Synthèse des copolymères à blocs à base de POE greffé	77
3.1	Introduction	78
3.2	Synthèse de la DIAMINS par IRA	80
3.3	Polymérisation du styrène par NMP	82
3.4	Synthèse du bloc de conduction ionique à base de P(MAPEG)	90
3.4.1	Homopolymérisation des méthacrylates par NMP	90
3.4.2	Copolymérisation des méthacrylates	92
3.4.3	Copolymérisation du MAPEG avec l'acrylate de butyle et le styrène	99
3.5	Rapports de réactivité ¹⁷⁷	102
3.5.1	Modèle de cinétique	103
3.5.2	Détermination des rapports réactivité	105
3.6	Synthèse des copolymères à blocs	113
3.6.1	Synthèse des PS- <i>b</i> -BC	113
3.6.2	Synthèse des BC- <i>b</i> -PS	114
3.6.3	Etude théorique du caractère vivant de la copolymérisation du MAPEG et du styrène	115
3.7	Conclusion	118
4	Evaluation des performances des copolymères en tant électrolytes	119
4.1	Introduction	120
4.2	Caractérisation des électrolytes par RMN solide.	123
4.2.1	Dynamique des chaînes de polymères et des ions lithium	123
4.2.2	Ségrégation de phase	129
4.2.3	Bilan de la caractérisation des SPE par RMN du solide	130
4.3	Diminution de la cristallinité	131
4.3.1	Effet de l'architecture	132

4.3.2	Effet de l'addition du sel	133
4.3.3	Effet de la ségrégation de phase	134
4.3.4	Mesure sur les SPE	136
4.3.5	Bilan sur la diminution de la cristallinité.	138
4.4	Conductivité ionique	138
4.4.1	Principe de la mesure	139
4.4.2	Conductivité des électrolytes à base de POE linéaire.	143
4.4.3	Conductivité des électrolytes à base de POE sous forme de peigne.	144
4.4.4	Bilan sur la conductivité ionique	147
4.5	Résistance mécanique	148
4.5.1	Electrolyte à base de POE linéaire	149
4.5.2	Electrolytes à base de POE greffé	150
4.5.3	Bilan sur la résistance mécanique	151
4.6	Conclusion	152
 Conclusion générale		 153
 5 Partie Expérimentale		 159
5.1	Appareillages et mesures physicochimiques.	161
5.1.1	Résonance Magnétique Nucléaire Liquide (RMNL)	161
5.1.2	RMN de diffusion (RMN DOSY).	161
5.1.3	Résonance Magnétique Nucléaire Solide (RMNS)	162
5.1.4	Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	162
5.1.5	Spectroscopie de masse après ionisation électronébuliseur (ESI-MS)	163
5.1.6	Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)	163
5.1.7	Chromatographie Liquide aux conditions critiques (LCCC)	165
5.1.8	Gradient Polymer Elution Chromatography (GPEC)	165
5.1.9	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	166
5.1.10	Spectroscopie d'impédance électrique (SIE)	166
5.1.11	Analyse mécanique dynamique (DMA)	167
5.2	Réactifs	167

5.3	Synthèse organique	167
5.3.1	Synthèse des acrylates de POE	167
5.3.2	Synthèse des POE-SG1.	169
5.3.3	Synthèse de la DIAMINS	171
5.4	Polymérisation	173
5.4.1	Protocole général	173
5.4.2	Purification du polymère	174
5.5	Polymérisation du styrène.	175
5.5.1	NMP du styrène à partir du POE-SG1	175
5.5.2	NMP du styrène à partir de la MAMASG1.	178
5.5.3	NMP du styrène à partir de la DIAMINS	179
5.5.4	NMP du styrène à partir de la MONOAMINS et de la DIPHENYLAMINS.	180
5.5.5	NMP du styrène à partir du BC-SG1	181
5.6	Polymérisation du MAPEG	182
5.6.1	NMP du MAPEG avec l'acrylate de butyle.	182
5.6.2	NMP du MAPEG avec le styrène	185
5.6.3	NMP du MAPEG et du styrène à partir d'un PS-SG1	188
5.7	Etude théorique du caractère vivant de la NMP du MAPEG et du styrène.	191

Liste des abréviations

BC	: Bloc Conducteur
BDA	: Butanediol diacrylate
CES	: Chromatographie d'Exclusion Stérique
DIAMINS	: Acide-2,2,15,15-tétraméthyl-4,11-[<i>N-tert</i> butyl- <i>N</i> -(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]-5,3-dioxa-6,12-dioxa-hexadec-1,16-dicarboxylique
DMA	: Analyse Mécanique Dynamique (<i>Dynamical Mechanical Analysis</i>)
DSC	: Calorimétrie Différentielle à Balayage (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
ESI-MS	: Spectroscopie de Masse-Ionisation par Electronébuliseur (<i>ElectroSpray Ionization - Mass Spectroscopy</i>)
E	: Module d'Young (en Pa)
GPEC	: Chromatographie d'Élution de Polymères par Gradient de solvants (<i>Gradient Polymer Elution Chromatography</i>)
IRA	: Addition 1,2 radicalaire (<i>Intermolecular Radical Addition</i>)
LCCC	: Chromatographie Liquide aux Conditions Critiques (<i>Liquid Chromatography at Critical Conditions</i>)
LMP	: Lithium-Métal-Polymère
MAMASG1	: Acide 2-méthyl-2-[<i>N-tert</i> -butyl- <i>N</i> -[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl) aminoxy]-propanoïque
MAPEG	: Méthacrylate de poly(éthylène glycol)
MAM	: Méthacrylate de méthyle
NMP	: Polymérisation Contrôlée par les Nitroxydes (<i>Nitroxide Mediated Polymerization</i>)
PMMA	: Poly(méthacrylate de méthyle)
POE	: Poly(oxyde d'éthylène)
PS	: Polystyrène
PRC	: Polymérisation Radicalaire Contrôlée
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
RMN DOSY	: Spectroscopie RMN par Mesure de Diffusion (<i>Diffusion Ordered NMR Spectroscopy</i>)
RPE	: Résonance Paramagnétique Electronique
σ	: Conductivité ionique (en S.cm ⁻¹)
SG1	: Nitroxyde <i>N-tert</i> -butyl- <i>N</i> -[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)]
SIE	: Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
SPE	: Electrolyte Polymère Solide (<i>Solid Polymer Electrolyte</i>)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

THÈME DE RECHERCHE

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre du programme GENESIS, projet européen de 107 millions d'euros, coordonné par Arkema en association avec OSEO. Les objectifs du programme sont focalisés sur le développement de nanomatériaux et de copolymères à architectures contrôlées présentant de hautes performances en termes de résistance mécanique, de conductivité thermique ou électrique, de propriétés optiques ... Six secteurs sont concernés : les composants automobiles, les composites structurés, les encres conductrices, la câblerie, le stockage d'énergie et l'environnement. Mes travaux s'insèrent dans l'axe énergie et consiste en la synthèse de copolymères à architectures complexes à base de Poly(Oxyde d'Éthylène) (POE) utilisés en tant qu'électrolytes polymères solides (SPE *Solid Polymer Electrolyte*) pour une application dans les batteries Lithium-Métal-Polymère (LMP).

Cette partie synthèse du projet batterie Genesis est encadrée par Didier Gignes, Trang Phan et Denis Bertin au sein de l'équipe Chimie Radicalaire Organique et Polymères de Spécialité (CROPS) de l'Institut de Chimie Radicalaire (ICR - UMR 7273) d'Aix Marseille Université (AMU). Au cours de la même période 2009-2012, la partie du projet consacrée à la caractérisation et l'optimisation de copolymères à blocs comme électrolytes de batteries Lithium-Métal a fait l'objet du sujet de thèse de Didier Devaux sous la direction de Renaud Bouchet au sein de l'équipe interfaces entre phases condensées et transport du laboratoire Madirel (UMR 7246).

CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL ET SOCIO-ÉCONOMIQUE

Dans le contexte actuel d'un développement durable, les véhicules électriques apparaissent comme une alternative incontournable pour remplacer les moyens des transports fonctionnant avec des carburants d'origine fossile. En effet, ils sont incontestablement plus respectueux de l'environnement que

les véhicules "classiques" car ils émettent à la fois moins d'émissions polluantes (CO_2 , NO_x ,...) et de nuisances sonores et offrent de surcroît une meilleure recyclabilité. Contrairement aux idées reçues, la consommation d'électricité liée à l'utilisation massive de véhicules électriques n'impliquerait pas nécessairement l'installation de centrales de production électrique supplémentaires. A titre d'exemple, la part de consommation électrique correspondant à deux millions de véhicules électriques (sur 37 millions de véhicules du parc automobile français), parcourant en moyenne 34 km par jour représente seulement 1% de la consommation totale d'électricité française. Par comparaison, l'ensemble des installations vidéo-télé-informatiques françaises représente 12% de cette consommation. D'un point de vue pratique, un véhicule électrique est plus simple d'utilisation qu'un véhicule à moteur thermique (pas d'embrayage, pas de vibration ou de bruit du moteur) et d'un point de vue économique, le coût kilométrique est 5 à 7 fois moins cher que celui d'un véhicule thermique pour une durée de vie 5 fois plus longue.

Au-delà de ces considérations environnementales et économiques, le développement des véhicules électriques revêt un caractère géopolitique qui pourrait permettre aux états d'acquérir une certaine indépendance énergétique vis-à-vis du pétrole. D'autre part, grâce à la prise de conscience des problèmes environnementaux et l'accessibilité de plus en plus grande aux véhicules contribuent à une évolution comportementale sur les moyens de déplacement. En effet, de nombreux sociologues constatent qu'une transition est en train de s'opérer entre l'ère de la possession d'un véhicule et celle du concept d'utilisation d'un service de mobilité. Ce phénomène est en plein essor avec notamment la mise en place dans certaines agglomérations de véhicules en libre-service ou de plateformes de livraison avec des fourgonnettes électriques laissant les camions à la périphérie des villes. Ces initiatives présentent également l'avantage de libérer de l'espace en limitant le nombre de véhicules à l'arrêt (un véhicule est immobilisé en moyenne 95% du temps) et de diminuer le coût, actuellement élevé, engendré par la possession d'un véhicule (environ 5000 euros annuellement).

LES BATTERIES POUR LES VÉHICULES ÉLECTRIQUES

L'élément fondamental d'un véhicule électrique est la batterie qui emmagasine et fournit l'énergie nécessaire au fonctionnement du moteur. La plupart des fabricants automobiles utilisent la technologie Lithium-ion qui est considérée comme la batterie de référence pour une utilisation dans un véhicule électrique. Toutefois, comparée à cette technologie Lithium-ion, la batterie LMP présente de meilleures performances en termes d'autonomie, de vitesse de charge mais surtout de densité d'énergie. Ainsi ces

spécifications font de la batterie LMP une candidate de choix pour une utilisation dans un véhicule. Cependant l'inconvénient majeur de cette méthodologie est lié au phénomène de croissance dendritique qui se produit à la suite de cycles charge/décharge. Typiquement, lors de la recharge de la batterie, les ions lithium se déposent parfois de manière irrégulière à la surface de l'électrode métallique de Lithium. Dans ces conditions, il se crée au sein de l'électrolyte un amas de lithium qui prend une forme arborescente appelée dendrite. Ces dendrites peuvent atteindre des tailles suffisantes pour traverser l'ensemble de l'électrolyte et créer un court-circuit en mettant en contact électrique les deux électrodes. Ce phénomène est particulièrement problématique car ses conséquences induisent dans le meilleur des cas une perte des performances de la batterie et dans le pire une explosion de la batterie, le déclenchement d'un incendie ou encore l'émanation de fumées toxiques ... Afin d'empêcher la dendrite de traverser l'ensemble de l'électrolyte, de nombreux efforts sont consacrés au développement d'électrolytes solides permettant à la fois d'assurer le rôle de conduction ionique et le rôle de barrière physique à la croissance dendritique.

La mise au point d'un tel matériau représente un véritable défi scientifique qui stimule la recherche des secteurs académique et industriel depuis plus de vingt ans. C'est précisément dans ce contexte que s'inscrit mon sujet de recherche dont l'objectif principal était de concevoir, préparer et caractériser des polymères de spécialité permettant de remplir les fonctions d'électrolytes polymères solides adaptés à l'utilisation d'une batterie LMP.

STRATÉGIE DE RECHERCHE

Plus particulièrement, notre stratégie de recherche a été guidée de manière à répondre au cahier des charges suivant, élaboré par Arkema et Batscap en collaboration avec notre équipe :

1. les électrolytes doivent être composés de polymères ou de copolymères et de sels de lithium,
2. la conductivité ionique doit être supérieure à $2.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 40°C ,
3. le module d'Young doit être supérieur à 30 MPa,
4. et la méthode de synthèse doit être extrapolable à l'échelle industrielle par Arkema.

Malgré de nombreux travaux publiés dans ce domaine, aucun ne mentionne un homopolymère permettant de combiner toutes ces propriétés. Toutefois, inspirés par certaines données prometteuses de la littérature, nous avons choisi de combiner l'ensemble de ces propriétés au sein d'un même matériau via l'utilisation de copolymères à blocs. L'approche "copolymères à blocs" a été retenue

car elle permet de combiner efficacement les propriétés de plusieurs matériaux même s'ils ne sont pas miscibles entre eux. L'idée directrice étant d'associer de manière covalente un bloc de polymère assurant la conduction ionique et un bloc permettant d'apporter la résistance mécanique suffisante pour bloquer la progression des dendrites.

D'après l'étude bibliographique, le polymère de choix permettant d'assurer une conductivité ionique est le poly(oxyde d'éthylène) POE (**figure 1**). En effet, ce polymère peut complexer les ions et assurer leur conduction grâce à la présence d'atomes d'oxygène et la grande mobilité de la chaîne de polymère respectivement.

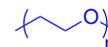


Figure 1 – POE.

Pour apporter la résistance mécanique et donc le renfort de l'électrolyte, il est nécessaire d'utiliser un polymère dont la température de transition vitreuse T_g , est plus élevée que le domaine de températures d'utilisation de la batterie. Avec une T_g d'environ 100°C, ses propriétés mécaniques et son faible coût de revient, nous avons sélectionné pour nos travaux le polystyrène (PS) (**figure 2**).

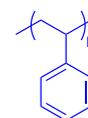


Figure 2 – PS.

DESCRIPTION DES CHAPITRES

Plus particulièrement, ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres dont le contenu est résumé ci-après :

– Chapitre 1 : étude bibliographique

Le chapitre étude bibliographique décrit les différentes technologies de batteries électriques déjà existantes. Une attention plus particulière est portée sur la batterie Lithium Métal Polymère (LMP) et les Électrolytes Polymères Solides (SPE *Solid Polymer Electrolyte*) adaptés à cette technologie. Parmi les différentes approches, il apparaît que les SPE à base de Poly(Oxyde d'Éthylène) (POE) représentent la solution la plus prometteuse pour répondre au cahier des charges imposé par la technologie LMP.

– Chapitre 2 : synthèse de copolymères à blocs à base de POE linéaire

Ce chapitre décrit la synthèse de copolymères diblocs POE-*b*-PS et triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS obtenus par polymérisation du styrène par NMP à partir de macroamorceurs de POE correspondants. Une caractérisation précise de la composition et des propriétés des matériaux préparés a été réalisée par différentes techniques : la résonance magnétique nucléaire à mesure de diffusion (RMN DOSY *Diffusion Ordered Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*), la chromatogra-

phie liquide aux conditions critiques (*LCCC Liquid Chromatography at Criticals Conditions*), et la chromatographie d'éluion de polymères par gradient de solvants (*GPEC Gradient Polymer Elution Chromatography*).

– Chapitre 3 : synthèse de copolymères à blocs à base de POE greffé

Ce chapitre décrit la stratégie de synthèse des copolymères à blocs par addition séquentielle de monomères. La première partie est consacrée à la synthèse d'alcoxyamines utilisées pour préparer les copolymères à blocs envisagés. L'étude de la synthèse de chaque bloc est détaillée avec d'une part, l'homopolymérisation du styrène et avec la copolymérisation du méthacrylate de poly(éthylène glycol) (MAPEG) en présence d'un comonomère d'autre part. Après la description de modèles théoriques permettant l'analyse des caractères vivant et contrôlé de la polymérisation, la synthèse des différents copolymères à blocs à base de P(MAPEG) et PS est détaillée.

– Chapitre 4 : évaluation des performances des copolymères en tant qu'électrolytes

Ce chapitre est consacré à l'évaluation des performances des matériaux que nous avons synthétisés en vue de leur utilisation en tant qu'électrolytes. Afin de répondre au cahier des charges d'une application en batterie LMP, deux grandeurs ont été particulièrement étudiées : la conductivité ionique σ et le module d'Young E caractéristique de la résistance mécanique. Pour utiliser ces électrolytes à 40°C sans diminution de la conductivité, il faut fortement diminuer voire éliminer la cristallisation des chaînes de POE. Ainsi, une étude par calorimétrie différentielle à balayage (*DSC Differential Scanning Calorimetry*) nous a permis de quantifier le pourcentage de phase cristalline dans les échantillons. Enfin nous avons réalisé une étude des électrolytes par RMN du solide pour corrélérer la dynamique des chaînes de polymères au mouvement des ions lithium, et donc, par extension, la conductivité ionique de l'électrolyte avec la nature des copolymères.

CHAPITRE 1

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le chapitre étude bibliographique décrit les différentes technologies de batteries électriques déjà existantes. Une attention plus particulière est portée sur la batterie Lithium Métal Polymère (LMP) et les Électrolytes Polymères Solides (SPE *Solid Polymer Electrolyte*) adaptés à cette technologie. Parmi les différentes approches, il apparaît que les SPE à base de Poly(Oxyde d'Éthylène) (POE) représentent la solution la plus prometteuse pour répondre au cahier des charges imposé par la technologie LMP.

Sommaire

1.1 Les batteries électriques^{1,2}	8
1.1.1 Les générateurs électrochimiques secondaires	8
1.1.2 Les technologies batteries existantes	10
1.1.3 La technologie Lithium-Métal-Polymère	14
1.1.4 Bilan sur les batteries électriques	18
1.2 Les électrolytes polymères solides	19
1.2.1 La conduction ionique dans le POE	19
1.2.2 Les SPE existants	25
1.2.3 Bilan sur les SPE	32
1.3 Les copolymères à blocs à base de POE	32
1.3.1 Etat de l'art ⁶⁰	32
1.3.2 La Polymérisation Radicalaire Contrôlée	38
1.3.3 Les voies de synthèse des copolymères à blocs ¹⁰⁹	44
1.3.4 Bilan sur les copolymères à blocs à base de POE	46
1.4 Conclusion	46

1.1 LES BATTERIES ÉLECTRIQUES^{1,2}

1.1.1 LES GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES SECONDAIRES

Une batterie, appelée également générateur électrochimique secondaire ou accumulateur, est un ensemble de cellules électrochimiques connectées en série ou en parallèle produisant une tension et une capacité. Chaque cellule est constituée de deux électrodes, l'une positive, l'autre négative, séparées par un matériau conduisant les ions appelé électrolyte (**figure 1.1**). La batterie permet de transformer les réactions électrochimiques, se produisant aux électrodes, en énergie électrique de manière à alimenter un dispositif extérieur. Typiquement, la différence de potentiel créée entre les électrodes lors de la décharge engendre des réactions spontanées d'oxydation à l'électrode négative (anode) et de réduction

[1] M. Armand and J.M. Tarascon. Building better batteries. *Nature*, 451, 652–657, 2008.

[2] J.M. Tarascon and M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414, 359–367, 2001.

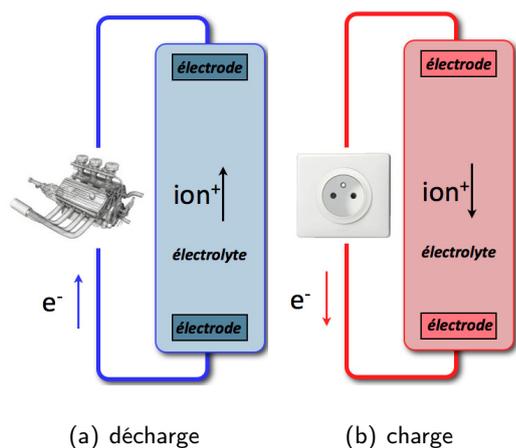


Figure 1.1 – Représentation schématique d'une cellule électrochimique (a) en décharge et (b) en charge.

à l'électrode positive (cathode). Des électrons sont alors fournis au circuit extérieur de la batterie tandis que des ions migrent à travers l'électrolyte pour maintenir l'équilibre des charges. De plus, ces réactions sont réversibles. En effet, lors de la recharge, l'application d'une tension plus importante que la différence de potentiel entre les électrodes permet de forcer les réactions inverses de réduction à l'anode et d'oxydation à la cathode. D'une manière générale, une batterie est caractérisée par la quantité d'énergie qu'elle contient. Cette quantité d'énergie est donnée :

- soit par la densité d'énergie massique exprimée en W.h.kg^{-1} ,
- soit par la densité d'énergie volumique exprimée en W.h.L^{-1} .

Les deux grandeurs qui régissent cette densité d'énergie sont :

- la tension (exprimée en V) mesurée par la différence de potentiel à l'équilibre entre les deux électrodes,
- la capacité (exprimée en A.h.kg^{-1}) représentant la quantité de charge obtenue lors de la décharge à courant constant de l'accumulateur, rapportée à la masse de la matière active.

Ces deux paramètres dépendent eux-mêmes des couples électrochimiques utilisés. Idéalement, le même ion doit être utilisé pour toutes les réactions d'oxydoréduction, de plus, la différence de potentiel chimique entre les électrodes doit être la plus grande possible et la masse de réactifs par électron échangée la plus basse possible. Depuis un peu plus d'un siècle, des centaines de couples électrochimiques ont été étudiés³ mais, comparativement aux autres domaines de l'électronique, les progrès concernant les batteries sont plus lents. Par exemple, aujourd'hui, l'énergie stockée dans les batteries n'est que cinq fois supérieure à celle stockée dans les premières générations de batteries. Ce constat s'explique par la complexité du cahier des charges à respecter pour élaborer une batterie performante. En effet, il est nécessaire de développer conjointement les meilleurs électrodes et électrolytes tout en maîtrisant les phénomènes d'interfaces électrode/électrolyte.

[3] D. Linden and T.B. Reddy. Lithium batteries. *Handbook of Batteries*, 2002.

1.1.2 LES TECHNOLOGIES BATTERIES EXISTANTES

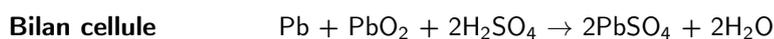
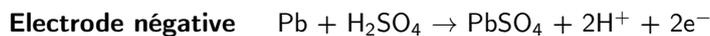
LA BATTERIE ACIDE-PLOMB

La première batterie, connue sous le nom de technologie Acide-Plomb, a été inventée par Planté en 1859. Initialement, la première version de cet accumulateur était constituée de deux feuilles de plomb séparées par un tissu et plongées dans un bocal en verre contenant une solution d'acide sulfurique utilisée comme électrolyte. Les améliorations apportées par Faure une quarantaine d'années plus tard ont permis d'utiliser cette batterie dans une voiture électrique. Baptisée la "Jamais Contente" (figure 1.2), cette voiture pouvait atteindre la vitesse de 100 km.h^{-1} .



Figure 1.2 – Photographie de la "Jamais Contente".

Depuis, de nombreuses améliorations ont été apportées au niveau de la sécurité et des performances et aujourd'hui, cette technologie est connue sous le nom de batterie Acide-Plomb à régulation de soupape (VRLA *Valve-Regulated Lead-Acid*)⁴. Pour la technologie de la batterie Acide-Plomb, les réactions d'oxydoréduction mises en jeu lors de la décharge sont les suivantes :

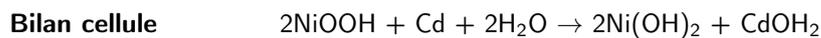
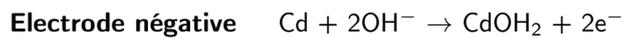
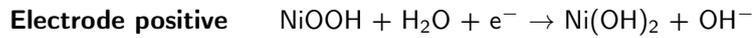


Ce type de batteries produit une tension de 2,1 V et possède une densité d'énergie spécifique moyenne de 35 W.h.kg^{-1} qui correspond à la valeur la plus faible des batteries commerciales. En conséquence, elle n'est pas utilisée pour les appareils portables car elle ne permet pas une miniaturisation efficace du dispositif. Néanmoins, elle est largement utilisée dans les véhicules pour assurer le démarrage ou dans les systèmes de secours (onduleurs). En effet, elle permet de délivrer un courant de grande intensité et son coût de fabrication est faible. Cependant, la toxicité du plomb reste l'inconvénient majeur de cette technologie.

[4] D. Berndt. VRLA batteries, advances and limitations. *Journal of Power Sources*, 154, 509–517, 2006.

LA BATTERIE NICKEL-CADMIUM

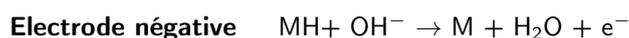
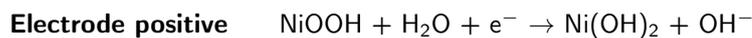
En 1899, Jungner mit au point une technologie de batterie connue sous le nom de Nickel-Cadmium en utilisant l'oxyhydroxyde de nickel et du cadmium comme électrodes. Pour ce système les réactions d'oxydoréduction impliquées lors de la décharge sont les suivantes :



Cette batterie fournit 1,2 V de tension et possède une densité d'énergie spécifique d'environ 60 W.h.kg⁻¹. Grâce à sa durée de vie importante et à son large domaine de températures d'utilisation entre -30 et 60°C, cette technologie a été très utilisée dans les années 90 dans les dispositifs portables (80% du marché) et semblait être une solution très prometteuse pour le développement des véhicules hybrides ou électriques⁵. Malheureusement, la toxicité du cadmium a limité son essor et a conduit au développement de nouvelles alternatives. A l'heure actuelle, il faut savoir que ces batteries Nickel-Cadmium sont interdites en Europe à l'exception des systèmes d'urgence ou équipements médicaux.

LA BATTERIE NICKEL-MÉTAL-HYDRURE

Les premières batteries Nickel-Métal-Hydrure (NiMH) sont apparues dans les années 70. Elles présentent des propriétés proches de celles des batteries Ni-Cd avec une densité d'énergie plus grande (80 W.h.kg⁻¹). Le cadmium, toxique, a été remplacé par un matériau à base d'hydrures métalliques permettant le stockage de l'hydrogène par insertion. Lors de la décharge les réactions spontanées intervenant dans le processus sont les suivantes :



[5] F. Putois. Market for Nickel-Cadmium batteries. *Journal of Power Sources*, 57, 67–70, 1995.

La bonne cyclabilité de cette batterie combinée à un courant de charge et de décharge élevés, présentent un réel intérêt pour son utilisation dans les véhicules électriques^{6,7}. Cette technologie a notamment été utilisée pour la commercialisation de véhicules hybrides comme la Toyota Prius ou encore la Honda Civic IMA (figure 1.3).



(a) Toyota Prius

(b) Honda Civic IMA

Figure 1.3 – Photographies (a) de la Toyota Prius et (b) de la Honda Civic IMA.

LA BATTERIE LITHIUM-ION

Le lithium est particulièrement intéressant pour une utilisation dans les batteries. En effet, d'une part, il est le plus électropositif des métaux avec une valeur de $-3,04$ V et d'autre part le plus léger avec une densité de $0,53$ g.cm⁻³. Il permet donc d'obtenir une densité d'énergie (massique ou volumique) très importante (figure 1.4). Ce critère est fondamental pour une question de taille dans l'élaboration d'un dispositif portable ou pour des raisons de poids pour la construction d'un véhicule électrique.

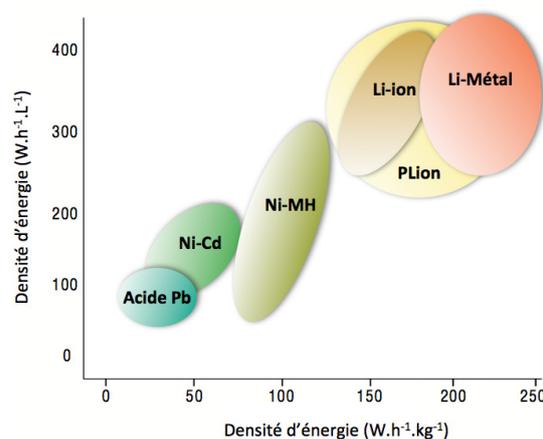


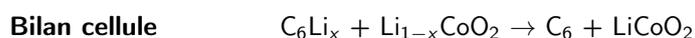
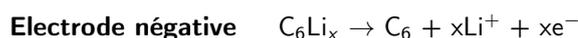
Figure 1.4 – Représentation schématique des densités d'énergie massique et volumique des batteries pour les principales technologies.²

Le lithium a d'abord été utilisé dans les années 70 pour fabriquer des générateurs électrochimiques primaires utilisés dans les montres ou les ordinateurs. Par la suite, la société Sony a commercialisé la première batterie Lithium-ion qui a significativement contribué à l'essor de l'électronique portable :

[6] P. Bauerlein, C. Antonius, J. Löffler, and J. Kumpers. Progress in high-power Nickel-Metal Hydride batteries. *Journal of Power Sources*, 76, 547–554, 2008.

[7] AK Shukla, S. Venugopalan, and B. Hariprakash. Nickel-based rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 100, 125–148, 2001.

téléphone, ordinateurs ... D'un point de vue technique, cette batterie fournit une tension de 3,6 V pour une densité d'énergie de 150 W.h.kg^{-1} . Typiquement, les électrodes sont constituées de matériaux permettant l'insertion des ions lithium^{8,9}. Le graphite est généralement utilisé pour l'électrode négative et des oxydes de cobalt pour l'électrode positive. Les réactions électrochimiques lors de la décharge sont les suivantes :



(a) Renault ZE



(b) Peugeot iON

Figure 1.5 – Photographies (a) de la Renault ZE et (b) de la Peugeot iON.

Plus récemment, un nouveau cap a été franchi par les chercheurs de la société Bellcore en combinant les électrolytes polymères à base de POE à la technologie Li-ion¹⁰. Ces batteries connues sous le nom PLion pour Li-ion plastique (*Plastic-Lithium-ion*) ont permis de diversifier considérablement la forme des batteries en exploitant la flexibilité des polymères. Les batteries Li-ion sont largement utilisées dans le do-

main des véhicules. Par exemple, des constructeurs automobiles comme Renault ou Peugeot ont orienté leur stratégie sur cette technologie pour développer leur gamme de véhicules tout électrique (**figure 1.5**). Néanmoins, il existe une autre technologie, la batterie Lithium-Métal, possédant une densité d'énergie théorique plus importante, qui permettrait de gagner en performances en terme d'énergie stockée et donc en termes d'autonomie et de puissance de la batterie.

[8] DW Murphy, FJ Di Salvo, JN Carides, and JV Waszczak. Topochemical reactions of Rutile related structures with Lithium. *Materials Research Bulletin*, 13, 1395–1402, 1978.

[9] M. Lazzari and B. Scrosati. A cyclable Lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 127, 773, 1980.

[10] J.M. Tarascon, AS Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, and PC Warren. Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, 86, 49–54, 1996.

1.1.3 LA TECHNOLOGIE LITHIUM-MÉTAL-POLYMÈRE

LA BATTERIE LITHIUM-MÉTAL

Historiquement, la technologie Li-ion décrite précédemment est dérivée de la technologie Lithium-Métal. Dans le cas du Lithium-Métal, la batterie est constituée d'une électrode en lithium métallique, d'une électrode en CoO_2 , permettant l'insertion des ions lithium et d'un sel de lithium dissout dans un solvant comme électrolyte¹¹. Les réactions mises en jeu sont alors les suivantes :



Ainsi la principale différence entre une batterie Li-ion et Li-Métal réside dans la manière de "stocker" les ions lithium dans les électrodes (**figure 1.6**).

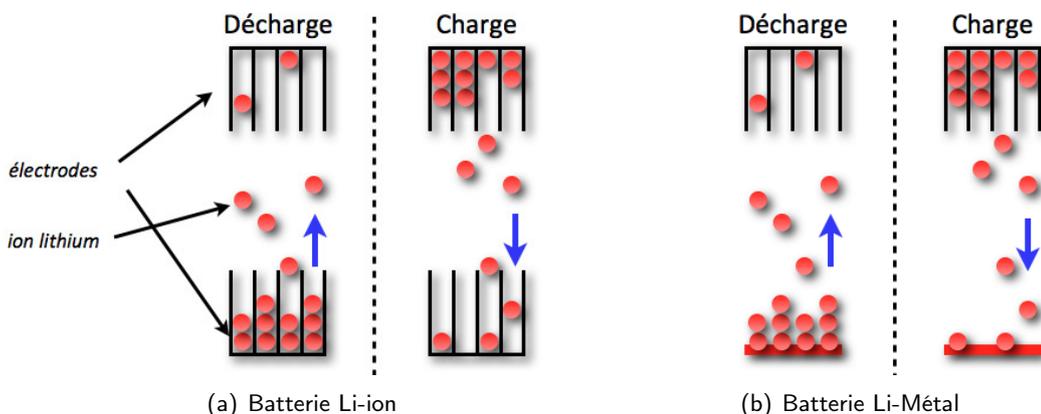


Figure 1.6 – Représentation schématique de la décharge et de la charge pour les batteries (a) Li-ion et (b) Li-Métal.

La densité d'énergie de la batterie Lithium-Métal peut atteindre 200 W.h.kg^{-1} pour une tension $3,6 \text{ V}$. Malheureusement, après un certain nombre de cycles charge/décharge, un phénomène de croissance dendritique du lithium conduisant à la destruction de la batterie peut se produire. Typiquement, ce phénomène correspond à un dépôt irrégulier à la surface de l'électrode métallique. Plus particulièrement, lors de la recharge, les ions lithium prennent une structure ramifiée ou arborescente, d'où la dénomination de dendrites (**figure 1.7**).

[11] M.S. Whittingham. Chalcogenide battery, February 22 1977. US Patent 4.009.052.

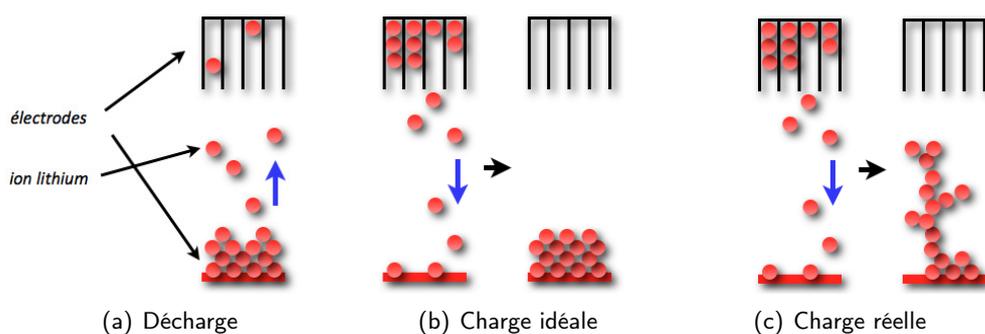


Figure 1.7 – Représentation schématique de (a) la décharge et des charges (b) idéale et (c) réelle pour la batterie Li-Métal.

La dendrite en croissance sur la **figure 1.8 (a)** mesure environ $20 \mu\text{m}$ de longueur. Sachant que l'espace entre les deux électrodes est d'environ $100 \mu\text{m}$, il est donc possible pour la dendrite de traverser tout l'électrolyte créant alors un court-circuit suivie d'une explosion de la batterie (**figure 1.8 (b)**). Ce phénomène qui pose des problèmes évidents de sécurité représente à l'heure actuelle le principal inconvénient de cette technologie.

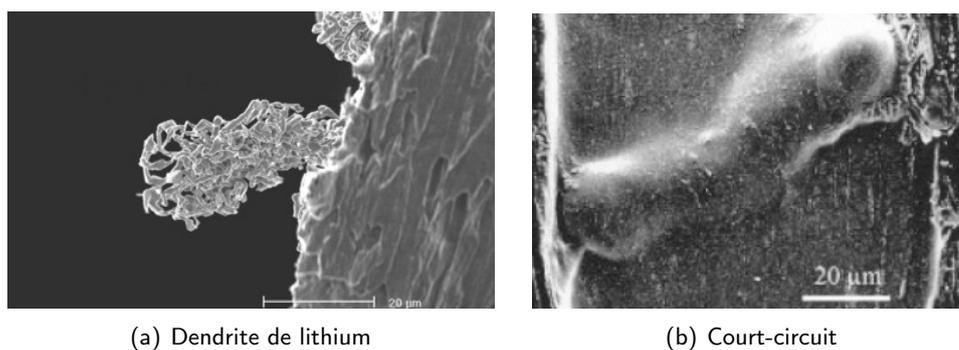


Figure 1.8 – Images (a) d'une dendrite de lithium à la surface d'une électrode et (b) d'un électrolyte brûlé par un court-circuit provoqué par une dendrite.¹²

Aussi de nombreuses équipes tentent de trouver une solution à ce problème. Généralement, les efforts se concentrent sur le développement d'électrolytes jouant le rôle de barrière physique à la croissance des dendrites. En effet, il est probablement très difficile d'empêcher le dépôt des ions lithium sous forme de dendrites car ce phénomène est intrinsèque à l'utilisation d'une électrode métallique. Les électrolytes envisagés pour cette technologie doivent donc posséder une tenue mécanique plus importante que celle des électrolytes utilisés dans les batteries constituées de deux électrodes en matériaux d'intercalation comme dans le cas des batteries Li-ion.

[12] M. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, and J.M. Tarascon. Live scanning electron microscope observations of dendritic growth in Lithium/polymer cells. *Electrochemical Solid-State Letters*, 5, 286–289, 2002.

CROISSANCE DENDRITIQUE

Depuis le début des années 80 beaucoup d'efforts ont été entrepris pour comprendre et rationaliser le mécanisme de croissance dendritique. Chazalviel a développé un modèle permettant d'expliquer la croissance dendritique dans le cas de fortes densités de courant¹³. Lors d'une polarisation, la concentration ionique à l'anode (respectivement à la cathode) augmente (respectivement diminue) sous l'effet du gradient de concentration et du champ électrique. A faible densité de courant, la diffusion des ions dans l'électrolyte stabilise le profil de concentration pour atteindre un régime stationnaire. Par contre à forte

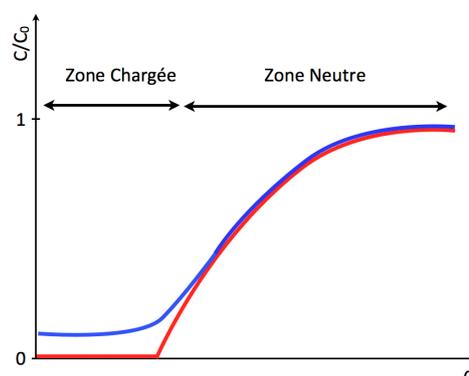


Figure 1.9 – Représentation schématique du profil normalisé des concentrations C anionique (—) et cationique (—) au temps de Sand en fonction de la distance par rapport à la cathode d .¹³

densité de courant, en différenciant concentration cationique et concentration anionique, Chazalviel a montré que cette dernière devient égale à zéro après un certain temps d'utilisation (nommé temps de Sand) alors que la concentration cationique est non nulle (figure 1.9). Une zone chargée positivement est alors créée et induit un champ électrique important. Ce phénomène provoque un dépôt inhomogène et par voie de conséquence la croissance dendritique. Ce modèle a pu être vérifié expérimentalement, notamment par une visualisation au microscope *in situ* de la croissance des dendrites dans différents électrolytes^{14,15}.

Récemment d'autres études ont montré que même pour de faibles densités de courant, des dendrites peuvent également se former^{16,17}. En effet, l'irrégularité de la surface de l'électrode et la faible

-
- [13] J.N. Chazalviel. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits. *Physical review A*, 42, 7355, 1990.
 - [14] V. Fleury, J.N. Chazalviel, and M. Rosso. Theory and experimental evidence of electroconvection around electrochemical deposits. *Physical review letters*, 68, 2492–2495, 1992.
 - [15] V. Fleury, J.N. Chazalviel, and M. Rosso. Coupling of drift, diffusion, and electroconvection, in the vicinity of growing electrodeposits. *Physical Review E*, 48, 1279, 1993.
 - [16] M. Rosso, T. Gobron, C. Brissot, J.N. Chazalviel, and S. Lascaud. Onset of dendritic growth in lithium/polymer cells. *Journal of Power Sources*, 97, 804–806, 2001.
 - [17] A. Teyssot. *Etude de l'interface Lithium Métal/Electrolyte Polymère Fondu et Gélifié*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2005.



Figure 1.10 – Photographie de la Blue Car.

épaisseur de l'électrolyte engendrent des densités de courant locales non uniformes.

Afin d'empêcher les dendrites de traverser l'électrolyte, l'utilisation des électrolytes polymères solides connues sous le nom de technologie Li-SPE a été introduite dans les années 80¹⁸. Toutefois, peu d'industriels ont été séduits par cette stratégie et ont investi dans cette technologie.

Cependant, la batterie Li-Métal présente une des densités d'énergie les plus élevées du marché ce qui est un avantage évident en terme d'autonomie et de puissance du système. Les batteries Lithium-Métal-Polymère font partie des Li-SPE et sont actuellement commercialisées par la société Batscap (groupe Bolloré) pour le développement d'un véhicule électrique connu sous le nom de Blue Car (figure 1.10). Il est à noter que cette voiture équipe le parc automobile du programme AutoLib à Paris.

LA BATTERIE LMP DE BATSCAP

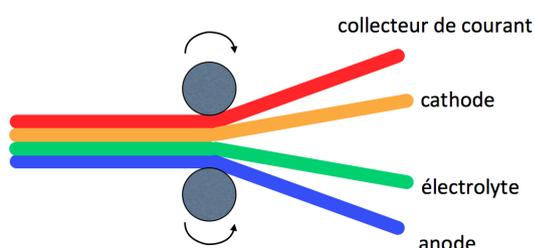


Figure 1.11 – Représentation schématique de la préparation d'une cellule élémentaire.

La cellule électrochimique de la batterie LMP de Batscap est basée sur l'utilisation de quatre composants extrudés (figure 1.11) : le collecteur de courant, la cathode (oxyde de vanadium, carbone et polymère), l'anode (lithium métallique) et l'électrolyte (composés d'un mélange de POE, de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF Poly(vinylidene fluoride) et de sels de lithium).

Cette cellule électrochimique élémentaire est un assemblage de films ultra-minces de quelques dizaines de microns pour quelques centimètres de largeur. Ces films sont empilés, bobinés et compressés pour une épaisseur totale de la cellule d'environ 150 μm . Le module final est constitué de plusieurs

[18] M. Armand, J.M. Chabagno, and M.J. Duclot. *Fast ion transport in solids electrodes and electrolytes*. eds Vashinata, P. Mundy, J-N and Shenoy, G.K., 1979.

cellules dont la géométrie et le volume sont fixés selon les performances désirées de la batterie (figure 1.12). Le nombre d'éléments connectés en parallèle donne la capacité alors que celui en série donne le voltage. Les caractéristiques annoncées par Batscap pour son module de batterie sont les suivantes :

- Energie : $2,8 \text{ kW.h}^{-1}$
- Densité d'énergie : $110 \text{ W.h}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
- Plage de Tension : 24 à 40 V
- Capacité : 90 A.h^{-1}
- Volume : 25 L
- Masse : 25 kg
- Température interne : 90°C
- Température ambiante : -20 à 60°C

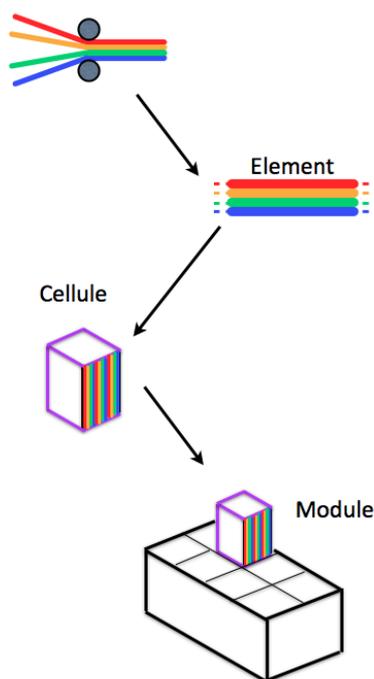


Figure 1.12 – Représentation schématique de la fabrication d'un module LMP de Batscap.

1.1.4 BILAN SUR LES BATTERIES ÉLECTRIQUES

En résumé, pour la construction de véhicules électriques, la technologie LMP présente la meilleure densité d'énergie théorique des différentes technologies de batteries actuelles. Néanmoins, pour des raisons de sécurité, le phénomène de dendrites est l'inconvénient majeur au développement des LMP. Afin de surmonter cet inconvénient, une des stratégies consiste à utiliser un électrolyte polymère solide offrant une barrière physique à la croissance dendritique.

A l'heure actuelle, Batscap propose un système SPE composé d'un mélange de polymères (POE/PVDF) permettant d'obtenir un compromis intéressant en terme de conductivité ionique et de tenue mécanique. Toutefois, ce système nécessite une température d'utilisation élevée d'environ 80°C qui limite les performances des batteries sur le plan de l'autonomie. En effet, une partie de l'énergie est utilisée pour maintenir le système à cette température. C'est précisément dans ce cadre que s'insère les objectifs de la thèse qui consiste à développer des SPE présentant, dans le cas idéal, aucune diminution de performances de la batterie à température ambiante.

1.2 LES ÉLECTROLYTES POLYMÈRES SOLIDES

1.2.1 LA CONDUCTION IONIQUE DANS LE POE

Armand a été le premier à utiliser des électrolytes de type polymères à base de POE¹⁸. Ce polymère a été choisi car il présente plusieurs caractéristiques indispensables pour un électrolyte performant. D'une part, la présence d'atomes d'oxygène permet la complexation des ions lithium participant aux réactions d'oxydoréduction^{19,20}. D'autre part la mobilité particulière des chaînes de POE permet d'assurer le transport des ions d'une chaîne à l'autre permettant ainsi la conduction ionique dans le solide. D'une manière générale, la conduction ionique du lithium dans le POE est régie par plusieurs paramètres importants dont la température, la masse molaire, la tortuosité ou encore le dopage en sel. Chacun de ces paramètres est détaillé dans la suite du document.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

La température joue un rôle particulièrement important sur la conductivité ionique. Cette dépendance, mise en équation par Vogel²¹, Tammann²² et Fulcher²³ est connue sous le nom de loi VTF. Elle donne l'évolution de la conductivité σ en fonction de la température T (**relation 1.1**) :

$$\sigma(T) = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right) \quad (1.1)$$

où A est un facteur préexponentiel exprimé en $\text{S.cm}^{-1}.\text{K}^{1/2}$, B un facteur exprimé en K et T_0 la température critique exprimée en K.

[18] M. Armand, J.M. Chabagno, and M.J. Duclot. *Fast ion transport in solids electrodes and electrolytes*. eds Vashinata, P. Mundy, J-N and Shenoy, G.K., 1979.

[19] D.E Fenton, J.M. Parker, and P.V. Wright. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 14, 589, 1973.

[20] P.V. Wright. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide). *British Polymer Journal*, 7, 319–327, 1975.

[21] H. Vogel. *Phys. Z.*, 22, 645, 1921.

[22] G. Tammann and W. Hesse. Die Abhängigkeit der Viscositat von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156, 245–257, 1926.

[23] G.S Fulcher. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8, 339–355, 1925.

Afin de modéliser la conductivité ionique dans un solide, Souquet a proposé un mécanisme basé sur les volumes libres et une température critique T_0 ²⁴ (**figure 1.13**). Dans ce modèle, un ion solvaté par un polymère peut bouger librement autour de sa position d'équilibre dans un volume V . En augmentant la température, ce volume augmente pour atteindre un volume critique V_0 obtenu à T_0 et à partir duquel le volume en excès $V_f = V - V_0$ est considéré comme libre.

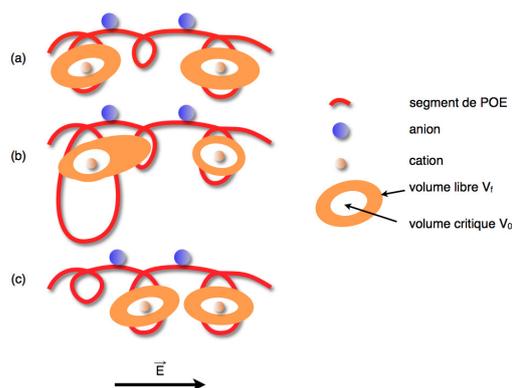


Figure 1.13 – Représentation schématique du mécanisme du volume libre pour la conduction ionique dans les solides.²⁴

Ce volume libre est alors redistribuable sans variation enthalpique à l'ensemble des ions solvatés (**passage de (a) à (b) sur la figure 1.13**). Si un ion a suffisamment de volume libre, il peut alors passer, de cette manière, à l'atome d'oxygène voisin et le volume libre est alors redistribué à l'ensemble des ions (**passage de (b) à (c) sur la figure 1.13**). Ainsi, en passant de proche en proche le long des chaînes de polymères, les ions sont transportés d'une électrode à une autre.

Cependant la loi VTF est uniquement valable pour un cas idéal. Or le POE est un polymère semi-cristallin pour lequel cette loi n'est validée que dans certaines conditions. En effet, la conductivité ionique ne peut se faire dans la phase cristalline du POE car la mobilité des chaînes cristallisées n'est pas suffisante pour assurer le transport des ions. Dans le volume total de POE, il existe donc un volume "mort" qui ne participe pas à la conduction. Typiquement, la cristallisation²⁵ du POE dépend de la masse molaire. Si le poids moléculaire augmente, la phase cristalline du POE est plus importante et par conséquent l'enthalpie de fusion de la phase cristalline est aussi plus importante (**figure 1.14 (a)**). La température de fusion de la phase cristalline (**figure 1.14 (b)**) augmente rapidement jusqu'à des masses d'environ 20 kg.mol^{-1} puis atteint un palier voire diminue légèrement.

[24] J.L. Souquet, M.J. Duclot, and M. Levy. Salt-polymer complexes : strong or weak electrolytes. *Solid State Ionics*, 85, 149–157, 1996.

[25] P. J. Sánchez-Soto, J. M. Ginés, M. J. Arias, Cs. Novák, and A. Ruiz-Conde. Effect of molecular mass on the melting temperature, enthalpy and entropy of hydroxy-terminated PEO. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 67, 189–197, 2002.

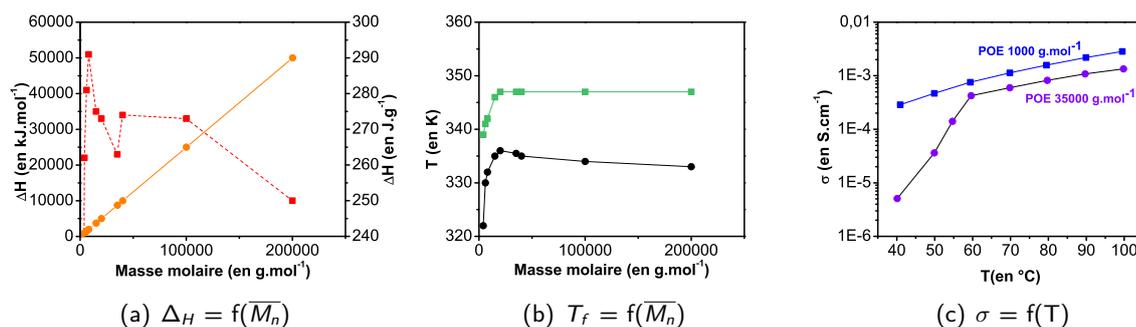


Figure 1.14 – (a) Enthalpies ΔH molaire (●) et ΔH massique (■) de fusion et (b) température de fusion T_f , au pic de fusion (■) et en début de fusion (●) de la phase cristalline du POE en fonction de la masse molaire \overline{M}_n ²⁵; (c) conductivité ionique σ des POE de 1000 (■) et 35000 g.mol⁻¹ (●) dopés en sel de lithium en fonction de la température.

Par rapport à la loi VTF, ce phénomène engendre une diminution significative de la conductivité ionique en dessous de la température de fusion T_f . Par exemple, un POE de 1000 g.mol⁻¹ (en présence de sel de lithium) est amorphe et obéit donc à la loi VTF (**figure 1.14 (c)**). Par contre un POE de 35 kg.mol⁻¹, même en présence de sel, est semi-cristallin. Ainsi en diminuant la température, une diminution de la conductivité (déviations par rapport à la loi VTF) est observée à partir de la température de fusion de la phase cristalline. En conséquence, afin d'utiliser des POE de poids moléculaires élevés (supérieures à 10 kg.mol⁻¹), le bon fonctionnement de la batterie impose une température supérieure à la température de fusion des cristallites.

INFLUENCE DE LA MASSE MOLAIRE

D'une manière générale, les études théoriques sur la conductivité ionique d'électrolytes ne prennent pas en compte le phénomène de cristallisation. En effet, ce dernier est difficile à appréhender et peut varier selon le taux de chargement en sel de lithium ou encore selon l'historique thermique de l'échantillon. Ainsi, pour les températures en dessous de la T_f du POE, les valeurs expérimentales de conductivité ne sont pas exploitées. Typiquement, les valeurs théoriques de conductivité sont extrapolées de la loi VTF en utilisant les valeurs expérimentales de conductivité obtenues au-dessus de la température de cristallisation de la phase cristalline du POE.

Au cours de leurs études sur l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la masse molaire, Shi et Vincent ont mis en évidence l'existence d'une masse molaire critique M_c ²⁶. Cette masse critique

[26] J. Shi and C.A. Vincent. The effect of molecular weight on cation mobility in polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 60, 11–17, 1993.

sépare deux régions, nommées région de De Gennes et région de Rouse, où les mécanismes de conduction ionique sont différents (figure 1.15).

Le mécanisme intervenant dans la région de De Gennes est adapté aux polymères de haut poids moléculaire (figure 1.16 (a)). Dans ce cas, les polymères sont enchevêtrés et la conduction est uniquement assurée par le mouvement local des chaînes. La conductivité est indépendante de la masse molaire. Ainsi il existe un palier de conductivité noté σ_p .

Pour un poids moléculaire inférieur à la masse critique M_c , le mécanisme de conduction est régi par le modèle de Rouse (figure 1.16 (b)). Dans ce cas, la conduction est assurée à la fois par le mouvement local du modèle de De Gennes, mais aussi par le mouvement global des chaînes de POE. Par conséquent, la viscosité du polymère est un paramètre qui doit être pris en compte dans la région de Rouse (dépendance en $1/\overline{M}_n$)

La masse critique séparant les régions de De Gennes et de Rouse peut être assimilée à la masse critique d'enchevêtrement des chaînes de polymères. Dans le cas du POE, M_c est égal à environ 3000 g.mol⁻¹. L'évolution de la conductivité en fonction de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n de POE est donnée par la relation 1.2 qui prend en compte les deux mécanismes de conduction :

$$\sigma(M_n) = \sigma_p + \frac{C}{M_n} \tag{1.2}$$

où σ_p est la conductivité limite de la région de De Gennes égale à environ 4.10⁻⁴ S.cm⁻¹ à 40°C et C un facteur exprimé en S.cm⁻¹.g.mol⁻¹.

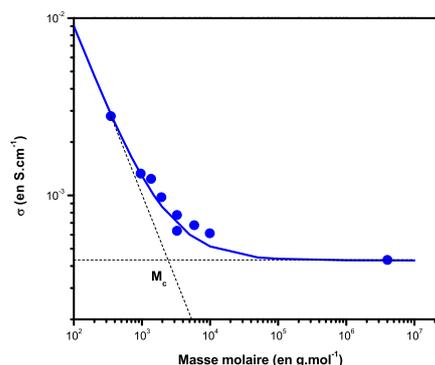
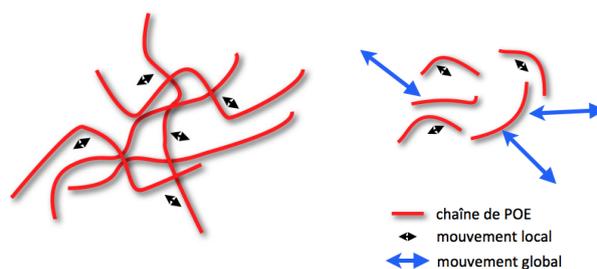


Figure 1.15 – Conductivité ionique σ (●) VTF du POE à 40°C en fonction de la masse molaire : existence d'une masse critique M_c .²⁶



(a) Mécanisme de De Gennes (b) Mécanisme de Rouse

Figure 1.16 – Représentation schématique des mécanismes de (a) De Gennes et (b) de Rouse.

INFLUENCE DE LA TORTUOSITÉ

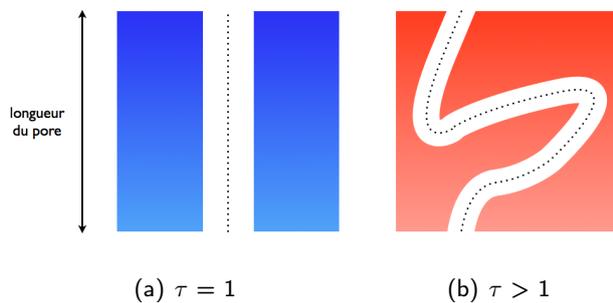


Figure 1.17 – Représentation schématique de la tortuosité dans deux matériaux poreux différents.

Dans le cas des SPE, l'électrolyte n'est généralement pas seulement constitué d'un polymère conducteur mais aussi d'un polymère ou d'une charge minérale renforçant la tenue mécanique de l'échantillon. Ainsi au sein d'un matériau, il existe inévitablement une phase (masse ou volume) ne participant pas à la conduction. D'une manière générale, il est admis que l'électrolyte peut être modélisé comme un matériau poreux

traversé par un fluide. Les pores correspondent à la phase conductrice, le fluide aux ions lithium et le volume "mort" à la phase assurant la tenue mécanique.

Pour prendre en compte cet effet sur la conductivité ionique, le concept de tortuosité a été introduit²⁷. La tortuosité τ est définie comme la longueur d'un pore rapportée à la distance la plus courte entre l'entrée et la sortie pour la modélisation d'un matériau poreux (**figure 1.17**). Pour la conductivité ionique, τ permet de relier la conductivité intrinsèque de la phase conductrice (σ_0) à la conductivité mesurée expérimentalement (σ_{eff}) pour l'électrolyte (phase conductrice et phase de tenue mécanique) par la **relation 1.3** suivante^{28,29} :

$$\tau = \epsilon \frac{\sigma_0}{\sigma_{eff}} \quad (1.3)$$

où σ_0 est la conductivité ionique de la phase conductrice prise seule et exprimée en $S.cm^{-1}$, ϵ la part du volume de la phase conductrice sur le volume total de l'électrolyte et σ_{eff} la conductivité ionique de l'électrolyte dans sa totalité exprimée en $S.cm^{-1}$.

[27] M.B Clennell. Tortuosity, a guide through the maze. *Geological Society, London*, 122, 299–344, 1997.

[28] A.M. Stephan. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal*, 42, 21–42, 2006.

[29] I.V. Thorat, D.E. Stephenson, N.A. Zacharias, K. Zaghib, J.N. Harb, and D.R. Wheeler. Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials. *Journal of Power Sources*, 188, 592–600, 2009.

INFLUENCE DU TAUX DE CHARGEMENT EN SEL

Théoriquement le POE seul ne présente pas de conductivité ionique. En pratique, une conductivité faible de 10^{-7} - 10^{-8} S.cm⁻¹ peut être mesurée essentiellement à cause de la présence d'ions résiduels issus de la synthèse du POE. Pour élaborer un électrolyte polymère, il faut donc effectuer une opération de dopage qui consiste à charger le polymère avec un sel de lithium par exemple. La conductivité ionique d'un électrolyte dépend étroitement de la concentration en sel. Dans le cas des batteries lithium avec électrolyte solide, cette concentration est exprimée par le rapport des concentrations molaires [OE]/[Li] qui donne le nombre d'ions lithium par motifs d'oxyde d'éthylène OE.

Dans le cas d'une solution d'électrolyte (ions dans un liquide), la conductivité σ est donnée par la relation 1.4 :

$$\sigma = F \sum_i z_i C_i \mu_i \quad (1.4)$$

où F est la constante de Faraday exprimée en C.mol⁻¹, z_i la charge portée par l'ion i, C_i la concentration de l'ion i exprimée en mol.cm⁻³ et μ_i la mobilité de l'ion i exprimée en cm².V⁻¹.s⁻¹.

Par analogie à un électrolyte liquide, l'augmentation de la conductivité d'un électrolyte solide peut être obtenue en augmentant la concentration en ions lithium et donc en diminuant le ratio [OE]/[Li]^{30,31}. En pratique, l'augmentation de la conductivité atteint un maximum pour des ratios [OE]/[Li] entre 15 et 30. Au-delà, si la quantité de sel est augmentée, une diminution de la conductivité est observée (**figure 1.18**).

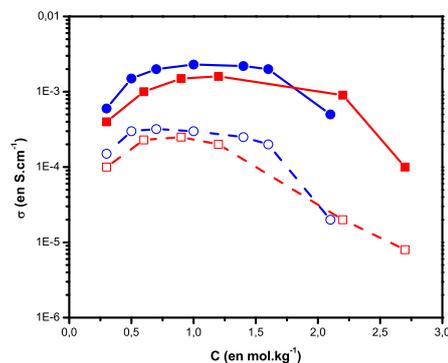


Figure 1.18 – Conductivité ionique σ pour le sel LiClO_4 (■) et le sel $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (●) à 50°C (□) et (○) et 100°C (■) et (●) en fonction de la concentration C en sel.³⁰

[30] A. Vallée, S. Besner, and J. Prud'homme. Comparative study of poly(ethylene oxide) electrolytes made with $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCF_3SO_3 and LiClO_4 , thermal properties and conductivity behaviour. *Electrochimica Acta*, 37, 1579–1583, 1992.

[31] A Panday, S. Mullin, E.D. Gomez, N. Wanakule, V.L. Chen, A. Hexemer, J. Pople, and N.P. Balsara. Effect of molecular weight and salt concentration on conductivity of block copolymer electrolytes. *Macromolecules*, 42, 4632–4637, 2009.

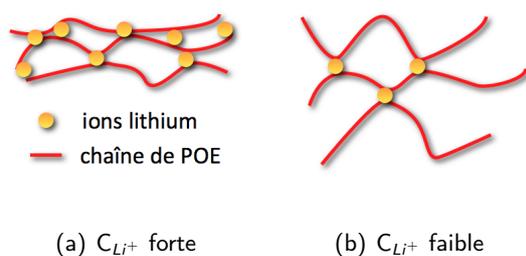


Figure 1.19 – Représentation schématique de la réticulation physique des chaînes de POE en fonction de la concentration en ions lithium C_{Li^+} .

Ce phénomène peut s'expliquer de deux manières différentes : d'une part la dissociation entre le cation et le contre-ion est moins efficace pour des concentrations en sel importantes. D'autre part l'augmentation du nombre d'ions lithium complexés engendre une réticulation physique des chaînes conduisant à la diminution de la mobilité du POE et donc de la conductivité

(figure 1.19). Lors du dopage des électrolytes, le ratio $[OE]/[Li]$ est optimisé de manière expérimentale pour obtenir la valeur maximale de conductivité ionique.

1.2.2 LES SPE EXISTANTS

Les principaux efforts consacrés au développement des SPE ont été réalisés de manière à optimiser deux points essentiels :

1. diminuer la cristallinité des polymères servant à la dissolution/complexation des ions pour obtenir une bonne conductivité ionique dès la température ambiante,
2. et améliorer le nombre de transport du lithium pour maximiser la densité d'énergie.

DIMINUTION DE LA CRISTALLINITÉ DU POE

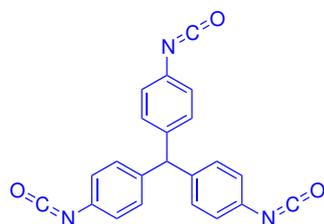


Figure 1.20 – Formule semi-développée de l'isocyanate utilisée par Killis.^{32,33}

Afin de réduire la cristallisation du POE, Killis a exploité la réticulation d'isocyanate au sein d'une matrice de POE (figure 1.20). Dans ce cas, l'obtention d'un réseau tridimensionnel dû à la formation de fonctions uréthanes, diminue les possibilités d'arrangement des chaînes de POE. Cependant la conductivité ionique de l'ordre de $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ est faible et ne permet pas de concurrencer les électrolytes liquides³³.

[33] A. Killis, J.F. LeNest, A. Gandini, H. Cheradame, and J.P. Cohen-Addad. Correlation among transport properties in ionically conducting cross-linked networks. *Solid State Ionics*, 14, 231–237, 1984.

Alloin³⁴ et Nishimoto³⁵ ont préparé par polymérisation par ouverture de cycle (ROP *Ring Opening Polymerization*) des copolymères à base d'unités OE et d'un comonomère réticulable (figure 1.21). Avec ces matériaux, ils ont constaté une diminu-

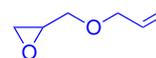


Figure 1.21 – Formule semi-développée du comonomère réticulable utilisé par Alloin.³⁴

tion significative de la phase cristalline du POE et ont mesuré des conductivités très intéressantes de l'ordre de 10^{-4} S.cm⁻¹ à température ambiante.

Afin de limiter les interactions polymère-polymère, plusieurs groupes ont également envisagé l'incorporation de charges inorganiques comme le TiO₂³⁶, Al₂O₃³⁷, SiO₂³⁸... Wieczorek a plus particulièrement étudié l'influence de la quantité, de la taille et de la nature des charges introduites³⁹. D'après ces travaux, une augmentation de la conductivité est obtenue lorsque la taille des microparticules d'alumine introduites passe de 10 μ m à 0,3 μ m. L'importance du caractère acide ou base de Lewis des groupes fonctionnels à la surface des particules a également été mis en évidence⁴⁰.

Parmi les principales stratégies explorées, il faut également citer l'utilisation des copolymères à blocs. En effet, ces copolymères ont été envisagés pour combiner au sein d'un même matériau les propriétés de conduction en utilisant le POE et les propriétés mécaniques grâce à l'utilisation d'un polymère possédant une température de transition vitreuse élevée. Dans le cas où les deux blocs ne sont pas miscibles, chaque bloc peut s'auto-assembler pour conduire à une ségrégation de phase à l'échelle

-
- [34] F. Alloin and J.-Y. Sanchez. New solvating polyether networks. *Electrochimica Acta*, 40, 2269–2276, 1995.
- [35] A. Nishimoto, K. Agehara, N. Furuya, T. Watanabe, and N. Wanakule. High ionic conductivity of polyether-based network polymer electrolytes with hyperbranched side chains. *Macromolecules*, 32, 1541–1548, 1999.
- [36] M. Forsyth, D.R. MacFarlane, A. Best, J. Adebahr, P. Jacobsson, and Hill. The effect of nano-particle TiO₂ fillers on structure and transport in polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 147, 203–211, 2002.
- [37] X. Qian, N. Gu, Z. Cheng, X. Yang, E. Wang, and S. Dong. Impedance study of (PEO)₁₀ LiClO₄ – Al₂O₃ composite polymer electrolyte with blocking electrodes. *Electrochimica Acta*, 46, 1829–1836, 2001.
- [38] C. Capiglia, P. Mustarelli, C. Quartarone, C. Tomasi, and A. Magistris. Effects of nanoscale SiO₂ on the thermal and transport properties of solvent-free, poly(ethylene oxide) (PEO)-based polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 118, 73–79, 1999.
- [39] W. Wiecek, K. Such, H. Wycislik, and J. Plochanski. Modifications of crystalline structure of PEO polymer electrolytes with ceramic additives. *Solid State Ionics*, 36, 255–257, 1989.
- [40] W. Wiecek, A. Zalewska, D. Raducha, Z. Flojanczyk, and J.R. Stevens. Composite polyether electrolytes with Lewis acid type additives. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 352–360, 1998.

nanométrique. De plus, dans certains cas, cet auto-assemblage est organisé pour conduire à différentes morphologies permettant de moduler les propriétés finales des matériaux ainsi préparés. Dans le cas d'un copolymères AB⁴¹, les morphologies envisageables sont de type : sphérique, cylindrique, gyroïde double ou lamellaire (**figure 1.22**). Les données de la littérature montrent que ces morphologies dépendent du nombre, de la nature, de l'architecture et du ratio des différents blocs composant le copolymère.

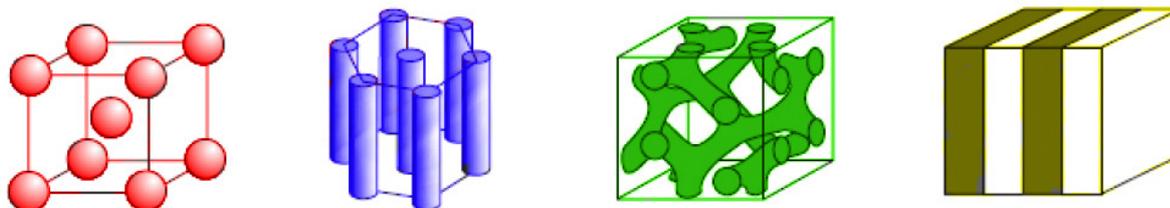


Figure 1.22 – Représentation schématique des différentes morphologies stables pour un copolymères à blocs AB, de gauche à droite, sphérique, cylindrique, gyroïde et lamellaire.⁴¹

AMÉLIORATION DU NOMBRE DE TRANSPORT DU LITHIUM

Afin d'augmenter le nombre de transport du lithium t^+ et de s'approcher de la valeur maximale $t^+=1$, il est crucial d'assurer une bonne dissociation du sel dans l'électrolyte et/ou d'empêcher le contre-ion de se déplacer.



Figure 1.23 – Formule semi-développée du sel LiTFSI.

De nombreux sels de lithium ont été étudiés tels que LiBr, LiBF₄, LiClO₄, LiCF₃SO₃⁴², LiN(SO₂CF₃)₂ (**figure 1.24**) ou LiTFSI (lithium bis(trifluoromethane sulfone)imide)⁴³ (**figure 1.23**). Typiquement, l'augmentation du volume de l'anion améliore le rôle de plastifiant des chaînes de polymères. De plus, les sels doivent être parfaitement dissociés pour permettre à tous les ions lithium de l'électrolyte de participer à la conduction.

[41] V. Abetz and T. Goldacker. Formation of superlattices via blending of block copolymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 21, 16–34, 2000.

[42] M. Watanabe and A. Nishimoto. Effects of network structures and incorporated salt species on electrochemical properties of polyether-based polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 79, 306–312, 1995.

[43] W. Gorecki, M. Jeannin, E. Belorizky, and M. Armand. Physical properties of solid polymer electrolyte PEO(LiTFSI) complexes. *Journal of Physics, Condensed Matter*, 7, 6823–6832, 1995.

CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Plus récemment, il a été montré que le lithium bis(oxalato)borate (LiBOB)⁴⁴, ou encore le lithium fluoroalkylphosphate (LiFAP)⁴⁵ sont particulièrement efficaces pour assurer une bonne dissociation.



Figure 1.24 – Formules semi-développées de différents contre-ions du sel de lithium.

Afin d'avoir un nombre de transport du lithium proche de 1, une autre approche consiste à éviter le déplacement du contre-ion. Cet objectif a été atteint avec les polyélectrolytes composés de polymères dans lesquels sont incorporées de manière covalente des fonctions ionisables et jouant le rôle de contre-ion des ions lithium. Benrabah a ainsi préparé des monomères perfluorosulfones qui ont ensuite été polymérisés par ROP pour conduire à un polyélectrolyte avec des fonctions pendantes jouant le rôle de contre-ion du sel (figure 1.25)⁴⁶.

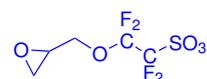


Figure 1.25 – Formule semi-développée du monomère utilisé par Benrabah.⁴⁶

De son côté, Sadoway a synthétisé des copolymères à blocs composés de monomères méthacrylate de poly(éthylène glycol) et de sels d'acide méthacrylique déprotonée (figure 1.26)⁴⁷. Dans ce cas le nombre de transport est de 0,9 pour une conductivité autour de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 35°C . Sadoway qualifie ces architectures d'électrolytes copolymères à blocs auto-dopés (SDBCE *Self-Doped Block Copolymer Electrolyte*). Il convient de préciser que l'augmentation du nombre de transport du lithium est souvent réalisée au détriment de la conduction ionique car la contribution des anions à la conduction est supprimée.

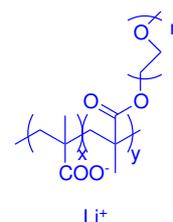


Figure 1.26 – Formule semi-développée du copolymère utilisé par Sadoway.⁴⁷

[44] W. Xu and C.A. Angell. Weakly coordinating anions, and the exceptional conductivity of their nonaqueous solutions. *Electrochemical Solid-State Letters*, 4, E1–E4, 2001.

[45] V. Aravindan, P. Vickraman, A. Sivashanmugam, R. Thirunakaran, and S. Gopukumar. LIFAP-based PVDF–HFP microporous membranes by phase-inversion technique with Li/LiFePO₄ cell. *Applied Physics A, Materials Science and Processing*, 97, 811–819, 2009.

[46] D. Benrabah, S. Sylla, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, and M. Armand. Perfluorosulfonate-polyether based single ion conductors. *Electrochimica Acta*, 40, 2259–2264, 1995.

[47] D. Sadoway, B. Huand, P.E. Trapa, P.P. Soo, P. Bannerjee, and A.M. Mayes. Self-doped block copolymer electrolytes for solid-state, rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 97–98, 621–623, 2001.

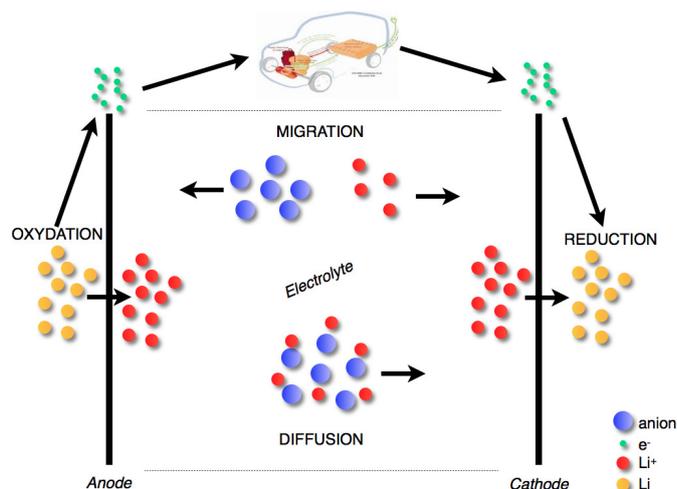


Figure 1.27 – Représentation schématique de la migration et de la diffusion des espèces dans un électrolyte.

L'importance du compromis entre conduction et nombre de transport peut être illustrée de la manière suivante (figure 1.27). Par exemple, pour fournir 10 électrons au circuit extérieur, 10 atomes de lithium sont oxydés à l'anode et 10 ions lithium sont réduits à la cathode. En même temps, pour l'équilibre des charges, il est nécessaire que 10 charges migrent au sein de l'électrolyte : soit des charges positives vers la cathode, soit des charges

négatives vers l'anode. Si le nombre de transport est de 0,4 pour le lithium, 4 charges sont portées par le lithium et 6 par le contre-ion. 10 atomes de lithium doivent être transportés tandis que quatre seulement se déplacent, en conséquence, il est nécessaire que 6 autres se déplacent. Or, pour des raisons d'électroneutralité, les ions lithium migreront avec leur contre-ion. Ces phénomènes créent un gradient de concentration dû à l'accumulation des ions aux électrodes qui a pour effet de diminuer les performances de la batterie.

L'objectif principal d'un SDBCE consiste à préparer un électrolyte dont le nombre de transport du lithium est égal à 1. Ainsi, il n'existe pas de gradient de concentration qui pourrait induire une diminution des performances. Toutefois, l'absence de contribution des anions à la conduction induit une diminution de la conductivité de ce type d'électrolytes.

CLASSIFICATION DES SPE

Jusqu'à présent, une multitude de SPE ont été reportés. Chacun des matériaux préparés présente ses propres avantages et inconvénients mais aucun ne remplit totalement les critères d'un cahier des charges optimal pour une application dans le contexte d'une batterie LMP. D'une manière générale, les SPE sont classés en cinq catégories différentes en fonction de leur nature.⁴⁸

[48] R.C. Agrawal and G.P. Pandey. Solid polymer electrolytes, materials designing and all-solid-state battery applications, an overview. *Journal of physics D, Applied Physics*, 41, 2008.

1. les électrolytes polymères solides conventionnels,
2. les électrolytes polymères solides plastifiés,
3. les électrolytes polymères sous forme de gel,
4. les polymères en sel (*polymer-in-salt*),
5. et les électrolytes polymères composites (CPE *Composite Polymer Electrolyte*).

1. Les électrolytes polymères solides conventionnels

Les électrolytes polymères solides conventionnels sont composés uniquement d'un polymère permettant la dissolution et la complexation des ions. Depuis la première utilisation du POE pour le transport ionique, beaucoup de polymères ont été utilisés comme électrolyte : poly(oxyde de propylène) (POP) ou poly(acrylonitrile) (PAN) par exemple (**tableau 1.1**)^{49,50}. Cependant aucun de ces polymères ne présente une conductivité ionique aussi élevée que celle du POE.

Tableau 1.1 – Formule, température de transition vitreuse T_g et de fusion T_f des polymères utilisés comme SPE.

Nom	Abbréviation	Unité	T_g en °C	T_f en °C
Poly(oxyde d'éthylène)	POE	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$	-64	65
Poly(oxyde de propylène)	POP	$-(\text{CH}(-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n-$	-60	^a
Poly(acrylonitrile)	PAN	$-(\text{CH}_2\text{CH}(-\text{CN}))_n-$	125	317
Poly(méthacrylate de méthyle)	PMMA	$-(\text{CH}_2\text{C}(-\text{CH}_3)(-\text{COOCH}_3))_n-$	105	^a
Poly(chlorure de vinyle)	PVC	$-(\text{CH}_2\text{CHCl})_n-$	82	^a
Poly(fluorure de vinylidène)	PVDF	$-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$	-40	171

^a Polymère amorphe

2. Les électrolytes polymères solides plastifiés

Les électrolytes plastifiés sont préparés en ajoutant un plastifiant à un SPE conventionnel. L'objectif est d'augmenter la mobilité des chaînes et donc la conductivité ionique⁵¹. Toutefois

[49] M. Forsyth, D.R. MacFarlane, and A.J. Hill. Glass transition and free volume behaviour of poly(acrylonitrile)/LiCF₃SO₃ polymer-in-salt electrolytes compared to poly(ether urethane)/LiClO₄ solid polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 45, 1243–1247, 2000.

[50] X. Andrieu, J.F. Fauvarque, A. Goux, T. Hamaide, R. M'Hamdi, and T. Vicedo. Solid polymer electrolytes based on statistical poly(ethylene oxide-propylene oxide) copolymers. *Electrochimica Acta*, 40, 2295–2299, 1995.

[51] A.G Bishop, D.R. MacFarlane, D. MacNaughton, and M. Forsyth. FT-IR investigation of ion association in plasticized solid polymer electrolytes. *Journal of Physical Chemistry B*, 100, 2237–2243, 1996.

l'utilisation de ces additifs se fait souvent aux dépens des propriétés mécaniques de l'échantillon. De plus l'ajout de plastifiants peut conduire à une diminution de la stabilité chimique de l'électrolyte.

3. Les électrolytes polymères gélifiés

Afin d'augmenter la conductivité ionique à température ambiante, une solution consiste à utiliser un gel composé d'une matrice de polymère emprisonnant une grande quantité de liquide. Pour cette approche, le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)⁵², le poly(chlorure de vinyle) (PVC)⁵³ ou encore le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF)⁵⁴ ont déjà été reportés (**tableau 1.1**). Toutefois les électrolytes polymères gélifiés présentent souvent les mêmes inconvénients que les électrolytes plastifiés (problèmes de résistance mécanique et de stabilité chimique) liés à l'incorporation d'un liquide dans la composition de l'électrolyte.

4. Les "polymers-in-salt"

Les "polymères en sel" sont obtenus en augmentant fortement la concentration en sel pour atteindre des ratios [OE]/Li de 1/3⁵⁵. Le mécanisme de conduction ionique est alors différent de celui décrit précédemment et on ne parle plus de sel dissous dans un polymère mais de *polymer-in-salt*. Cette stratégie permet d'obtenir une très bonne conductivité ionique dès la température ambiante⁵⁶ mais qui s'accompagne souvent d'un manque de tenue mécanique ainsi que de phénomènes de cristallisation du sel, due à sa forte concentration. Enfin, ces électrolytes présentent des problèmes de coûts de revient car les sels de lithium ont un prix élevé.

5. Les électrolytes polymères composites

L'incorporation de charges minérales au sein d'un électrolyte polymère a été envisagée pour d'une part, réduire le taux de cristallisation et d'autre part, renforcer la résistance méca-

[52] G.B. Appetecchi, F. Croce, and B. Scrosati. Kinetics and stability of the lithium electrode in poly(methylmethacrylate)-based gel electrolytes. *Electrochimica Acta*, 40, 991–997, 1995.

[53] A.M. Suresh, A. Nishimoto, and M. Watanabe. Transport and electrochemical characterization of plasticized poly(vinyl chloride) solid electrolytes. *Solid State Ionics*, 86-88, 385–393, 1996.

[54] H.S. Choe, J. Giaccai, M. Alamgir, and K.M. Abraham. Preparation and characterization of poly(vinyl sulfone)- and poly(vinylidene fluoride)-based electrolytes. *Electrochimica Acta*, 40(2289–2293), 1995.

[55] C.A. Angell, C. Liu, and E. Sanchez. Rubbery solid electrolytes with dominant cationic transport and high ambient conductivity. *Nature*, 362, 137–139, 1993.

[56] C.A. Angell, K. Xu, S.S. Zhang, and M. Videa. Variations on the salt-polymer electrolyte theme for flexible solid electrolytes. *Solid State Ionics*, 86-88, 17–28, 1996.

nique^{57,58}. Cette stratégie a permis le développement des électrolytes polymères composites. De plus, l'ajout de charges comme des nanoparticules de silice a été étudié pour limiter la croissance dendritique⁵⁹.

1.2.3 BILAN SUR LES SPE

Les différents types de SPE reportés dans la littérature sont parfaitement compatibles à une application dans la technologie de type Li-ion qui n'est pas sujet à la croissance dendritique. Toutefois, pour la technologie LMP, il est nécessaire de développer des SPE qui présentent à la fois une conductivité et une tenue mécanique élevées pour empêcher les dendrites de traverser l'électrolyte.

Afin d'atteindre cet objectif, la stratégie que nous avons choisie consiste à utiliser les copolymères à blocs dont un des blocs possède une résistance mécanique adaptée aux contraintes de la LMP et l'autre bloc assure la conduction ionique. Pour cette propriété, nous avons décidé d'utiliser le POE qui est certainement le meilleur candidat pour remplir le rôle de polymère conducteur ionique. La partie suivante décrit de manière succincte les différentes architectures de copolymères à blocs à base de POE existantes.

1.3 LES COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE POE

1.3.1 ETAT DE L'ART⁶⁰

Une multitude de copolymères à blocs utilisant des motifs OE ont été synthétisés et étudiés comme électrolytes. Typiquement, la conduction ionique est assurée par un ou plusieurs blocs de POE et la résistance mécanique est apportée par un bloc de nature différente. Le bloc à base de POE peut se

-
- [57] F. Capuano, F. Croce, and B. Scrosati. Composite polymer electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 138, 1918–1922, 1991.
- [58] S.R. Raghavan, M.W. Riley, P.S. Fedkiw, and S.A. Khan. Composite polymer electrolytes based on poly(ethylene glycol) and hydrophobic fumed silica, Dynamic rheology and microstructure. *Chemistry of Materials*, 10, 244–251, 1998.
- [59] C. Liu, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, and J. Yang. Effect of nano-silica filler in polymer electrolyte on li dendrite formation in Li/poly(ethylene oxide)–Li(CF₃SO₂)_{2n}/Li. *Journal of Power Sources*, 195, 6847–6853, 2010.
- [60] H.-Q. Xie and D. Xie. Molecular design, synthesis and properties of block and graft copolymers containing polyoxyethylene segments. *Progress in Polymer Science*, 24, 275–313, 1999.

présenter sous trois architectures principales différentes (**figure 1.28**) : (a) POE sous forme linéaire, (b) POE sous forme de peigne avec des greffons de POE sur une chaîne principale carbonée, ou enfin (c) du POE en chaîne principale portant des greffons de POE.

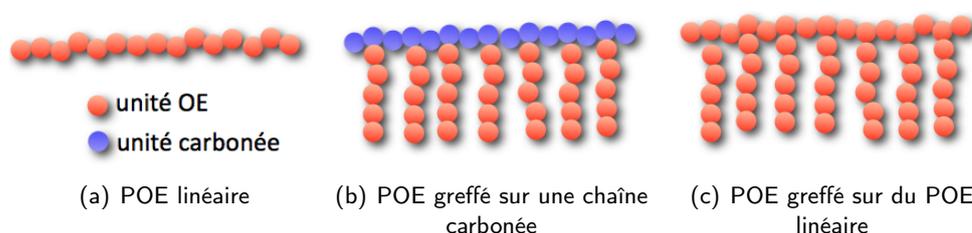


Figure 1.28 – Représentation schématique des différents types de blocs pouvant assurer la conduction ionique.

A) POE SOUS FORME LINÉAIRE

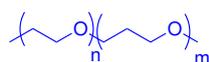


Figure 1.29 – Formule semi-développée du POE-*b*-POP.

Un des premiers copolymères à blocs reporté comme SPE a été le poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(oxyde de propylène) (POE-*b*-POP)⁶¹ (**figure 1.29**), pour lequel le POP, lui-même conducteur, permet de diminuer la cristallisation du POE. Plus tard Jannasch a amélioré la tenue mécanique du POE-*b*-POP par l'adjonction de deux blocs de poly(éthylène) (PE)⁶². De

même, à partir de POE linéaire, Allcock a réalisé des séries de di ou tri blocs POE-*b*-poly(phosphazène) (**figure 1.30**)⁶³. Des copolymères de types POE-*b*-poly(oxystyrène) et POE-*b*-poly(iminoéthylène) ont été préparés par la technique ROP par Alloin⁶⁴ et Ionescu⁶⁵ respectivement. Dans le cas, du POE-*b*-PEI, le bloc de PEI permet d'envisager une complexation des ions lithium grâce à la présence d'un doublet libre sur l'atome d'azote. Enfin des copolymères à base

[61] R. Xue and C.A. Angell. High ionic conductivity in peo ppo block copolymer + salt solutions. *Solid State Ionics*, 25, 223–230, 1987.

[62] P. Jannasch. Ionic conductivity in physical networks of polyethylene-polyether-polyethylene triblock copolymers. *Chemistry of Materials*, 14, 2718–2724, 2002.

[63] H.R. Allcock, R. Prange, and T.J. Hartle. Poly(phosphazene-ethylene oxide) di- and triblock copolymers as solid polymer electrolytes. *Macromolecules*, 34, 5463–5470, 2001.

[64] F. Alloin, J.-Y. Sanchez, and M. Armand. Conductivity measurements of LITFSI triblock copolymers with a central POE sequence. *Electrochimica Acta*, 37, 1729–1731, 1992.

[65] L.L. Ionescu-Vasii, B. Garcia, and M. Armand. Conductivities of electrolytes based on PEI-*b*-PEO-*b*-PEI triblock copolymers with Lithium and Copper TFSI salts. *Solid State Ionics*, 177, 885–892, 2006.

POE-*b*-PMMA ou POE-*b*-PS ont été préparés par polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)^{66,67} ou polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP) respectivement.^{68,69}

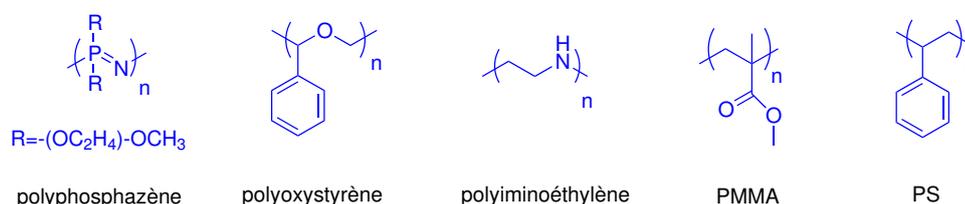


Figure 1.30 – Formules semi-développées des différents blocs de résistance mécanique.

B) POE SOUS FORME DE PEIGNE

Les trois méthodes principales reportées pour la synthèse de polymères sous forme de peigne ou greffés sont les méthodes : "*grafting from*", "*grafting onto*" et "*grafting through*".

– méthode "*grafting from*"

La première étape consiste en la synthèse de la chaîne principale avec un monomère fonctionnalisable. Dans un deuxième temps, soit la fonction introduite permet d'amorcer directement la polymérisation d'un second monomère pour former les greffons, soit l'amorçage de ce monomère s'effectue via une étape de fonctionnalisation des sites de greffages (figure 1.31).

– la méthode "*grafting onto*"

Dans ce cas la chaîne principale et les greffons sont polymérisés en parallèle. L'objectif est d'introduire des fonctions réactives dans la chaîne principale capables de réagir avec la fonction

[66] B. Reining, H. Keul, and H. Hocker. Chloro-telechelic poly(ethylene oxide)s as initiators for the Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of styrene and methyl methacrylate structural features that affect the initiation efficiency. *Polymer*, 40, 3555–3563, 1999.

[67] L. Huang, H. Yuan, D. Zhang, Z. Zhang, J. Guo, and J. Ma. Controlled microphase separated morphology of block polymer thin film and an approach to prepare inorganic nanoparticles. *Applied Surface Science*, 225, 39–46, 2004.

[68] F.J. Hua and Y.L. Yang. Synthesis of block copolymer by "living" radical polymerization of styrene with nitroxyl-functionalized poly(ethylene oxide). *Polymer*, 42, 1361–1368, 2001.

[69] Y. Wang, S. Chen, and J. Huang. Synthesis and characterization of a novel macroinitiator of poly(ethylene oxide) with a 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy end group, Initiation of the polymerization of styrene by a "living" radical mechanism. *Macromolecules*, 32, 2480–2483, 1999.

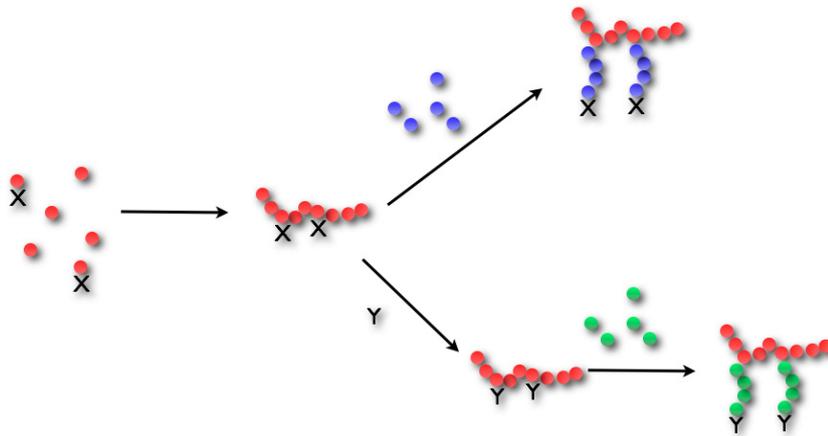


Figure 1.31 – Représentation schématique de la synthèse de copolymères greffés par la méthode "grafting from".

terminale du greffon via une réaction de couplage macromoléculaire. Dans certains cas, des étapes de fonctionnalisation de la chaîne principale ou d'une des extrémités du greffon peuvent s'avérer nécessaires (figure 1.32).

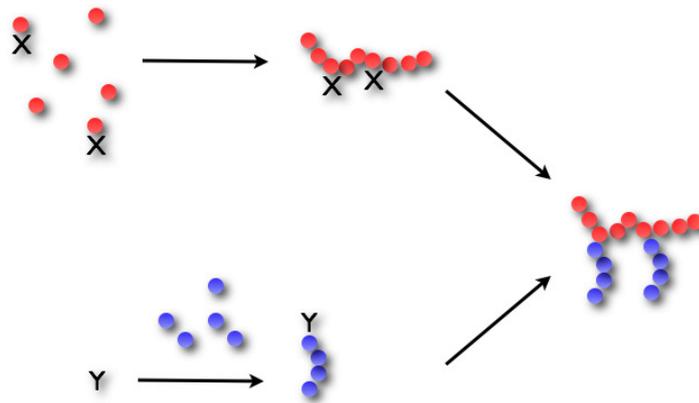


Figure 1.32 – Représentation schématique de la synthèse de copolymères greffés par la méthode "grafting onto".

– la méthode "*grafting through*"

Le polymère servant de greffon est fonctionnalisé en extrémité de chaîne par une fonction polymérisable de manière à préparer un macromonomère. Celui-ci est ensuite polymérisé pour former en une seule et même étape le copolymère greffé (figure 1.33).

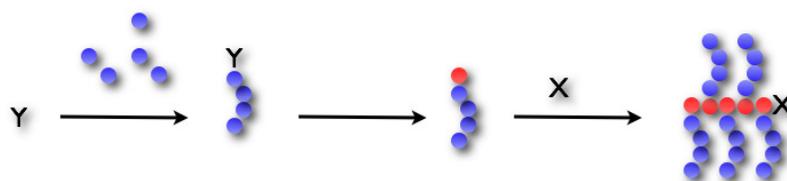


Figure 1.33 – Représentation schématique de la synthèse de copolymères greffés par la méthode "grafting through".

A notre connaissance, peu de POE greffés ont été préparés par la méthode "grafting from". En effet, d'un point de vue pratique, il est plus facile d'avoir une taille de greffon homogène avec une méthode "grafting onto" ou "grafting through".

En utilisant la méthode "grafting onto", Candau a greffé sur une chaîne de poly(chlorométhylstyrène) des greffons de POE par une réaction de substitution entre l'anion POE et l'atome de chlore (**figure 1.34**)⁷⁰. Giles a également exploité la méthode "grafting onto" pour préparer un polymère avec du POE sous forme de peigne via l'exploitation de la réactivité des doubles liaisons d'un tribloc PS-*b*-poly(butadiène)-*b*-PS⁷¹.

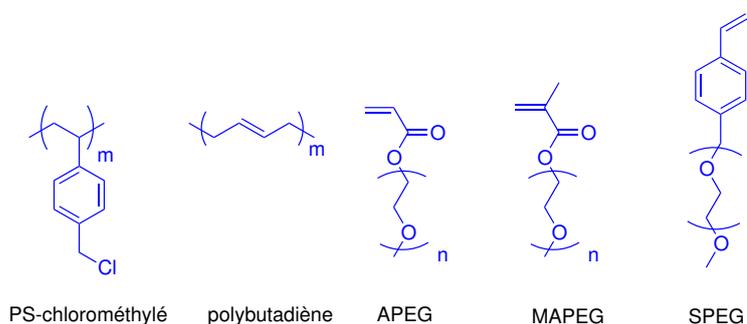


Figure 1.34 – Formules semi-développées des polymères et des macromonomères pour la méthode "grafting onto".

Pour la méthode "grafting through", les principaux macromonomères utilisés sont les méthacrylates de POE (MAPEG), acrylates de POE (APEG) et POE styréniques (SPEG(**figure 1.34**)).

Ito a préparé plusieurs séries de copolymères greffés à base de POE à partir de macromonomères styréniques de POE^{72,73}. Riza et Xie ont copolymérisé des macromonomères de type méthacrylate

[70] F. Candau, F. Afchar-Taromi, and P. Rempp. Synthesis and characterization of polystyrene-poly(ethylene oxide) graft copolymers. *Polymer*, 18, 1253–1257, 1977.

[71] J.R.M. Giles, F.M. Gray, J.R. MacCallum, and C.A. Vincent. Synthesis and characterization of ABA block copolymer-based polymer electrolytes. *Polymer*, 28, 1977–1981, 1987.

[72] K. Ito, H. Tsuchida, A. Hayashi, T. Kitano, E. Yamada, and T. Matsumoto. Reactivity of poly(ethylene oxide) macromonomers in radical copolymerization. *Polymer Journal*, 17, 827–839, 1985.

[73] M. Akashi, D. Chao, E. Yashima, and N. Miyauchi. Graft copolymers having hydrophobic backbone and hydrophilic branches. microspheres obtained by the copolymerization of poly(ethylene glycol) macromonomer with methyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 39, 2027–2030, 1990.

avec du styrène^{74,75}. En général, ce type de polymère greffé PMAPEG ou PAPEG a été utilisé comme bloc conducteur au sein de copolymères à blocs dont la tenue mécanique est assurée par du PS ou du PMMA⁷⁶⁻⁷⁸.

C) POE EN CHAÎNE PRINCIPALE AVEC DES GREFFONS POE

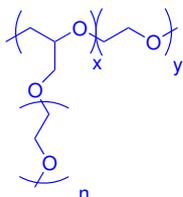


Figure 1.35 – Formule semi-développée de POE-g-POE.^{79,80}

Nishimoto et Watanabe ont utilisé la technique ROP pour synthétiser des POE-co-(2-(méthoxyéthoxy)éthyl glycidyl éther) (figure 1.35)^{79,80}. Grâce à l'introduction de petits greffons de POE, la cristallinité du POE du squelette principal est diminuée. De plus, dans ce cas, le polymère présente l'avantage d'être constitué exclusivement de motifs OE en comparaison au P(MAPEG) par exemple.

D'une manière générale, de nombreux copolymères à blocs à base de POE ont déjà été préparés au moyen de différentes techniques de polymérisation permettant d'atteindre ces architectures : polymérisation par ouverture de cycle, polycondensation, polymérisation anionique ou cationique, po-

- [74] M. Riza, I. Capek, A. Kishida, and M. Akashi. Graft copolymers having hydrophobic backbone and hydrophilic branches. effect of temperature on the dispersion copolymerization of poly(ethylene glycol) macromonomer with styrene. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 206, 69–75, 1993.
- [75] H.-Q. Xie, J. Liu, and H. Li. An improved synthetic method for preparing polyoxyethylene macromers and a study of their copolymerization with alkyl acrylates. *Journal of Macromolecular Science, Part A, Pure and Applied Chemistry*, 27, 725–741, 1990.
- [76] P.E. Trapa, B. Huand, Y.-Y. Won, D. Sadoway, and A.M. Mayes. Block copolymer electrolytes synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization for solid-state, thin-film lithium batteries. *Solid-State Letters*, 5, A85–A88, 2002.
- [77] Y. Kobayashi, Y. Mita, S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, and N. Terada. Comparative study of lithium secondary batteries using nonvolatile safety electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 154, A677–A681, 2007.
- [78] T. Niitani, M. Shimada, K. Kawamura, and K. Kanamura. Characteristics of new-type solid polymer electrolyte controlling nano-structure. *Journal of Power Sources*, 146, 386–390, 2005.
- [79] A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda, and S. Kohjiya. High ionic conductivity of new polymer electrolytes based on high molecular weight polyether comb polymers. *Electrochimica Acta*, 43, 1177–1184, 1998.
- [80] M. Watanabe, T. Endo, A. Nishimoto, K. Miura, and M. Yanagida. High ionic conductivity and electrode interface properties of polymer electrolytes based on high molecular weight branched polyether. *Journal of Power Sources*, 81–82, 786–789, 1999.

lymérisation radicalaire contrôlée (PRC)... Parmi ces techniques, la PRC présente l'avantage d'être compatible avec une large gamme de monomères, utilisables dans différents procédés de polymérisation (masse, solution, émulsion ...) et peu sensibles à la pureté des réactifs. Aussi depuis une vingtaine d'années, le domaine de la synthèse de polymères à architecture et composition contrôlées a véritablement été révolutionné grâce au développement de ces techniques.

1.3.2 LA POLYMÉRISATION RADICALEIRE CONTRÔLÉE

La première partie de cette section est consacrée à une description succincte des différentes techniques de polymérisation radicalaire contrôlée. Dans un deuxième temps, les différentes stratégies de synthèse de copolymères à blocs seront discutées.

LA POLYMÉRISATION RADICALEIRE VIVANTE ET CONTRÔLÉE

Pour la synthèse de copolymères à blocs, le taux de chaînes vivantes est un paramètre de grande importance. En effet, après la synthèse du premier bloc, les chaînes de polymères doivent conserver une fonctionnalité permettant la reprise de la polymérisation d'un second monomère pour former le deuxième bloc. Szwarc a défini la polymérisation vivante dans le cas où aucune réaction n'entraîne l'arrêt de la croissance des chaînes⁸¹. De plus, le polymère obtenu doit être capable de réamorcer la polymérisation d'un monomère différent ou identique.

L'obtention d'un polymère présentant une architecture et composition précises est également étroitement liée à la qualité du contrôle de la polymérisation. Typiquement, trois conditions sont nécessaires pour qu'une polymérisation soit contrôlée :

$$- \ln([M]_0/[M])=f(t)$$

L'évolution de l'expression $\ln([M]_0/[M])$ doit être linéaire en fonction du temps de réaction ; où $[M]$ est la concentration en monomères à l'instant t et $[M]_0$ la concentration initiale en monomères. Il faut donc que la concentration en espèces réactives (radicaux en croissance) soit constante pendant toute la polymérisation.

$$- \overline{M}_n=f(X)$$

L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n doit être linéaire en fonction de la conversion globale en monomères notée X . Il faut donc que le nombre de chaînes soit constant

[81] M. Szwarc. Living polymers. their discovery, characterization, and properties. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 36, IX–XV, 1998.

pendant toute la polymérisation.

– \bar{D}

La dispersité \bar{D} , ratio de la masse molaire moyenne en poids \overline{M}_w et la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n , doit diminuer au cours de la polymérisation. Sa valeur doit tendre vers une distribution de Poisson $\bar{D} = 1 + 1/DP_n$ où DP_n est le degré de polymérisation en nombre.

LES MÉTHODES DE PRC⁸²



Figure 1.36 – Formule semi-développée générale des dithiocarbamates.

Bien qu'il existe quelques références avant ses travaux⁸³, Otsu fut le premier à décrire le concept de polymérisation radicalaire contrôlée en exploitant la dissociation réversible de dithiocarbamate (**figure 1.36**) formant un radical alkyle amorceur et un radical stable dithiocarbamyle^{84,85}. Solomon⁸⁶ développa ensuite ce concept de désactivation réversible des chaînes en croissance par un radical persistant et Georges⁸⁷ l'appliqua à la polymérisation du styrène pour la polymérisation contrôlée par les nitroxydes et la PRC en général. A

l'heure actuelle, trois grandes méthodes de PRC par désactivation réversible des chaînes en croissance existent : (1) par couplage, (2) par transfert d'atome ou (3) par transfert dégénératif. Toutes ces méthodes ont pour but d'éliminer ou diminuer fortement les réactions de terminaison irréversibles et de transfert.

1. Désactivation réversible par couplage

Cette méthode permet la désactivation de la chaîne en croissance par recombinaison réversible

-
- [82] M. Destarac. Controlled radical polymerization : Industrial stakes, obstacles and achievements. *Macromolecular Reaction Engineering*, 4, 165–179, 2010.
- [83] E. Borsig, M. Lazar, and M. Capla. Polymerization of methyl methacrylate initiated by 3.3.4.4-tetraphenyl hexane and 1.1.2.2-tetraphenyl cyclopentane. *Die Makromolekulare Chemie*, 105, 212–222, 1967.
- [84] T. Otsu and M. Yoshida. Role of initiator-transfer agent-terminator (INIFERTER) in radical polymerizations, Polymer design by organic disulfides as INIFERTERS. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 3, 127–132, 1982.
- [85] T. Otsu, M. Yoshida, and T. Tazaki. A model for living radical polymerization. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 3, 133–140, 1982.
- [86] D.H. Solomon, E. Rizzardo, and P. Cacioli. Us 4851429. Technical report, Dupont de Nemours, 1986.
- [87] M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, and G.K. Hamer. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process. *Macromolecules*, 26, 2987–2988, 1993.

avec un agent de contrôle (**figure 1.37**). Parmi les méthodes les plus étudiées, on peut citer la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)⁸⁸ ou encore celle contrôlée par les complexes de type organo-cobalt (OCMRP *Organo-cobalt Complexes Mediated Radical Polymerization*)⁸⁹.

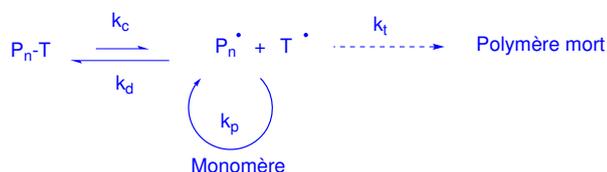


Figure 1.37 – Mécanisme de PRC par désactivation réversible par couplage.

Dans le cas de la NMP, l'agent de contrôle est un nitroxyde comme par exemple le nitroxyde 2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-N-oxyle (TEMPO)⁸⁷ ou plus récemment les nitroxydes développés par Tordo⁹⁰ le nitroxyde N-*tert*-butyl-N-[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)] (SG1) et le nitroxyde 2,2,5-tri-méthyl-4-phenyl-3-azahexane (TIPNO) rendu célèbre par la suite par Hawker (**figure 1.38**).

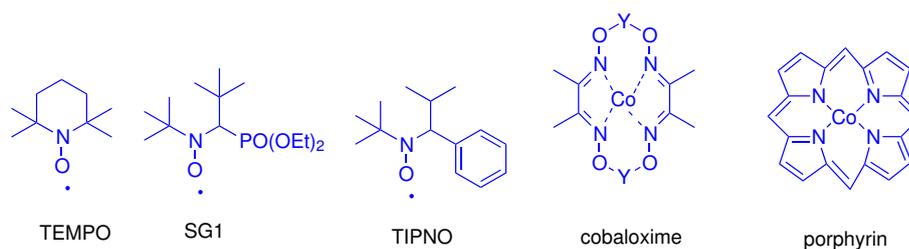


Figure 1.38 – Formules semi-développées des agents de contrôle de NMP et OCMRP.

Dans le cas de l'OCMRP des complexes cobaloxime⁹¹ ou porphyrin cobalt⁹² ont été utilisés

- [88] C.J. Hawker, A.W. Bosman, and E. Harth. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chemical Reviews*, 101, 3661–3688, 2001.
- [89] A. Debuigne, R. Poli, C. Jerome, R. Jerome, and C. Detrembleur. Overview of cobalt-mediated radical polymerization, Roots, state of the art and future prospects. *Progress in Polymer Science*, 34, 211–239, 2009.
- [90] D. Benoit, S. Grimaldi, S Robin, J.-P. Finet, P. Tordo, and Y. Gnaou. Kinetics and mechanism of controlled free-radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate in the presence of an acyclic-beta-phosphonylated nitroxide. *Journal of American Chemical Society*, 122, 5929–5939, 2000.
- [91] L.D Arvanitopoulos, M.P. Gruel, and H.J. Harwood. "living" free radical polymerization using alkyl cobaloximes as photoinitiators "living" free radical polymerization using alkyl cobaloximes as photoinitiators "living" free radical polymerization using alkyl cobaloximes as photoinitiators. *Polymer Preprints (ACS)*, 35, 549–550, 1994.
- [92] B. W. Bradford, G. Poszmik, S.L. Mukerjee, and M. Fryd. Living radical polymerization of acrylates by organo-cobalt porphyrin complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 116, 7943–7944, 1994.

pour la polymérisation des acrylates. Plus récemment la polymérisation de l'acétate de vinyle a également pu être contrôlée par cette technique⁹³.

2. Désactivation réversible par transfert d'atomes

Cette méthode, mise au point parallèlement par Matyjaszewski⁹⁴ et Sawamoto⁹⁵ est connue sous le nom de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP^{96,97} *Atom Transfer Radical Polymerization*). L'ATRP est inspirée de la réaction d'addition radicalaire développée par Kharash⁹⁸, la chaîne en propagation est désactivée par un atome d'halogène transféré d'un complexe métallique composé d'un métal de transition (Cu, Ru, Fe, Ni...) et de ligands (**figure 1.39**).

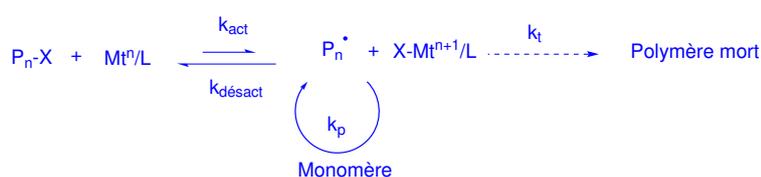


Figure 1.39 – Mécanisme de PRC par désactivation réversible par transfert d'atome.

D'un point de vue industriel, l'inconvénient majeur de cette technique de polymérisation est lié à la présence de métaux résiduels dans le polymère malgré les étapes de purifications. C'est pourquoi de nouveaux systèmes catalytiques apportant une nette amélioration du procédé en

- [93] A. Debuigne, J.-R. Caille, and R. Jerome. Highly efficient cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 1101–1104, 2005.
- [94] J.-S. Wang and K. Matyjaszewski. Controlled "living" radical polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the presence of transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society American Chemical Society*, 117, 5614–5615, 1995.
- [95] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura. Polymerization of methyl methacrylate with the carbontetrachlorid dichlorotris- (triphenylphosphine)ruthenium(ii)/ methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system, Possibility of living radical polymerization. *Macromolecules*, 28, 1721–1723, 1995.
- [96] N.V. Tsarevsky and K. Matyjaszewski. "green" Atom Transfer Radical Polymerization : From process design to preparation of well-defined environmentally friendly polymeric materials. *Chemical Reviews*, 107, 2270–2299, 2007.
- [97] M. Ouchi, T. Terashima, and M. Sawamoto. Transition metal-catalyzed living radical polymerization : Toward perfection in catalysis and precision polymer synthesis. *Chemical Reviews*, 109, 4963–5050, 2009.
- [98] M.S. Kharasch, E.V. Jensen, and W.H. Urry. Addition of carbon tetrachloride and chloroform to olefins. *Science*, 102, 128, 1945.

n'utilisant que quelques ppm de cuivre ont été développés⁹⁹. Ces méthodes sont connues sous les acronymes AGET (*Activator Generated by Electron Transfer*)¹⁰⁰, ARGET (*Activator ReGenerated by Electron Transfer*)¹⁰¹ ou encore ICAR (*Initiators for Continuous Activator Regeneration*)¹⁰².

3. Désactivation réversible par transfert dégénératif

Pour cette méthode, le principe repose sur une désactivation de la chaîne en croissance par un agent de transfert. La concentration en macroradicaux reste constante car une chaîne est activée quand une autre est désactivée. On peut distinguer deux types de transfert (**figure 1.40**) : l'addition-fragmentation et le transfert d'atomes ou groupe d'atomes.

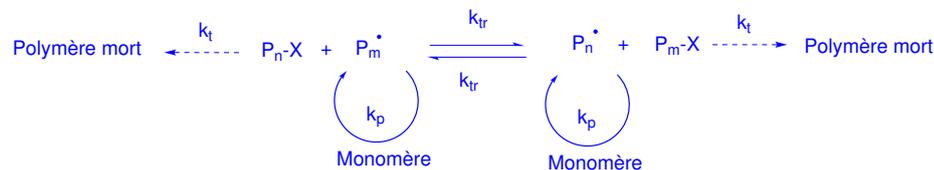


Figure 1.40 – Mécanisme de PRC par désactivation réversible par transfert dégénératif.

Les premiers travaux concernant la désactivation par addition-fragmentation ont été réalisés par Zard¹⁰³ et Rizzardo¹⁰⁴ parallèlement en 1998. Deux techniques découlent de ces travaux : la polymérisation par transfert de chaîne par addition/fragmentation réversible (RAFT *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*)¹⁰⁵ utilisant les dithiocarbonyles et la polymérisation

-
- [99] Y Shen, H. Tand, and S. Ding. Catalyst separation in Atom Transfer Radical Polymerization. *Progress in Polymer Science*, 29, 1053 – 1078, 2004.
- [100] W. Jakubowski and K. Matyjaszewski. Activator generated by electron transfer for Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 38, 4139–4146, 2005.
- [101] W. Jakubowski, K. Min, and K. Matyjaszewski. Activators regenerated by electron transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of styrene. *Macromolecules*, 39, 39–45, 2006.
- [102] W.A. Braunecker and K. Matyjaszewski. Controlled/living radical polymerization, Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science*, 32, 93 – 146, 2007.
- [103] D. Charmot, P. Corpart, D. Michelet, S.Z. Zard, and T. Biadatti. Wo 9858974. Technical report, Rhodia Chimie, 1998.
- [104] T.P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, and S.H. Thang. Wo 9801478. Technical report, Dupont de Nemours, 1998.
- [105] A.B. Lowe and C.L. McCormick. Reversible addition–fragmentation chain transfer (raft) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co)polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media. *Progress in Polymer Science*, 32, 238–351, 2007.

par interchangeement de xanthates (MADIX *Macromolecular Design by Interchange of Xanthates*) (figure 1.41).



Figure 1.41 – Formule semi-développée générale de xanthates et d'agents RAFT.

Tatemoto a été le premier à développer la désactivation par transfert dégénératif d'atome ou groupe d'atomes pour la synthèse du PVDF¹⁰⁶. On peut également citer la polymérisation par transfert d'iode inverse (RITP *Reverse Iodine Transfer Polymerization*)¹⁰⁷ développée par Lacroix-Desmazes et Boutevin pour la polymérisation des méthacrylates¹⁰⁸.

Plus récemment, Yamago a utilisé des composés organotelluriques pour contrôler la polymérisation du styrène ce qui a ouvert la voie à la polymérisation radicalaire contrôlée par des organohétéroatomes (OHMRP *OrganoHeteroatom Mediated Radical Polymerization*)^{109, 110}. D'autres complexes à base d'antimoine¹¹¹ ou bismuth¹¹² ont aussi été étudiés (figure 1.42).

-
- [106] M. Tatemoto, Y. Furukawa, M. Tomoda, M. Oka, and S. Morita. Ep 14930. Technical report, Daikin Kogyo CO., 1980.
- [107] G. David, C. Boyer, J. Tonnar, B. Amedurei, P. Lacroix-Desmazes, and B. Boutevin. Use of iodocompounds in radical polymerization. *Chemical Reviews*, 106, 3936–3962, 2006.
- [108] P. Lacroix-Desmazes, R. Severac, and B. Boutevin. Reverse iodine transfer polymerization of methyl acrylate and n-butyl acrylate. *Macromolecules*, 38, 6299–6309, 2005.
- [109] S. Yamago, K. Iida, and J.-I. Yoshida. Organotellurium compounds as novel initiators for controlled/living radical polymerizations. synthesis of functionalized polystyrenes and end-group modifications. *Journal of the American Chemical Society Communications*, 124, 2874–2875, 2002.
- [110] S. Yamago. Precision polymer synthesis by degenerative transfer controlled/living radical polymerization using organotellurium, organostibine, and organobismuthine chain-transfer agents. *Chemical Reviews*, 109, 5051–5068, 2009.
- [111] S. Yamago, B. Ray, K. Iida, J.-I. Yoshida, T. Tada, K. Yoshizawa, Y. Kwak, A. Goto, and T. Fukuda. Highly versatile organostibine mediators for living radical polymerization. *Journal of the American Chemical Society Communications*, 126, 13908–13909, 2004.
- [112] S. Yamago, E. Kayahara, M. Kotani, B. Ray, Y. Kwak, A. Goto, and T. Fukuda. Highly controlled living radical polymerization through dual activation of organobismuthines**. *Angewandte Chemie International Edition*, 119, 1326–1328, 2007.

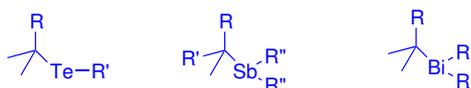


Figure 1.42 – Formule semi-développée générale des complexes d'organohétéroatomes utilisés par Yamago.¹¹⁰

Toutes ces différentes méthodes présentent leurs propres avantages et inconvénients. Les trois techniques les plus avancées au stade industriel sont la NMP, l'ATRP et la RAFT⁸². Dans le cadre de notre partenariat avec Arkema, la technique de PRC retenue pour notre projet de thèse a été la NMP. Arkema est le leader sur les polymères synthétisés par NMP et leur expertise a permis le développement commercial d'une gamme de copolymères à blocs acryliques (Nanostrength ®) et de macroalcoxyamines de poly(acrylate de *n*-butyle) (Flexibloc ®) ou encore la commercialisation d'alcoxyamine MAMASG1 sous le nom de BlocBuilder MA.

1.3.3 LES VOIES DE SYNTHÈSE DES COPOLYMÈRES À BLOCS¹⁰⁹

Il existe quatre méthodes principales pour synthétiser des copolymères à blocs : (1) par addition séquentielle de monomères, (2) par fonctionnalisation d'une macromolécule puis l'addition de monomères, (3) par couplage macromoléculaire et (4) via l'utilisation d'un amorceur multifonctionnel permettant de combiner différentes techniques de polymérisation.

1. Addition séquentielle de monomères :

Cette méthode consiste à préparer dans une première étape un polymère par une technique de polymérisation vivante puis d'amorcer la polymérisation d'un second monomère à partir des chaînes vivantes pour obtenir le dibloc correspondant (figure 1.43).



Figure 1.43 – Représentation schématique de la synthèse des copolymères à blocs par addition séquentielle de monomères.

2. Fonctionnalisation d'une macromolécule :

Dans ce cas, le principe consiste à exploiter la réactivité d'un groupe fonctionnel, introduit en

[82] M. Destarac. Controlled radical polymerization : Industrial stakes, obstacles and achievements. *Macromolecular Reaction Engineering*, 4, 165–179, 2010.

[113] K.A. Davis and K. Matyjaszewski. Statistical, gradient, block and graft copolymers by controlled/living radical polymerizations. *Advances in Polymer Science*, 159, 30–106, 2002.

extrémité de chaîne d'un polymère, pour amorcer la polymérisation d'un second monomère et ainsi obtenir le dibloc correspondant (figure 1.44).



Figure 1.44 – Représentation schématique de la synthèse des copolymères à blocs par fonctionnalisation d'une macro-chaine.

3. Couplage macromoléculaire :

Le couplage macromoléculaire consiste à faire réagir deux chaînes de polymères qui portent des fonctions chimiques complémentaires (figure 1.45).

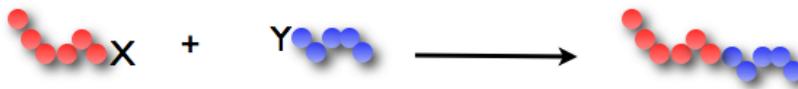


Figure 1.45 – Représentation schématique de la synthèse des copolymères à blocs par couplage macromoléculaire.

4. Amorceur multifonctionnel :

Dans ce cas, la stratégie consiste à utiliser un amorceur qui possède des fonctions capables d'amorcer différentes méthodes de polymérisation pour former les blocs successivement (figure 1.46).



Figure 1.46 – Représentation schématique de la synthèse des copolymères à blocs par amorçage multifonctionnel.

1.3.4 BILAN SUR LES COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE POE

Exception faite de la polymérisation radicalaire par ouverture de cycle, il n'existe pas de méthode de polymérisation radicalaire permettant de préparer du POE sous forme linéaire. Aussi, de nombreux efforts ont été consacrés à l'étude de la polymérisation par voie radicalaire de macromonomères de POE comme le MAPEG pour préparer des squelettes de polymères avec du POE greffé. Par conséquent, la plupart des copolymères à blocs à base de POE utilisés comme électrolyte polymère solide ont un bloc assurant la conduction ionique constitué soit de POE linéaire (voie anionique), soit de POE greffé (voie radicalaire).

Dans le contexte de notre travail de thèse, nous avons exploré deux stratégies permettant la synthèse de copolymères à blocs par NMP extrapolable à l'échelle industrielle. Plus particulièrement, nous avons orienté notre effort de recherche selon les deux axes suivants :

- la fonctionnalisation de l'extrémité d'un POE commercial en macroamorceur permettant de polymériser le styrène
- l'addition séquentielle de monomères MAPEG et styrène

1.4 CONCLUSION

A l'heure actuelle, la technologie la plus utilisée par les constructeurs automobiles pour le développement de véhicules électriques est la batterie lithium ion. Toutefois, la technologie LMP présente une meilleure densité d'énergie théorique mais pour des raisons de sécurité, le phénomène de croissance dendritique limite le développement de cette technologie. Afin de concevoir des batteries parfaitement sûre d'utilisation, une des stratégies consiste à utiliser des électrolytes polymères solides.

Il existe de nombreux SPE reportés dans la littérature et utilisés actuellement dans les batteries lithium ion. Cependant aucun de ces matériaux ne possèdent les caractéristiques adaptées aux contraintes de la LMP. Afin d'empêcher les dendrites de traverser l'électrolyte et de créer un court-circuit, nous avons choisi de préparer des électrolytes à base de copolymères à blocs. Plus particulièrement, le bloc assurant la conduction ionique est constitué de POE et le bloc de PS est utilisé pour apporter une tenue mécanique au matériau.

Pour préparer ces architectures, nous avons utilisé la NMP dans l'optique d'une extrapolation de la synthèse à l'échelle industrielle. Typiquement, nous avons concentré nos efforts sur deux stratégies de synthèse : la fonctionnalisation d'un POE commercial (**chapitre 2**) et l'addition séquentielle de

monomères (**chapitre 3**). Ces voies de synthèse nous ont permis de préparer cinq type d'architectures : des diblocs et triblocs à base de POE sous forme linéaire et des diblocs, ainsi que deux types de triblocs à base de POE sous forme de peigne (**figure 1.47**).

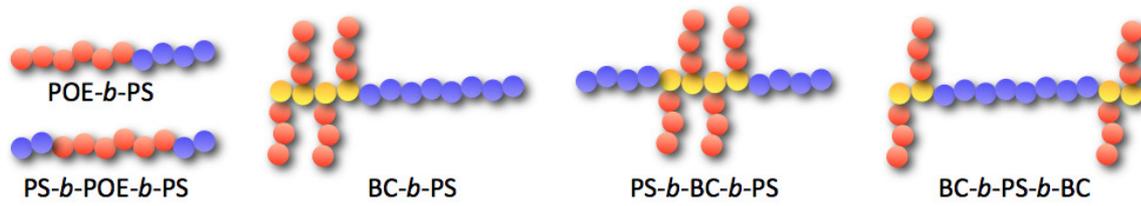


Figure 1.47 – Représentation schématique des architectures de copolymères à blocs à base de POE synthétisées par NMP.

CHAPITRE 2

SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE POE LINÉAIRE

Ce chapitre décrit la synthèse de copolymères diblocs POE-*b*-PS et triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS obtenus par polymérisation du styrène par NMP à partir de macro-morceurs de POE correspondants. Une caractérisation précise de la composition et des propriétés des matériaux préparés a été réalisée par différentes techniques : la résonance magnétique nucléaire à mesure de diffusion (RMN DOSY *Diffusion Ordered Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*), la chromatographie liquide aux conditions critiques (LCCC *Liquid Chromatography at Criticals Conditions*), et la chromatographie d'éluion de polymères par gradient de solvants (GPEC *Gradient Polymer Elution Chromatography*).

Sommaire

2.1 Introduction	50
2.2 Synthèse des copolymères à blocs à base de POE linéaire	51
2.2.1 Synthèse des précurseurs de copolymères à blocs	52
2.2.2 Synthèse des copolymères à blocs	55
2.3 Caractérisation approfondie des blocs des copolymères	57
2.3.1 Caractérisation par RMN DOSY	57
2.3.2 Caractérisation par LCCC.	61
2.3.3 Caractérisation GPEC	70
2.4 Conclusion.	75

2.1 INTRODUCTION

Afin de synthétiser les copolymères à blocs à base de POE linéaire, nous avons choisi la stratégie de fonctionnalisation de chaînes de polymères suivie d'une étape de polymérisation (**figure 2.1**). Plus particulièrement, nous avons tout d'abord préparé une macroalcoxyamine de POE qui a ensuite été utilisée dans une seconde étape pour l'amorçage du PS.



Figure 2.1 – Représentation schématique de la fonctionnalisation d'un polymère suivi d'une polymérisation.

Cette stratégie a déjà été utilisée au laboratoire par Robinet¹¹⁴ pour préparer des copolymères de type PS-*b*-POE-*b*-PS indifféremment par ATRP ou NMP. L'utilisation d'électrolytes constitués de ces copolymères à blocs (avec notamment un POE de 35 kg.mol⁻¹ représentant 65% massique du copolymère) a permis l'obtention de résultats très intéressants d'un point de vue de la conductivité ionique (5.10⁻⁵ S.cm⁻¹ à 40°C) et de la cyclabilité (plus de 100 cycles sans diminution des performances) de la batterie.

[114] M. Robinet. *Thesis*. PhD thesis, Université de Provence, 2010.

2.2. SYNTHÈSE DES COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE POE LINÉAIRE



(a)



(b)

Figure 2.2 – Représentation schématique des architectures des copolymères à blocs à base de POE sous forme linéaire.

Dans la continuité des travaux de Robinet, une partie de nos travaux de recherche a consisté à préparer et évaluer les performances électrochimiques d'électrolytes POE-*b*-PS et PS-*b*-POE-*b*-PS (**figure 2.2**). Notre objectif était également de mettre au point une stratégie de synthèse de ces copolymères à blocs extrapolable à l'échelle industrielle. De plus, un effort conséquent a été fourni pour obtenir une caractérisation précise de la composition des copolymères en essayant de déterminer la présence éventuelle d'homopolymères au sein des échantillons.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie est consacrée à l'étude de la fonctionnalisation de POE commerciaux en macroalcoxyamines d'une part et la polymérisation du styrène à partir d'un POE-SG1 d'autre part. Enfin, la caractérisation de chaque bloc des différents copolymères par des techniques de chromatographie et de RMN est détaillée dans une deuxième partie.

2.2 SYNTHÈSE DES COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE POE LINÉAIRE

D'une manière générale, que ce soit pour la synthèse des diblocs ou des triblocs, à base de POE et de PS, nous avons utilisé le même schéma de synthèse comportant trois étapes réactionnelles présentées sur la **figure 2.3**.

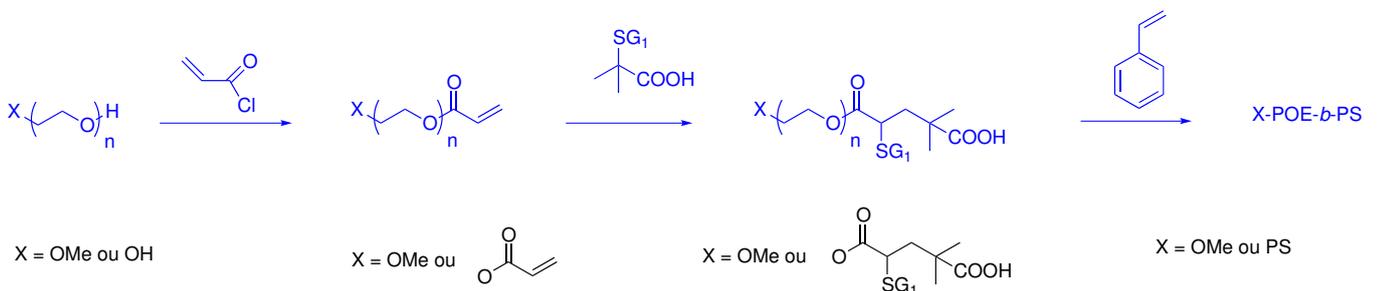


Figure 2.3 – Schéma réactionnel de synthèse de copolymères à blocs à base de POE linéaire.

La première étape consiste à fonctionnaliser le POE-OH ou di-OH en POE-acrylate ou diacrylate correspondant. La seconde étape permet de transformer la chaîne de POE-acrylate en macroalcoxy-

amine correspondante via une réaction d'addition 1,2 radicalaire (IRA *Intermolecular Radical Addition*) de la MAMASG1 sur les extrémités acrylates. Enfin les macroalcoxyamines à base de POE sont utilisées pour amorcer et contrôler la polymérisation du styrène afin d'obtenir les diblocs et triblocs attendus. Chacune de ces étapes est discutée dans la suite de ce document.

2.2.1 SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS DE COPOLYMÈRES À BLOCS

SYNTHÈSE DES ACRYLATES DE POE

D'une manière générale, il existe de nombreux POE disponibles commercialement pour une gamme de poids moléculaire comprise entre 300 et 10^7 g.mol⁻¹. Typiquement, ces polymères sont préparés par ROP de l'oxyde d'éthylène et possèdent des dispersités \bar{M}_w/\bar{M}_n relativement faibles. En général on appelle POE les poly(oxyde d'éthylène) d'un poids moléculaire supérieur à 20000 g.mol⁻¹, au-dessous de cette valeur l'appellation PEG pour poly(éthylène glycol) est couramment utilisée. Les groupements présents aux extrémités de la chaîne de POE dépendent de l'amorceur utilisé.

Dans notre étude, deux types de POE ont été utilisés, le POE-diOH (possédant deux fonctions hydroxyles terminales) et le POE-OH (possédant une fonction hydroxyle et une fonction méthoxyle terminales). Afin de compléter l'étude réalisée par Robinet¹¹⁴, nous avons choisi de préparer des copolymères à blocs en utilisant des POE de masses comprises entre 10 et 35 kg.mol⁻¹. En effet, cette gamme de masse permet d'avoir un bloc conducteur possédant une masse suffisante pour présenter une certaine tenue mécanique tout en limitant la proportion de la phase cristalline.

La fonctionnalisation du POE par une fonction acrylate (*cf p.168*) a été réalisée par estérification de la fonction hydroxyle terminale en présence de chlorure d'acryloyle et de triéthylamine dans le THF à 40°C (*figure 2.4*).



Figure 2.4 – Estérification d'un POE-diOH par le chlorure d'acryloyle.

[114] M. Robinet. *Thesis*. PhD thesis, Université de Provence, 2010.

Plus particulièrement, nous avons réalisé la réaction d'estérification sur plusieurs POE commerciaux monoOH ($10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) ou diOH ($10, 20$ et $35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). En fin de réaction, l'acrylate de POE est purifié par extraction et obtenu par précipitation dans l'éther diéthylique.

D'après les données de RMN¹H, la réaction d'estérification est quasi quantitative (taux de couplage supérieur à 95%) (*cf p.169*). Les POE-acrylates ainsi obtenus sont utilisés dans une IRA avec la MAMASG1 dans le but de préparer les macroalcoxyamines POE-SG1.

ADDITION RADICALE 1,2

Des travaux préalables effectués au laboratoire ont montré que la réaction d'estérification entre l'acide carboxylique de la MAMASG1 et la fonction alcool du POE-OH ne permet pas d'obtenir un taux de couplage élevé¹¹⁵. Afin d'introduire une fonction alcoxyamine sur le POE, les chercheurs du laboratoire ont développé une alternative basée sur l'IRA d'une alcoxyamine sur une double liaison^{116,117}.

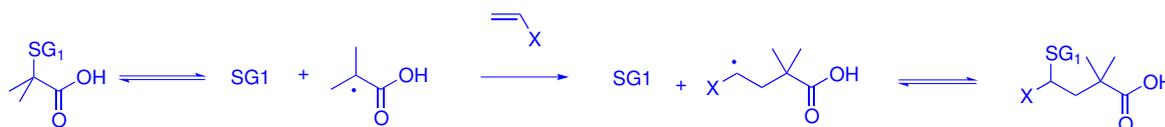


Figure 2.5 – Mécanisme de l'addition radicalaire de la MAMASG1 sur une oléfine activée.

Dans notre cas, la première étape du processus consiste en la rupture homolytique de la liaison C-O de l'alcoxyamine MAMASG1. Il se forme alors le nitroxyde stable SG1 et le radical transitoire 1-carboxy-1-méthyléthyle (MAMA) (**figure 2.5**). Ce radical MAMA peut soit se recombiner avec le SG1 pour former l'alcoxyamine de départ, soit s'additionner sur la fonction acrylate pour conduire à l'adduit de spin correspondant. Le radical ainsi formé peut ensuite se recombiner avec le nitroxyde.

[115] D. Gigmes, J. Vinas, N. Chagneux, C. Lefay, T.N.T. Phan, T. Trimaille, P.-E. Dufils, Y. Guillaueuf, G. Carrot, F. Boue, and D. Bertin. SG1 and BlocBuilder® technology : a versatile toolbox for the elaboration of complex macromolecular architectures. *ACS Symposium Series*, 1024, 245–262, 2009.

[116] P.-E. Dufils, N. Chagneux, D. Gigmes, T. Trimaille, S. Marque, D. Bertin, and P. Tordo. Intermolecular radical addition of alkoxyamines onto olefins : An easy access to advanced macromolecular architectures precursors. *Polymer*, 48, 5219–5225, 2007.

[117] D. Gigmes, P.-E. Dufils, D. Gle, D. Bertin, C. Lefay, and Y. Guillaueuf. Intermolecular radical 1,2-addition of the BlocBuilder MA alkoxyamine onto activated olefins : a versatile tool for the synthesis of complex macromolecular architecture. *Polymer Chemistry*, 2, 1624–1631, 2011.

libre SG1 présent dans le milieu pour donner une nouvelle alcoxyamine

Cette réaction est particulièrement efficace à condition de mettre au point les conditions expérimentales (température et durée) pour lesquelles l'adduit de spin ne se dissocie pas sous l'effet de la température. En effet, cette condition permet d'éviter les réactions d'additions multiples voire de polymérisations non désirées. De plus, il est impératif de choisir une alcoxyamine de départ possédant une énergie de dissociation de la liaison C-O plus faible que celle de l'adduit (**figure 2.6**).

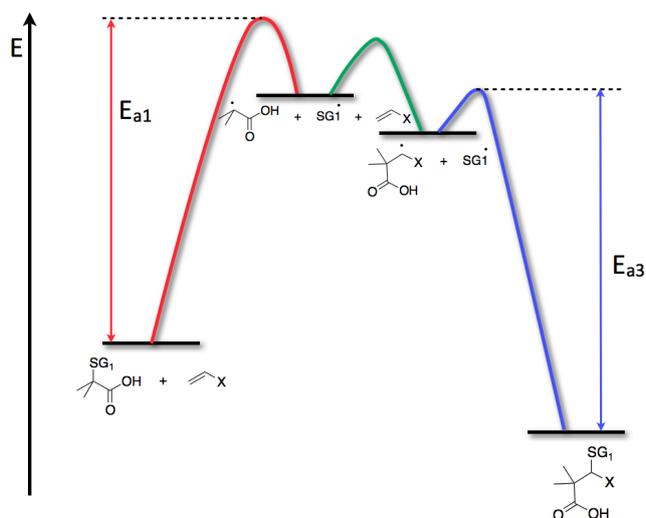


Figure 2.6 – Processus de l'addition radicalaire de la MAMASG1 sur une oléfine activée.

SYNTHÈSE DES POE-SG1

L'addition radicalaire de la MAMASG1 sur la fonction acrylate terminale de POE monoacrylate ($10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) et diacrylate ($10, 20 \text{ et } 35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) préparés au préalable, a été réalisée à 80°C dans l'éthanol pendant 4 heures (*cf p.170*) (**figure 2.7**).

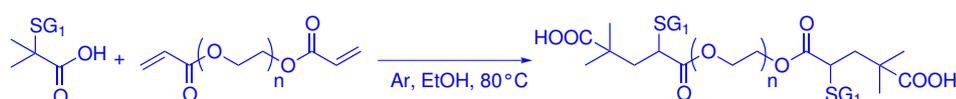


Figure 2.7 – Addition radicalaire 1,2 de la MAMASG1 sur un POE-diacrylate.

En fin de réaction, les alcoxyamines de type POE-SG1 ou POE-(SG1)₂ ont été obtenues par précipitation dans l'éther diéthylique. Quel que soit le POE monoacrylate ou diacrylate utilisé, le taux de couplage calculé à partir des spectres RMN¹H est quantitatif dans la limite de précision de la caractérisation par RMN (*cf p.171*). Les analyses par RMN³¹P corroborent ces résultats et montrent une disparition totale du pic correspondant à la MAMASG1 et l'apparition du pic correspondant à la macroalcoxyamine. Ces macroalcoxyamines ont été ensuite utilisées pour polymériser le styrène par NMP de manière à former le bloc de résistance mécanique.

2.2.2 SYNTHÈSE DES COPOLYMÈRES À BLOCS

POLYMÉRISATION

D'une manière générale la polymérisation du styrène à partir de macroalcoxyamines de POE-SG1 ($10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) et de POE-(SG1)₂ ($10, 20$ et $35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) a été conduite en solution dans l'éthylbenzène à 100°C (*cf p.176*) (*figure 2.8*).

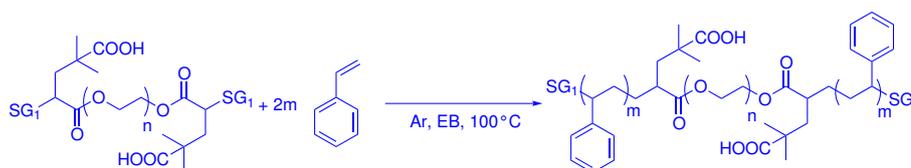
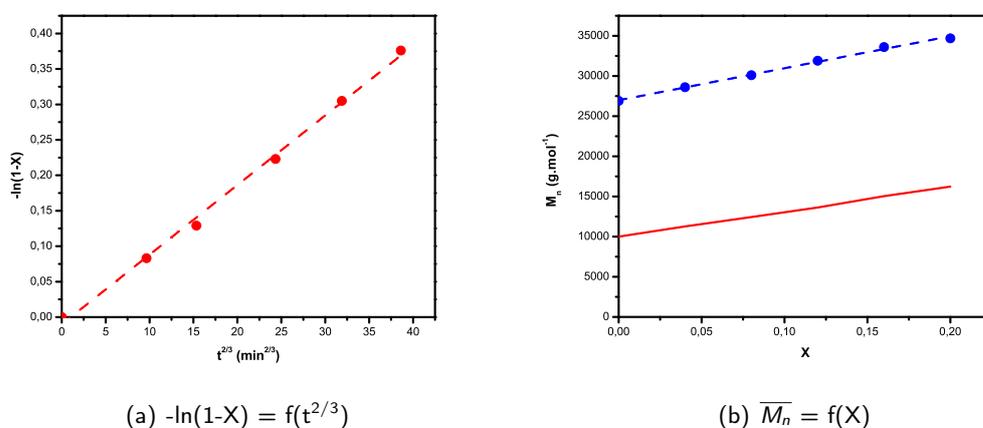


Figure 2.8 – Polymérisation du styrène par NMP à partir d'un POE-diSG1.

En fin de réaction, le POE-*b*-PS est obtenu par précipitation dans l'éther diéthylique. La conversion est calculée à partir des spectres RMN¹H effectués sur des prélèvements du milieu réactionnel et les masses molaires expérimentales sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le DMF avec un étalonnage PS et une détection RI (*cf p. 177*).



(a) $-\ln(1-X) = f(t^{2/3})$

(b) $\overline{M}_n = f(X)$

Figure 2.9 – (a) Evolution de l'expression de $-\ln(1-X)$ (●) en fonction de $t^{2/3}$ et (b) évolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques \overline{M}_{nth} (—), calculées par RMN¹H, et des masses molaires moyenne en nombre expérimentales \overline{M}_{nexp} (●) données par la CES DMF étalonnage PS en fonction de la conversion X pour la cinétique de polymérisation du styrène par NMP à partir du POE-SG1 en solution dans l'éthylbenzène pendant 4 heures à 100°C sous atmosphère inerte (*exp. DG417*).

Pour l'expérience DG417, l'analyse de la *figure 2.9 (a)* montre une évolution linéaire de l'expression $-\ln(1-X)$ en fonction de $t^{2/3}$, caractéristique d'une polymérisation contrôlée¹¹⁸. De plus, l'analyse par CES DMF des échantillons prélevés au cours de la cinétique de polymérisation montre

[118] H. Fischer. The persistent radical effect, a principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. *Chemical Reviews*, 101, 3581–3610, 2001.

une augmentation linéaire de la masse molaire en fonction de la conversion (**figure 2.9 (b)**). Même si ces résultats sont encourageants et démontrent un caractère contrôlé de la polymérisation, il faut néanmoins signaler que l'adéquation entre les masses molaires théoriques, déterminées à partir des données de conversion obtenues par RMN¹H, et les masses expérimentales, obtenues par CES DMF avec un étalonnage PS, n'est pas parfaite. Cette différence, d'environ un facteur 2,5 entre masses théoriques et expérimentales, est probablement liée au fait que les analyses par CES ont été effectuées en utilisant un étalonnage PS. En effet, cet étalonnage PS ne permet pas une détermination exacte de la masse molaire d'un copolymère à blocs dont la nature chimique des deux blocs est différente. Malgré cet inconvénient, l'analyse par CES nous a permis de mettre en évidence l'efficacité d'amorçage des macroalcoxyamines de POE et la formation des copolymères à blocs POE-*b*-PS et PS-*b*-POE-*b*-PS

CARACTÉRISATION PAR CES

Plus particulièrement, l'analyse de la **figure 2.10** montre sans ambiguïté la formation du copolymère tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS (**DG455**), caractérisé par un décalage du pic vers les hautes masses molaires. Le POE-SG1 (**DG438**) est élué à 19 mL alors que le copolymère à blocs est élué à 17,5 mL. De plus, dans le cas du copolymère, la superposition des signaux obtenus par détection RI et par détection UV (à 254 nm) confirme la présence de PS dans le copolymère. En effet, en UV, seul le bloc de PS est détectable, le POE n'absorbant pas à cette longueur d'onde.

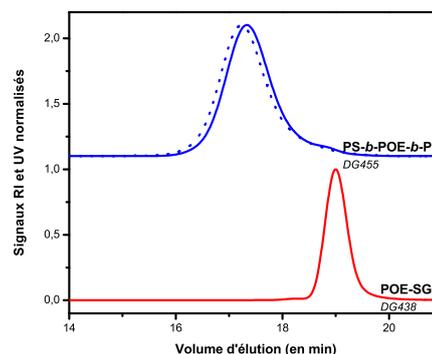


Figure 2.10 – Chromatogrammes CES THF détection UV (---) et détection RI (—) du POE-diSG1 (**DG438**) et du copolymère PS-*b*-POE-*b*-PS (exp. **DG455**).

Toutefois, il est à signaler que sur le chromatogramme du tribloc, un épaulement est observé à un volume d'élution correspondant à 19 min. Il est raisonnable de penser que cet épaulement correspond au POE-SG1 initial et suggère donc que toutes les chaînes de POE n'ont pas amorcé la polymérisation. En conséquence, il existe très certainement du POE sous forme d'homopolymère dans le copolymère PS-*b*-POE-*b*-PS. Cet homopolymère pourrait résulter d'un ensemble de réactions de terminaison de macroradicaux de POE ou de POE résiduel non fonctionnalisé par une alcoxyamine.

2.3. CARACTÉRISATION APPROFONDIE DES BLOCS DES COPOLYMÈRES

Afin de caractériser de manière approfondie les copolymères à blocs que nous avons synthétisé, d'autres techniques d'analyses complémentaires ont été utilisées. Plus particulièrement, les échantillons ont été analysés par :

- RMN de diffusion (DOSY *Diffusion Ordered Spectroscopy*),
- chromatographie liquide aux conditions critiques (LCCC *Liquid Chromatography at Critical Condition*),
- et chromatographie d'éluion de polymères par gradient de solvants (GPEC *Gradient Polymer Elution Chromatography*).

Les objectifs de ces analyses sont multiples et ont été envisagés pour nous aider à déterminer la présence éventuelle d'homopolymères d'une part de POE ou de PS au sein de nos échantillons.

2.3 CARACTÉRISATION APPROFONDIE DES BLOCS DES COPOLYMÈRES

2.3.1 CARACTÉRISATION PAR RMN DOSY

PRINCIPE¹¹⁹

En RMN¹H, la détermination de la masse molaire des blocs d'un copolymère ne posent à priori pas de problème si la masse d'un des blocs est connue précisément. Cependant, il est souvent très difficile de différencier les signaux d'un homopolymère de celui du bloc de même nature, ce qui peut biaiser le calcul de la masse des blocs. Pour pallier ce problème, la technique de la RMN DOSY apparaît comme une alternative intéressante. Cette technique, dérivée de la technique PGSE (*Pulsed Gradient Spin Echo*)^{120,121}, permet d'obtenir des spectres RMN 3D avec en largeur les déplacements chimiques, en profondeur la diffusion des espèces et en hauteur les intensités des pics.

[119] S. Viel, M. Mazarin, R. Giodanengo, T.N.T. Phan, L. Charles, S. Caldarelli, and D. Bertin. Improved compositional analysis of block copolymers using diffusion ordered NMR spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 654, 45–48, 2009.

[120] B. Antalek. Using pulsed gradient spin echo NMR for chemical mixture analysis : How to obtain optimum results. *Concepts in Magnetic Resonance*, 14, 225–258, 2002.

[121] W.S. Price. Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion : Part 1. basic theory. *Concepts in Magnetic Resonance*, 9, 299–336, 1997.

L'étude d'homopolymères par RMN DOSY a déjà été reportée^{122–124}. Toutefois, il n'existe que très peu d'exemples d'analyses de copolymères à blocs par cette technique¹²⁵, car la dispersité des polymères et les calculs permettant d'accéder aux valeurs de diffusion compliquent sérieusement l'analyse des données expérimentales. En pratique les spectres RMN¹H sont mesurés en faisant varier l'amplitude des impulsions de gradient du champ magnétique. L'intensité des signaux recueillis pour chaque espèce contenue

dans l'échantillon dépend uniquement du coefficient de diffusion de cette espèce et donc, dans le cas de macromolécules, de la masse molaire du polymère.

Le potentiel de la technique DOSY pour la caractérisation de copolymères à blocs est illustré ci-après par l'analyse des résultats d'échantillons POE-*b*-PS brut et purifié ainsi que des deux homopolymères POE et PS correspondants synthétisés au laboratoire¹¹⁹. L'analyse par RMN DOSY de chaque échantillon donne quatre spectres notés (a) à (d) et repris sur la **figure 2.11**.

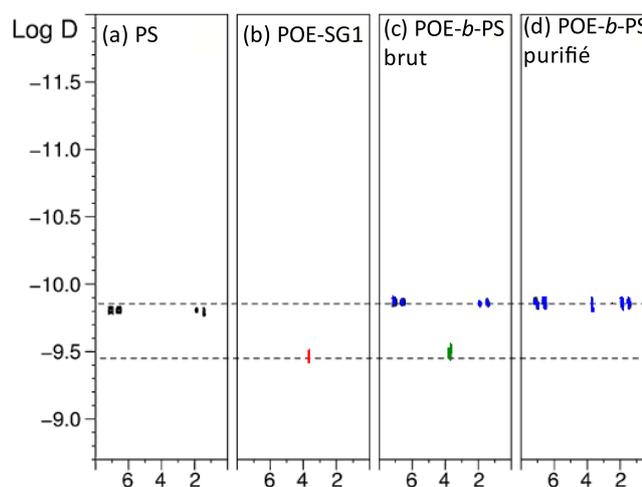


Figure 2.11 – Expression logarithmique de la diffusion D des pics de RMN¹H en fonction du déplacement chimique pour : (a) un homoPS de 10kg.mol^{-1} , (b) un homoPOE-SG1 de 2kg.mol^{-1} et un dibloc POE(2kg.mol^{-1})-*b*-PS(10kg.mol^{-1}) avant (c) et après (d) purification du milieu réactionnel.

[122] S. Viel, D. Capitani, L. Mannina, and A. Segre. Diffusion-ordered NMR spectroscopy : A versatile tool for the molecular weight determination of uncharged polysaccharides. *Biomacromolecules*, 4, 1843–1847, 2003.

[123] M. Mazarin, S. Viel, B. Allard-Breton, A. Thevand, and L. Charles. Use of pulsed gradient spin echo NMR as a tool in MALDI method development for polymer molecular weight determination. *Analytical Chemistry*, 78, 2758–2764, 2006.

[124] A. Jerschow and N. Muller. Diffusion-separated nuclear magnetic resonance spectroscopy of polymer mixtures. *Macromolecules*, 31, 6573–6578, 1998.

[125] P.N. Zawaneh, A.M. Doody, A.N. Zelikin, and D. Putnam. Diblock copolymers based on dihydroxyacetone and ethylene glycol, Synthesis, characterization, and nanoparticle formulation. *Biomacromolecules*, 7, 3245–3251, 2006.

[119] S. Viel, M. Mazarin, R. Giodanengo, T.N.T. Phan, L. Charles, S. Caldarelli, and D. Bertin. Improved compositional analysis of block copolymers using diffusion ordered NMR spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 654, 45–48, 2009.

– (a) cas d'un homopolymère de PS

L'analyse de ce spectre montre que les signaux caractéristiques des protons vinyliques (7 ppm) et des protons de la chaîne principale (2 ppm) du PS diffusent à la même vitesse ($D = 1,52 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Cette vitesse de diffusion dépend de la masse de PS ($10 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$). Un PS de masse molaire plus petite ou plus grande posséderait un coefficient de diffusion plus élevé et plus faible respectivement.

– (b) cas d'un homopolymère de POE-SG1

Dans le cas du POE-SG1 de $2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, d'après la tache de corrélation des protons caractéristiques $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, il apparaît que le coefficient de diffusion est, comme attendu, près de deux fois plus élevé ($D = 3,32 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) que celui de l'homopolymère de PS d'une masse molaire de $10 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

– (c) cas d'un milieu réactionnel de polymérisation du styrène à partir d'un POE-SG1

Ce cas correspond à l'analyse du milieu réactionnel obtenu en fin de polymérisation du styrène amorcé par un POE-SG1 de $2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Le copolymère formé est un dibloc POE-*b*-PS d'une masse totale de $12 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les signaux caractéristiques du PS possèdent un coefficient de diffusion de $1,31 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ qui est plus faible que celui de l'homopolymère de PS de $10 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ car le copolymère a une masse totale de $12 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. En toute logique, pour un copolymère POE-*b*-PS pur, les signaux caractéristiques du POE devrait avoir un coefficient de diffusion semblable à celui des signaux caractéristiques du PS. Or la valeur de D pour le POE de l'échantillon non purifié est de $2,61 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Comme attendu, cette valeur est différente de la valeur de l'homopolymère de POE-SG1 de départ mais elle diffère également de la valeur de diffusion des signaux PS. Par conséquent, cette analyse met en évidence la présence d'homopolymères de POE résiduel au sein de l'échantillon de copolymère. La valeur de diffusion obtenue pour la tache de corrélation du POE est alors la moyenne pondérée entre la diffusion du POE sous forme d'homopolymère à $3,32 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et sous forme de copolymère à $1,31 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Enfin, la corrélation des données expérimentales à des valeurs de D théoriques permettent d'affirmer que le pourcentage molaire de POE sous forme d'homopolymère est de 20%.

– (d) cas d'un copolymère POE-*b*-PS purifié

Dans ce cas, le milieu réactionnel du cas (c) a été purifié par précipitation sélective dans l'éthanol ce qui permet d'éliminer l'homopolymère de POE résiduel. Les signaux caractéristiques du PS

et du POE au sein du copolymère possèdent tous la même valeur de diffusion à $1,31.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ce qui prouve que les blocs constitués de chacun de ces deux polymères sont liés par une liaison covalente.

RÉSULTATS

L'objectif de cette analyse est de déterminer la présence d'homopolymères dans les échantillons de dibloc POE-*b*-PS que nous avons préparés. Plus particulièrement, un POE-SG1 de 10 kg.mol^{-1} (**DG414**) et deux copolymères diblocs POE(10 kg.mol^{-1})-*b*-PS (**DG415** et **DG417**) ont été analysés (**figure 2.12**). Pour les deux copolymères, les signaux caractéristiques du PS (7 ppm) et du POE (3,5 ppm) possèdent la même valeur de diffusion. On peut donc affirmer que ces copolymères ne contiennent pas d'homopolymères de POE.

Il est à noter que l'épaisseur des taches caractéristiques des blocs observables sur la **figure 2.12** le long de l'axe des valeurs de diffusion est plus large dans le cas du POE que dans le cas du PS. Ce phénomène n'est pas dû à une imprécision de mesure mais à l'intensité des pics. En effet, il faut voir la **figure 2.12** comme une coupe 2D des spectres 3D dont le troisième

axe est l'intensité des pics. Cette coupe 2D est réalisée à un niveau permettant de détecter les si-

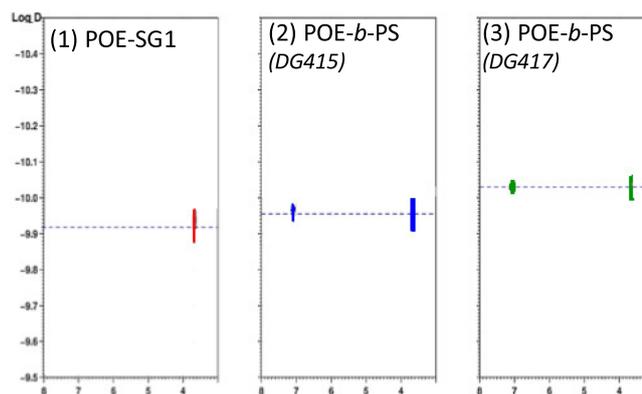


Figure 2.12 – Expression logarithmique de la diffusion D des pics de RMN¹H en fonction du déplacement chimique pour : (1) un homoPOE-SG1 de 10 kg.mol^{-1} (**DG414**), (2) un dibloc POE(10 kg.mol^{-1})-*b*-PS($2,4 \text{ kg.mol}^{-1}$) (**DG415**) et (3) un dibloc POE(10 kg.mol^{-1})-*b*-PS($6,3 \text{ kg.mol}^{-1}$) (**DG417**).

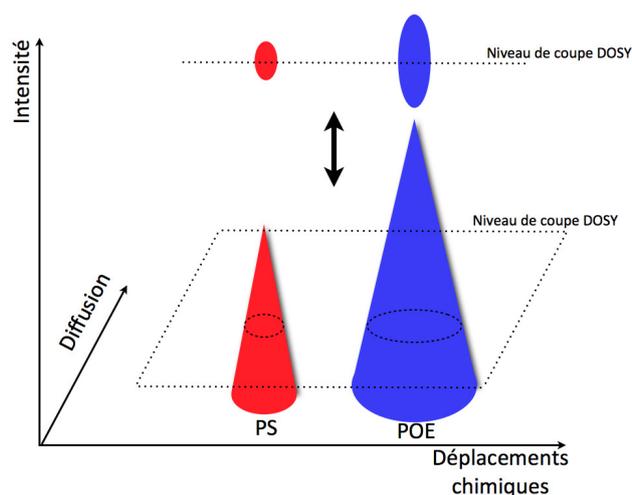


Figure 2.13 – Représentation schématique du niveau de la coupe pour la carte DOSY.

2.3. CARACTÉRISATION APPROFONDIE DES BLOCS DES COPOLYMÈRES

gnaux caractéristiques du POE et du PS avec une bonne résolution. Or, du fait de la composition des copolymères à blocs, le signal du POE est plus intense que le signal du PS. Ainsi à un même niveau de coupe, le pic du POE est coupé relativement plus bas (**figure 2.13**) et apparaît alors plus large.

En résumé, d'après les analyses par RMN DOSY, les échantillons de copolymères diblocs POE-*b*-PS que nous avons préparé ne contiennent ni d'homopolymère de POE, ni d'homopolymère de PS. Ce type d'analyses doit être poursuivie sur les copolymères de type triblocs.

2.3.2 CARACTÉRISATION PAR LCCC

PRINCIPE¹²⁶

La chromatographie liquide est largement utilisée pour la caractérisation des macromolécules. Typiquement, la solution d'échantillon à analyser est entraînée par un éluant à travers une colonne remplie d'un matériau poreux constituant la phase stationnaire. Le volume d'éluant nécessaire pour faire passer l'échantillon à travers la colonne est le volume d'élution.

Ce volume d'élution V_e du polymère est donné par la **relation (2.1)** suivante

$$V_e = V_i + K_d V_p \quad (2.1)$$

où V_i est le volume interstitiel, c'est-à-dire en dehors des particules constituant la phase stationnaire, V_p est le volume des pores qui est défini par $V_p = V_t - V_i$ avec V_t le volume total de la colonne et K_d le coefficient de distribution du polymère.

K_d représente le ratio des concentrations en polymères partagés entre la phase stationnaire et la phase mobile. Lorsque le polymère dissout dans la phase mobile interagit avec la phase stationnaire, ce coefficient de distribution est relié à la variation d'énergie libre de Gibbs ΔG (**relation 2.2**).

$$K_d = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{RT}\right) \quad (2.2)$$

où R est la constante des gaz parfait, T la température, ΔH et ΔS sont les variations enthalpiques et entropiques liées à la variation de l'énergie libre.

[126] B. Luneau. *Thesis*. PhD thesis, Université de Provence, 2006.

Selon la prédominance des interactions enthalpiques et entropiques, trois modes d'élutions sont possibles (**figure 2.14**). Le mode exclusion, utilisé en CES pour la détermination des masses molaires des polymères, le mode interaction qui est le plus utilisé pour l'analyse d'oligomères et la séparation de polymères selon leur nature chimique. Enfin, à l'interface de ces deux phénomènes, il existe un mode particulier connu sous le nom de conditions critiques.

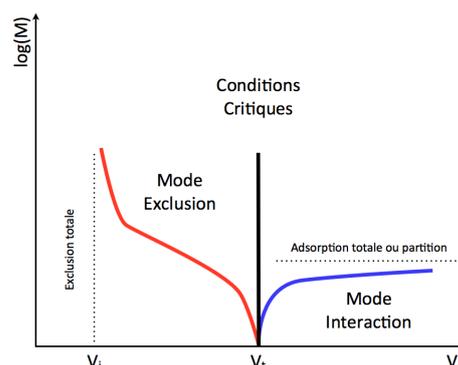


Figure 2.14 – Représentation schématique des modes d'élution en chromatographie liquide selon l'importance des interactions enthalpiques et entropiques du polymère avec la phase stationnaire.

Un bref descriptif de chacun de ces modes est repris ci-dessous.

1. Mode exclusion

Dans ce cas, les phénomènes dominants sont les interactions entropiques. Typiquement, plus l'échantillon a un poids moléculaire faible, plus son volume hydrodynamique est petit. Ainsi le polymère peut accéder à un plus grand nombre de pores et donc, son temps de parcours dans la colonne est plus long. Par conséquent, les chaînes de haut poids moléculaire sont éluées en premier et les faibles masses en dernier.

2. Mode Interaction

Ce mode est régi par les interactions enthalpiques. Plus l'échantillon a un poids moléculaire élevé, plus le nombre de sites d'interactions possibles avec la phase stationnaire est important et par conséquent, le polymère sera retenu plus longtemps dans la colonne.

3. Mode conditions critiques

Dans ce cas, les interactions entropiques et enthalpiques se compensent. Tous les polymères non fonctionnels, quelle que soit leur masse sont élués au même volume d'élution soit le volume total de la colonne car, ici, K_d vaut 1. Ce phénomène a d'abord été observé par Belenky^{127,128}

[127] M.D. Belenky, B.G. and Valchikhina, I.A. Vakhtina, E.S. Gankina, and O.G. Tarakanov. Thin-layer chromatography of oligomers. *Journal of Chromatography A*, 129, 115–124, 1976.

[128] B.G. Belenky, E.S. Gankina, M.B. Tennikov, and L.Z. Vilenchik. Fundamental aspects of adsorption chromatography of polymers and their experimental verification by thin-layer chromatography. *Journal of Chromatography A*, 147, 99–110, 1978.

2.3. CARACTÉRISATION APPROFONDIE DES BLOCS DES COPOLYMÈRES

puis étudié d'un point de vue théorique et nommé LCCC par Gorbunov et Skvortsov^{129,130}. Aux conditions critiques, la chaîne de polymère devient chromatographiquement invisible et donc, le temps de rétention ne dépend que des groupes fonctionnels ou, dans le cas de copolymères à blocs, de la taille du bloc chromatographiquement visible.

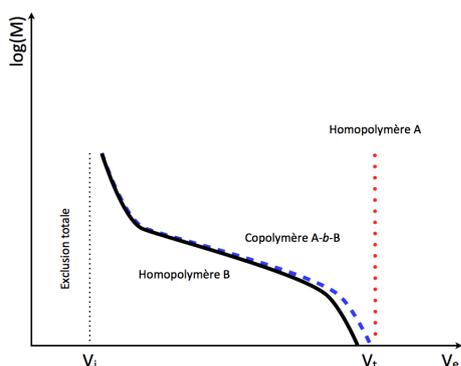


Figure 2.15 – Représentation schématique de la masse molaire des blocs en fonction du volume d'élution dans les conditions critiques du bloc A : homopolymère A (—), homopolymère B (· · ·) et copolymère A-b-B (- - -)

Ainsi la LCCC est une méthode de choix pour la caractérisation de copolymères à blocs^{131,132} et a été utilisée avec succès pour la caractérisation de PS-*b*-PMMA par exemple¹³³. Cependant, les travaux reportant l'utilisation de la LCCC pour l'analyse de copolymères à blocs amphiphiles sont plus rares. Dans ce cas le problème est lié à la capacité d'auto-organisation des polymères amphiphiles qui empêche la chaîne d'avoir une conformation totalement libre.

D'un point de vue théorique, certains modèles permettent de décrire le comportement du

copolymère aux conditions critiques. Historiquement, le premier est le modèle "*random walk chain*" de Skvortsov¹³⁴ qui a été amélioré par le modèle "*self-avoiding walk chain*" de Cifra¹³⁵. Ces modèles

[129] A.M. Skvortsov, B.G. Belenky, E.S. Gankina, and M.N. Tennikov. Agreement between the behaviour of a real macromolecule and a gaussian chain during adsorption in pores. *Polymer Science U.S.S.R.*, 20, 768–778, 1978.

[130] A.M. Skvortsov, A.A. Gorbunov, Y.B. Zhulina, and T.M. Birshtein. The behaviour of macromolecules in limited volumes. *Polymer Science U.S.S.R.*, 20, 919–930, 1978.

[131] J. Falkenhagen and H. Much. Characterization of block copolymers by liquid adsorption chromatography at critical conditions. 1. diblock copolymers. *Macromolecules*, 33, 3687–3693, 2000.

[132] H. Pasch, C. Brinkmann, and Y. Gallot. Chromatographic investigations of macromolecules in the critical range of liquid chromatography, 4. analysis of poly(styrene-*b*-methyl methacrylate). *Polymer*, 34, 4100–4104, 1993.

[133] H. Pasch, Y. Gallot, and B. Trathnigg. Chromatographic investigations of macromolecules in the critical range of liquid chromatography, 7. analysis of the poly(methyl methacrylate) block in poly(styrene-*b*-methyl methacrylate). *Polymer*, 34, 4986–4989, 1993.

[134] A.M. Skvortsov and A.A. Gorbunov. Principles of chromatographic separation of block copolymers on porous adsorbents. *Polymer Science U.S.S.R.*, 21, 371–380, 1979.

[135] P. Cifra and T. Bleha. Steric exclusion/adsorption compensation in partitioning of polymers into micropores in good solvents. *Polymer*, 41, 1003–1009, 2000.

démontrent que dans le cas des conditions critiques du bloc A d'un dibloc A-*b*-B, la masse molaire du second bloc B peut être estimée à l'aide d'une calibration d'homopolymères de B (**figure 2.15**). Néanmoins cette estimation n'est pas valable pour de petites masses du bloc B.

D'un point de vue expérimental, les conditions critiques peuvent être obtenues :

- soit à l'aide d'un mélange d'éluants : l'un des éluants, l'adsorli favorise l'interaction du polymère avec la phase stationnaire tandis que l'autre, le desorli, favorise les interactions avec la phase mobile. Pour trouver les conditions, l'éluant à caractère desorli est utilisé pour la phase mobile, puis la proportion d'éluant à caractère adsorli est augmenté jusqu'à l'élution des polymères de manière indépendante de la masse molaire.
- soit par variation de température de l'éluant : cette stratégie consiste à faire varier la température de l'éluant pour lequel le caractère adsorli/desorli dépend de la température.

CONDITIONS CRITIQUES PS

Avec notre système chromatographique, les conditions critiques du PS ont été obtenues en utilisant un seul éluant, le DMF à 80°C (*cf p.165*). Dans ces conditions, les PS (standards) possèdent un même volume d'élution égale à 6,1 mL quelle que soit leur masse molaire (**figure 2.16 (a)**).

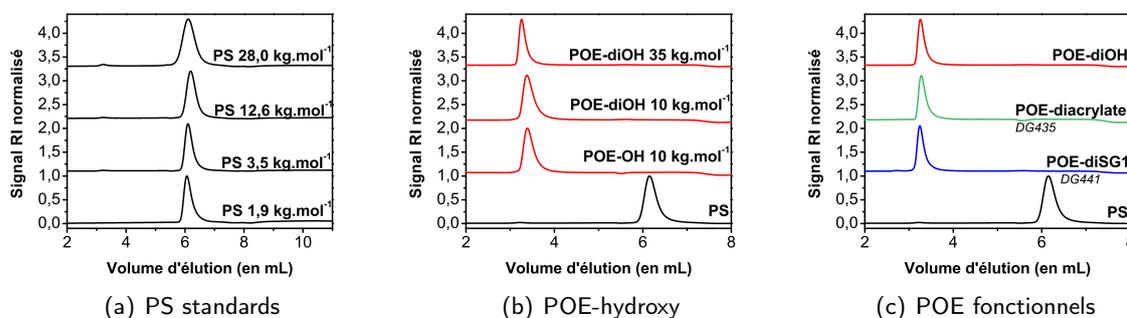


Figure 2.16 – Chromatogrammes LCCC conditions critiques PS pour des (a) des PS standards, (b) POE commerciaux de différents poids moléculaires et (c) POE-diOH, POE-diacrylate (**DG435**) et POE-diSG1 (**DG441**) de 35 kg.mol⁻¹.

Les POE commerciaux sont élués en mode d'exclusion, c'est à dire qu'un POE 35 kg.mol⁻¹ est élué à 3,2 mL avant un POE 10 kg.mol⁻¹ à 3,5 mL qu'il soit monohydroxy ou dihydroxy (**figure 2.16 (b)**). En effet, en mode exclusion, les fonctions présentes en bout de chaîne du POE n'ont pas d'influence sur le volume d'élution. C'est pourquoi, comme attendu, les différents POE fonctionnels (-OH, -acrylate ou -SG1) possèdent tous le même volume d'élution pour une masse donnée (**figure 2.16 (c)**).

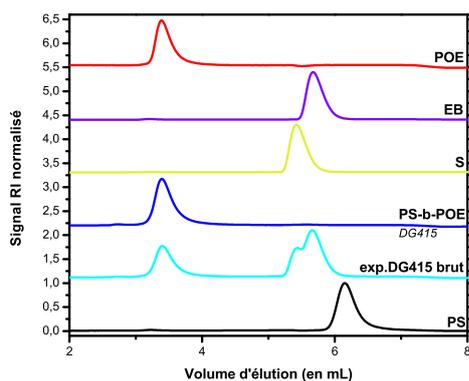


Figure 2.17 – Chromatogrammes LCCC conditions critiques PS (a) pour le dibloc POE(10 kg.mol^{-1})-b-PS($2,4 \text{ kg.mol}^{-1}$) brut de fin de réaction et purifié (DG415), pour le styrène, pour l'éthylbenzène et le POE 10 kg.mol^{-1} .

L'analyse de l'échantillon **DG415 brut** du milieu réactionnel aux conditions critiques PS conduit au chromatogramme (**figure 2.17**) qui présente trois pics à 3,5 ; 5,3 et 5,6 mL. Le pic à 3,5 mL est attribué au copolymère **DG415** attendu. En effet, il possède le même volume d'élution que celui de l'homopoe de 10 kg.mol^{-1} . Les autres pics à 5,3 et 5,6 mL correspondent respectivement au styrène résiduel et à l'éthylbenzène utilisé comme solvant lors de la synthèse des copolymères. De manière intéressante, cette analyse révèle également l'absence d'homopolymère PS qui aurait pu être amorcé thermiquement¹³⁶.

Après purification par précipitation dans l'éther, l'échantillon **DG415** ne présente plus qu'un seul pic attribué au copolymère attendu.

Dans les conditions critiques LCCC PS, le bloc de PS est chromatographiquement invisible et le volume d'élution du copolymère ne dépend que de la masse du POE qui compose le bloc conducteur (**figure 2.18 (a)**). Dans le cas de copolymères tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS (**DG406** et **DG415**), les blocs sont tous deux chromatographiquement invisibles. En effet, un dibloc ou un tribloc dont le bloc conducteur est un POE de 10 kg.mol^{-1} possède le même volume d'élution qu'un homopoe correspondant (**figure 2.18 (b)**). Un second pic minoritaire est observé vers les faibles volumes d'élutions à 2,8 mL. Ces pics pourraient être dus à une population de chaînes de polymères issue des réactions de recombinaison irréversibles lors du procédé de synthèse. Dans ce cas, le copolymère formé présente alors deux blocs de POE (**figure 2.18 (a)**).

En résumé, l'analyse aux conditions critiques du PS de nos copolymères permet d'affirmer que l'échantillon de copolymères ne contient pas d'homopolymère de PS. Néanmoins, le même type d'analyses aux conditions critiques du POE sont nécessaires pour conclure quant à la présence d'homopolymères de POE dans l'échantillon ou pour déterminer la masse molaire du bloc de PS à partir d'un étalonnage d'homopS standards.

[136] A.S. Almeida, K. Wada, and A.R. Secchi. Simulation of styrene polymerization reactors, Kinetic and thermodynamic modeling. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25, 337–349, 1998.

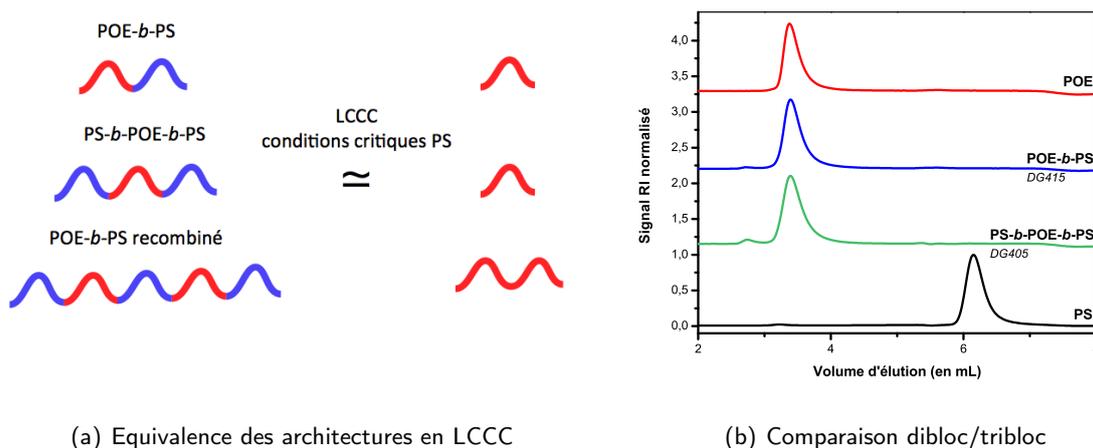


Figure 2.18 – (a) Représentation schématique de l'équivalence entre les copolymères analysés et les blocs chromatographiquement visibles par LCCC conditions critiques PS et (b) LCCC conditions critiques PS pour le dibloc POE(10 kg.mol⁻¹)-*b*-PS(2,4 kg.mol⁻¹) (DG415), pour le tribloc PS(1,9 kg.mol⁻¹)-*b*-POE(10 kg.mol⁻¹)-*b*-PS(1,9 kg.mol⁻¹) (DG405) et le POE 10 kg.mol⁻¹.

CONDITIONS CRITIQUES POE

A notre connaissance, il n'existe pas d'analyse de copolymères à blocs à base de POE et de PS par LCCC aux conditions critiques POE. Avec notre système chromatographique, nous avons obtenu les conditions critiques du POE en utilisant un éluant constitué d'un mélange ternaire de solvants (chloroforme, méthanol et *n*-heptane) (*cf p.165*). Dans le chloroforme utilisé seul, les POE sont fortement adsorbés à la phase stationnaire. En mélange 90% chloroforme et 10% méthanol (v/v), les POE sont élués en mode exclusion stérique. Les conditions critiques sont effectivement obtenues en combinant du *n*-heptane avec le mélange chloroforme-méthanol (chloroforme/méthanol/*n*-heptane(v/v/v) 58,05/6,45/35,50). Selon les proportions en chacun des solvants, le mode d'éluion passe de celui de l'exclusion à celui de l'interaction (**figure 2.19 (a)**). Ce type de courbe en forme de "S" a déjà été reporté¹³⁷.

Une deuxième difficulté dans l'obtention des conditions critiques POE est liée à la masse molaire du POE. En effet, pour des masses inférieures à 10000 g.mol⁻¹, les résultats sont cohérents et le volume d'éluion reste semblable quelle que soit la masse du POE (**figure 2.19 (b)**). Toutefois, pour des masses plus hautes, un mauvais recouvrement du pic est observé, c'est à dire qu'une partie de l'échantillon reste adsorbé dans la colonne (**figure 2.20**). Ce problème, observé uniquement pour les

[137] W. Lee, H. Lee, H.C. Lee, D. Cho, and T. Chang. Retention behavior of linear and ring polystyrene at the chromatographic critical condition. *Macromolecules*, 35, 529–538, 2002.

2.3. CARACTÉRISATION APPROFONDIE DES BLOCS DES COPOLYMÈRES

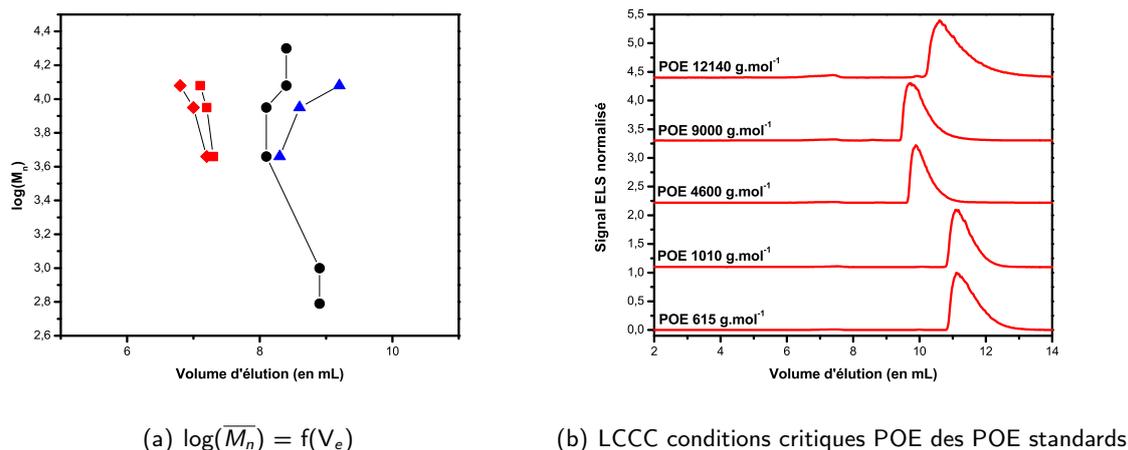


Figure 2.19 – (a) Expression logarithmique du (\overline{M}_n) des standards de POE en fonction du volume d'élution pour différentes compositions du mélange ternaire éluant chloroforme/méthanol/n-heptane (v/v/v) (58,5/6,5/35,0 ♦), (57,6/6,4/36,0 ■), (56,7/6,3/37,0 ▲) et (58,0/6,5/35,5 ●) et (b) chromatogrammes LCCC conditions critiques POE pour standards de POE-OH de différents poids moléculaires.

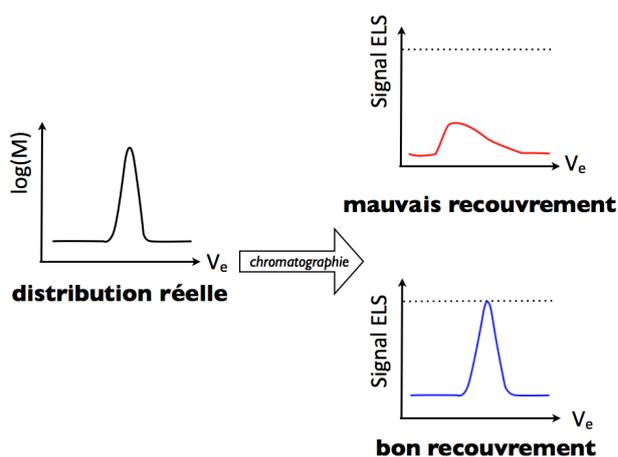


Figure 2.20 – Représentation schématique du phénomène de recouvrement des pics chromatographiques.

POE de masse supérieure à 10000 g.mol^{-1} , est lié à la taille des pores de colonnes (100 Å)^{138,139}. En perspectives de cette étude, il faudrait donc utiliser des colonnes de 200 ou 300 Å.

En utilisant les conditions critiques du POE, nous avons pu caractériser les différents POE fonctionnels (-OH, -acrylate et -SG1) de 10 kg.mol^{-1} uni-

quement (**figure 2.21 (a)**). Typiquement, le POE-acrylate (7 mL) possède un volume d'élution plus faible que celui du POE (10 mL) correspondant. Ce résultat est attribué à la différence de polarité entre l'alcool et l'acrylate. Malheureusement, sur la plupart des chromatogrammes, nous avons observé un pic du système chromatographique au même volume d'élution que celui des homopolymères

[138] D. Berek, M. Janco, and G.R. Meira. Liquid chromatography of macromolecules at the critical adsorption point. ii. role of column packing, Bare silica gel. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 36, 1363–1371, 1998.

[139] K. Baran, S. Laugier, and H. Cramail. Investigation of molecular dimensions of polystyrene as a function of the solvent composition, application to liquid chromatography at the exclusion-adsorption transition point. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200, 2074–2079, 1999.

de POE standards. Ainsi, il est impossible d'affirmer avec certitude que les différents échantillons analysés dans ces conditions ne contiennent aucune trace de POE-OH. Néanmoins, il est raisonnable de considérer que si du POE hydroxy est présent dans les échantillons de POE-acrylate, cette quantité résiduelle est minime.

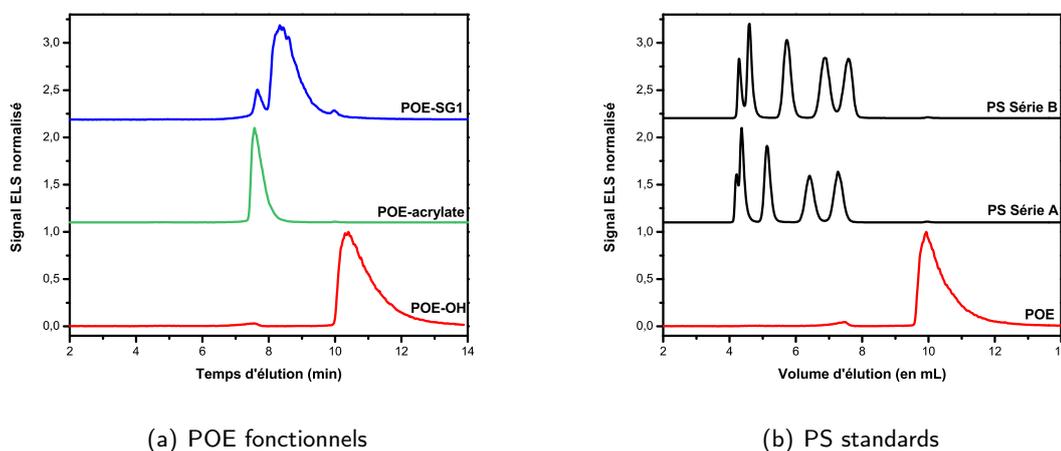


Figure 2.21 – Chromatogrammes LCCC conditions POE pour les POE monofonctionnels de $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et (b) pour des PS standards.

En revanche, l'analyse d'un échantillon de POE-SG1 révèle la présence d'une quantité non négligeable de POE-acrylate. Ce résultat est plus surprenant car, selon les données de RMN¹H, la réaction d'addition 1,2 était quantitative. Il faut signaler que les résultats de RMN sont à prendre avec précautions. En effet, la valeur de l'intégration des pics des protons vinyliques par RMN est très faible en comparaison de l'intégration des pics des protons du POE et conduit inévitablement à des approximations. Cette information est importante car le POE-acrylate pourrait alors intervenir lors de l'étape de propagation de la polymérisation du styrène à partir du POE-SG1.

Nous avons vu précédemment que, dans le cas de copolymères à blocs, la CES ne permet pas d'obtenir les masses expérimentales réelles des polymères. En revanche, la LCCC aux conditions critiques POE nous a permis de déterminer la masse molaire totale de nos échantillons de POE-*b*-PS et PS-*b*-POE-*b*-PS. En effet, le bloc de POE est chromatographiquement invisible dans ces conditions d'analyses et donc l'étude des copolymères à blocs revient à étudier maintenant des homopolymères de PS. Pratiquement, afin d'évaluer les masses molaires des blocs de PS, nous avons tout d'abord effectué un étalonnage, dans les conditions critiques du POE à partir de deux séries de PS standards (*cf p.164*) de masses molaires différentes (**figure 2.21 (b)**). L'analyse de cette figure montre clairement

2.3. CARACTÉRISATION APPROFONDIE DES BLOCS DES COPOLYMÈRES

que les PS standards sont élués en mode exclusion ce qui valide donc la possibilité de déterminer la masse des blocs PS de nos échantillons.

Ainsi, plusieurs échantillons de copolymères (**DG455**, **DG415** et **DG406**) que nous avons synthétisés ont été analysés par LCCC conditions critiques POE. L'analyse de la **figure 2.22 (a)** montre que, quel que soit l'échantillon, le pic attribué au copolymère possède un épaulement vers 7 mL correspondant au temps d'éluion du POE-acrylate. Le bloc de POE étant chromatographiquement invisible, le volume d'éluion du copolymère ne dépend que de la quantité totale de PS dans les blocs de PS. Enfin, il existe une bonne adéquation entre les valeurs de masses expérimentales des blocs PS obtenues par LCCC conditions POE et les valeurs calculées à partir des données RMN¹H (**figure 2.22 (b)**).

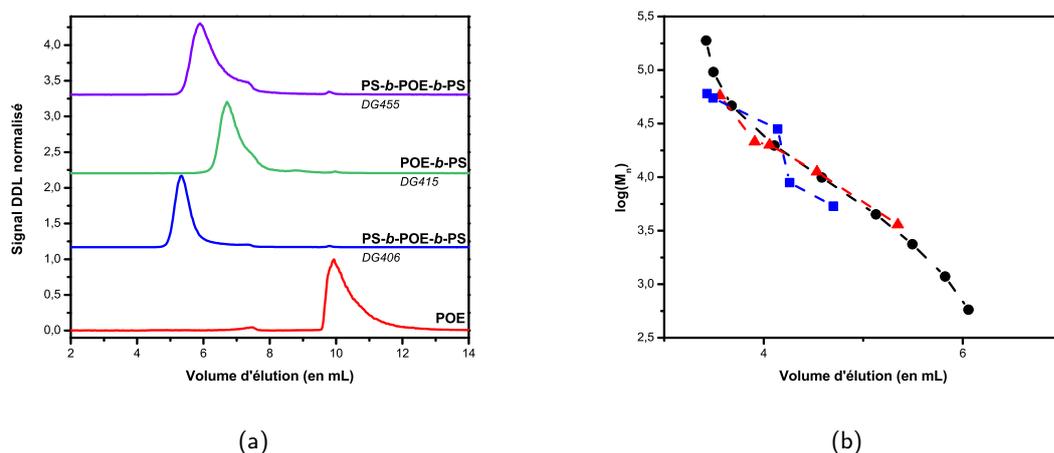


Figure 2.22 – Chromatogrammes LCCC conditions critiques POE pour (a) des diblocs POE($10\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)-b-PS($2,4\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) (**DG415**) et triblocs PS($1,9\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)-b-POE($10\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)-b-PS($1,9\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) (**DG455**) et PS($4,7\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)-b-POE($10\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)-b-PS($4,7\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) (**DG406**) et (b) calibration en LCCC conditions POE pour le PS (●) et comparaison avec les masses calculées à partir des données RMN¹H pour les diblocs (▲) et les triblocs (■).

En résumé, les échantillons de copolymères à blocs POE-b-PS contiennent une faible quantité du POE-acrylate résiduel et peut-être une très faible quantité de POE-OH. Il n'a pas été possible de quantifier ces quantités ni d'affirmer que le POE-acrylate ne réagit pas partiellement lors de la polymérisation du styrène. La LCCC, aux conditions critiques de chaque bloc, de copolymères à blocs à base de POE et de PS permet de mettre en évidence la présence d'homopolymères au sein des échantillons. Néanmoins aux conditions critiques PS et POE, au moins deux analyses sont nécessaires pour une caractérisation complète. C'est pourquoi, des analyses par GPEC des copolymères à blocs ont été réalisées.

2.3.3 CARACTÉRISATION GPEC

PRINCIPE¹⁴⁰

La chromatographie d'éluion de polymères par gradient de solvants (GPEC pour *Gradient Polymer Elution Chromatography*) fait partie des techniques de chromatographie liquide haute performance avec gradient d'éluion. Typiquement, en GPEC, l'échantillon de polymère est dissout dans un bon solvant, puis injecté en début de colonne avec un non solvant ou un mélange solvant/non solvant comme éluant. Il y a alors formation de deux phases : une phase riche en polymères et une phase riche en solvants. Dans ces conditions le polymère est retenu en tête de colonne. Un gradient de solvants est alors appliqué des conditions initiales (mauvais solvant) vers un bon solvant du polymère qui est ainsi élué en mode interaction avec la phase stationnaire.

Deux processus régissent donc l'éluion du polymère. Le premier processus consiste en la précipitation/redissolution de la macromolécule en tête de colonne qui est dictée par la solubilité du polymère dans le gradient de solvant¹⁴¹. Cette solubilité dépend des interactions entre le polymère, le solvant et la phase stationnaire. Lorsque les effets de cinétique sont négligeables, la variation d'énergie libre de Gibbs lors du mélange $\Delta G_{mél}$ est donnée par la **relation (2.3)**¹⁴².

$$\Delta G_{mél} = \Delta H_{mél} - T\Delta S_{mél} \quad (2.3)$$

où $\Delta H_{mél}$ et $\Delta S_{mél}$ sont les variations d'enthalpie et d'entropie de mélange et T la température.

Pour qu'il y ait mélange entre deux phases, il faut que la variation d'enthalpie de mélange soit négative ou au moins plus petite que la variation d'entropie de mélange. Dans le cas de la dissolution du polymère dans le solvant, la **relation (2.3)** peut être dérivée pour obtenir l'équation de Flory-Huggins (**relation 2.4**).

$$\frac{\Delta G_{mél}}{RT} = \chi\phi(1 - \phi) + \frac{\phi}{m_p} \ln(\phi) + (1 - \phi)\ln(1 - \phi) \quad (2.4)$$

[140] P.J.C.H. Cools. *Thesis*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 1999.

[141] G. Glockner. *Gradient HPLC of Copolymers and Chromatographic Cross Fractionation*. Springer, 1991.

[142] P.J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 1953.

où χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, ϕ est la fraction volumique du polymère, m_p est un paramètre liée au poids moléculaire du polymère, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Ainsi la solubilité du polymère dépend de la concentration (ϕ), de la masse molaire (m_p), de la température T et de la nature du solvant (χ). A partir d'une certaine composition du gradient d'élution, certaines macromolécules vont se redissoudre et être éluées dans la colonne. Ensuite, le deuxième processus entre en jeu, c'est à dire l'élution du polymère en mode interaction comme décrit précédemment dans la partie LCCC.

La GPEC a beaucoup été utilisée pour la caractérisation de mélanges de polymères¹⁴³, de copolymères statistiques¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ et de copolymères à blocs¹⁴⁷. Dans le cas des copolymères à blocs, il est nécessaire de trouver des conditions pour que les homopolymères A et B de même nature que les blocs du copolymère A-b-B ne possèdent pas de domaine d'élution commun (**figure 2.23 (a)**). Dans ce cas, on peut réaliser l'analyse GPEC du copolymère à blocs avec un simple gradient (**figure 2.23 (b)**).

Par contre, lorsqu'une partie des domaines d'élution est commun, c'est-à-dire si le copolymère et un des homopolymères sont élués au même volume, il est nécessaire de trouver des conditions d'analyses dans deux gradients différents pour faire une double séparation (**figure 2.23 (c) et (d)**). En d'autres termes, un premier système chromatographique permet de séparer, d'une part, un homopolymère et un mélange constitué du copolymère A-b-B et du second homopolymère d'autre part. Un deuxième système chromatographique permet de séparer le second homopolymère du reste de l'échantillon. Cet objectif peut être réalisé en inversant la polarité de la colonne et du solvant par exemple entre les deux analyses.

[143] W.J. Staal. *Gradient Polymer Elution Chromatography*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 1996.

[144] S. Teramachi, A. Hasegawa, Y. Shima, M. Akatsuka, and M. Nakajima. Separation of styrene-methyl acrylate copolymer according to chemical composition, using high-speed liquid chromatography. *Macromolecules*, 12, 992-996, 1970.

[145] G. Glockner. Normal- and reversed-phase separation of copolymers prepared from styrene and ethyl methacrylate. *Journal of Chromatography A*, 403, 280-284, 1987.

[146] S. Mori. Separation of poly(styrene-vinyl acetate) block copolymers by liquid adsorption chromatography. *Journal of Chromatography A*, 503, 411-419, 1990.

[147] G. Glockner and J.H.M. Van der Berg. Separation of copolymers according to composition with special emphasis on the effect of block structure. *Journal of Chromatography A*, 550, 629-638, 1991.

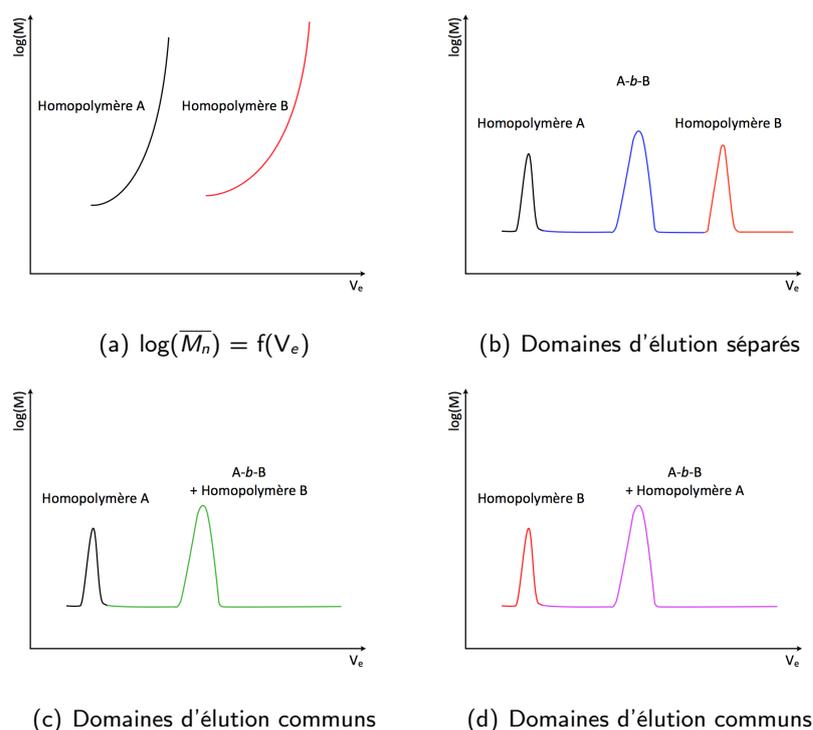


Figure 2.23 – Représentations schématiques de (a) l'expression logarithmique de la masse molaire des homopolymères en fonction du volume d'élution, (b) du chromatogramme GPEC attendu pour les deux homopolymères et le dibloc lorsque les domaines d'élution des homopolymères sont séparés, et chromatogramme GPEC attendus pour les deux homopolymères et le dibloc pour deux gradients (c) et (d) en inversant la polarité du solvant et de la colonne, lorsque les domaines d'élution sont superposés.

RÉSULTATS

Dans notre cas, l'objectif des analyses GPEC était de vérifier, à partir d'une seule et même analyse, la présence éventuelle d'homopolymères de PS et de POE. Les meilleures conditions de séparation ont été obtenues en utilisant un gradient *n*-heptane / (chloroforme/méthanol v/v) (90/10) (tableau 2.1). Avec ce gradient, les homopolymères de POE et de PS standards sont élués en mode interaction (figure 2.24). En effet, les polymères de faible poids moléculaire sont élués avant ceux de poids moléculaire plus élevé que ce soit pour le POE ou le PS.

Il est à noter que, pour le système chromatographique utilisé, il existe des pics du système à 8 et 16 min d'élution.

En général, ces pics sont très minoritaires dans le cas de la détection ELS. En revanche, en détection

Tableau 2.1 – Gradient d'élution utilisé pour les analyses de copolymères à blocs POE-b-PS par GPEC.

Temps en min	<i>n</i> -heptane	CHCl ₃ /MeOH
	en %	(v/v)(90/10) en %
0	100	0
20	0	100
35	0	100
38	100	0
45	100	0

2.3. CARACTÉRISATION APPROFONDIE DES BLOCS DES COPOLYMÈRES

UV, l'intensité de ces pics du système est plus importante. De plus, en détection UV, l'utilisation d'un gradient de solvants induit une augmentation linéaire de la ligne de base. Enfin comme dans le cas de la LCCC, il n'a pas été possible d'étudier les copolymères constitués de POE de 20 ou 35 kg.mol⁻¹ car une partie de l'échantillon reste adsorbé dans la colonne du fait de la taille des pores provoquant un mauvais recouvrement des chromatogrammes.

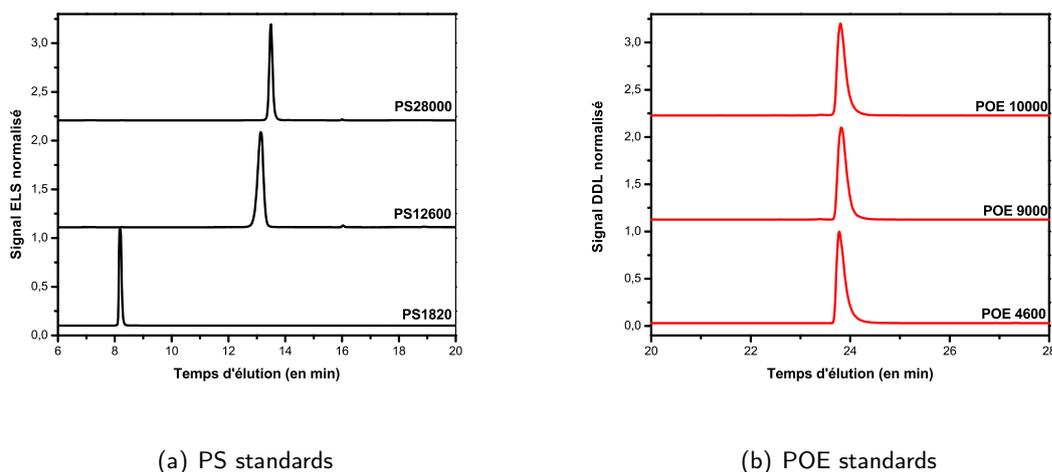


Figure 2.24 – Chromatogrammes GPEC en détection ELS pour (a) des homopolymères de PS et (b) de POE.

L'analyse par GPEC du copolymère POE-*b*-PS DG415 montre un pic à 23 min (**figure 2.25 (a)**). Comme attendu, le temps d'élution du copolymère est bien compris entre celui du PS (13 min) et celui du POE (24 min). De plus, le copolymère étant majoritairement constitué de POE, son temps d'élution est plus proche de celui de l'homopolymère de POE. Le pic du copolymère possède également un épaulement vers les temps d'élution élevés qui a été attribué à la présence d'homopolymères de POE dans l'échantillon. En effet, la détection UV confirme la présence du pic à 23 min sans épaulement (**figure 2.25 (b)**). L'épaulement est donc dû à un polymère n'absorbant pas ou peu à 254 nm comme le POE-OH ou le POE-acrylate. La GPEC confirme également l'absence d'homopolymère de PS dans l'échantillon.

Quel que soit le copolymère étudié, le temps d'élution des copolymères ne dépend que de la masse totale de PS (**figure 2.26 (a)**). Typiquement, plus la masse totale de PS est grande, plus le temps d'élution est faible et se rapproche de celui de l'homopolymère de PS. En revanche, il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence de dibloc au sein d'un échantillon de tribloc (**figure 2.26 (b)**).

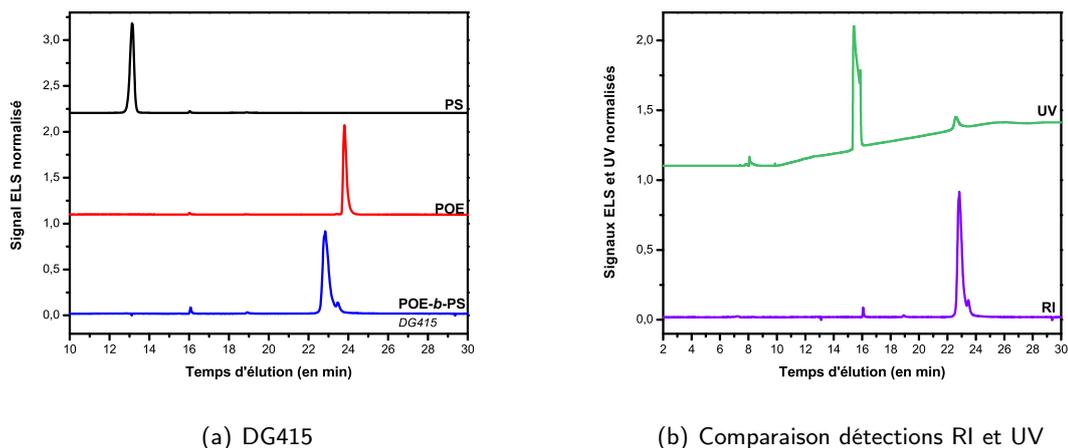


Figure 2.25 – Chromatogrammes GPEC (a) en détection ELS des homopolymères de PS 12600 g.mol^{-1} , du POE 10000 .mol^{-1} et du dibloc POE(10 kg.mol^{-1})-b-PS($1,9\text{kg.mol}^{-1}$) (DG415) et (b) des signaux DDL et UV pour le copolymère (DG415).

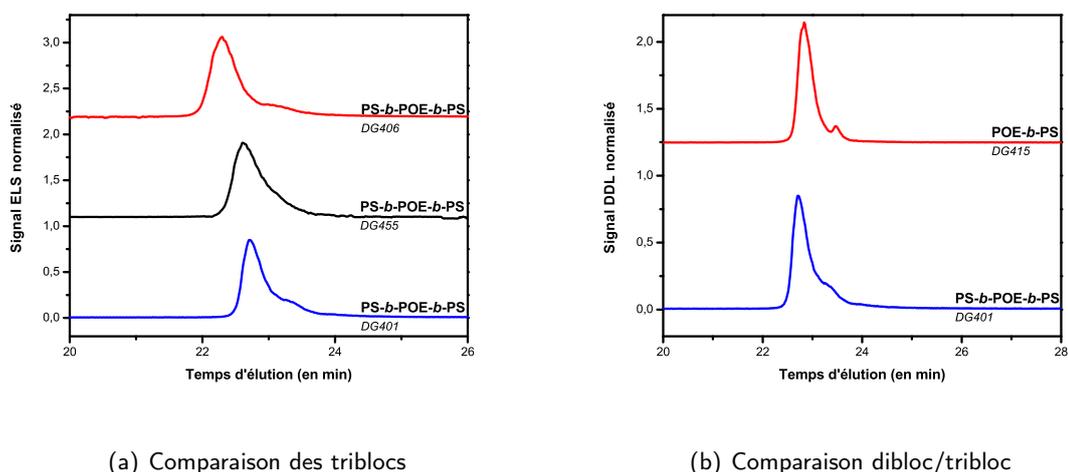


Figure 2.26 – Chromatogrammes GPEC en détection ELS (a) des triblocs PS-b-POE-b-PS avec un bloc de POE de 10 kg.mol^{-1} et une masse totale de PS de 10 kg.mol^{-1} (DG406), de $5,8 \text{ kg.mol}^{-1}$ (DG455) et $3,5 \text{ kg.mol}^{-1}$ (DG401) et (b) du dibloc POE(10 kg.mol^{-1})-b-PS($1,9\text{kg.mol}^{-1}$) (DG415) et du tribloc PS($1,8\text{kg.mol}^{-1}$)-b-POE(10 kg.mol^{-1})-b-PS($1,8\text{kg.mol}^{-1}$) (DG401).

En conclusion, l'analyse par GPEC confirme les résultats de la LCCC. Les échantillons de copolymères à blocs contiennent une faible quantité de POE sous forme d'homopolymères mais pas d'homopolymère de PS. La caractérisation par GPEC présente l'avantage de n'utiliser qu'un seul système chromatographique, contre deux pour la LCCC (conditions critiques de chaque bloc). En revanche, du fait de la petite taille du ou des blocs de PS en comparaison avec le bloc de POE, il n'a pas été possible par les techniques chromatographiques de mettre en évidence la formation de dibloc lors de la synthèse de tribloc.

2.4 CONCLUSION



(a)



(b)

Figure 2.27 – Représentation schématique des architectures des copolymères à blocs à base de POE sous forme linéaire.

La stratégie de synthèse de copolymères à blocs par la méthode de fonctionnalisation nous a permis de préparer une série de diblocs POE-*b*-PS (avec un POE de 10 kg.mol⁻¹) et triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS (avec un POE de 10, 20 ou 35 kg.mol⁻¹) dont le pourcentage massique du POE dans le copolymère à blocs est compris entre 50 et 85% (**figure 2.27**).

Du point de vue d'une extrapolation de la préparation de ces polymères à l'échelle industrielle, le principal verrou du procédé serait l'étape de fonctionnalisation du POE-OH en POE-acrylate de part l'utilisation du chlorure d'acryloyle. Une caractérisation précise de la composition des polymères préparés a ensuite été réalisée. En plus des analyses par RMN et CES, les échantillons de copolymères ont été caractérisés par différentes techniques : la RMN DOSY, la LCCC et la GPEC. Ces trois techniques ont mis en évidence l'absence d'homopolymère de PS lors de la synthèse des POE-*b*-PS. En revanche, seules la LCCC et la GPEC ont révélé la présence d'homopolymères de POE en faible quantité dans nos échantillons.

Les résultats obtenus sur les performances de ces copolymères en tant qu'électrolytes sont rassemblés dans le **chapitre 4** et comparés aux résultats obtenus pour les copolymères à blocs à base de POE sous forme de peigne dont la préparation est détaillée dans le **chapitre 3** suivant.

CHAPITRE 3

SYNTHÈSE DES COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE POE GREFFÉ

Ce chapitre décrit la stratégie de synthèse des copolymères à blocs par addition séquentielle de monomères. La première partie est consacrée à la synthèse d'alcoxyamines utilisées pour préparer les copolymères à blocs envisagés. L'étude de la synthèse de chaque bloc est détaillée avec d'une part l'homopolymérisation du styrène et avec la copolymérisation du méthacrylate de poly(éthylène glycol) (MAPEG) en présence d'un comonomère d'autre part. Après la description de modèles théoriques permettant l'analyse des caractères vivant et contrôlé de la polymérisation, la synthèse des différentes copolymères à blocs à base de P(MAPEG) et PS est détaillée.

Sommaire

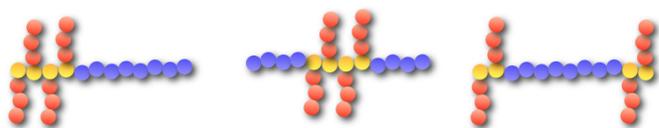
3.1 Introduction	78
3.2 Synthèse de la DIAMINS par IRA	80
3.3 Polymérisation du styrène par NMP	82
3.4 Synthèse du bloc de conduction ionique à base de P(MAPEG)	90
3.4.1 Homopolymérisation des méthacrylates par NMP	90
3.4.2 Copolymérisation des méthacrylates	92
3.4.3 Copolymérisation du MAPEG avec l'acrylate de butyle et le styrène	99
3.5 Rapports de réactivité¹⁷⁷	102
3.5.1 Modèle de cinétique	103
3.5.2 Détermination des rapports réactivité	105
3.6 Synthèse des copolymères à blocs	113
3.6.1 Synthèse des PS- <i>b</i> -BC	113
3.6.2 Synthèse des BC- <i>b</i> -PS	114
3.6.3 Etude théorique du caractère vivant de la copolymérisation du MAPEG et du styrène	115
3.7 Conclusion	118

3.1 INTRODUCTION

La seconde stratégie retenue pour la synthèse de copolymères à blocs à base de POE et de PS a consisté en l'addition séquentielle de monomères (**figure 3.1**). Par analogie aux POE-*b*-PS et PS-*b*-POE-*b*-PS décrits dans le chapitre 2, une série de copolymères diblocs et triblocs linéaires ont été synthétisés. L'avantage de la stratégie d'addition séquentielle est surtout marquée dans le cas des triblocs. En effet, cette technique permet de synthétiser aussi facilement des triblocs de type PS-*b*-BC-*b*-PS et de type BC-*b*-PS-*b*-BC, où BC (Bloc Conducteur) désigne le bloc assurant la conduction ionique (**figure 3.2**).



Figure 3.1 – Représentation schématique de l'addition séquentielle de monomères.



(a) BC-*b*-PS (b) PS-*b*-BC-*b*-PS (c) BC-*b*-PS-*b*-BC

Figure 3.2 – Représentation schématique des architectures des copolymères à blocs à base de POE sous forme de peigne.

D'une manière générale, cette voie de synthèse a été largement utilisée en ATRP, pour la synthèse de copolymères à blocs à base de POE dont un des blocs est constitué de P(MAPEG)^{76, 78, 148–150}. Dans notre cas nous avons choisi de préparer des diblocs ou triblocs, à base de P(MAPEG) et de PS, en suivant le même

schéma de synthèse. Celui-ci comporte deux étapes représentées sur la **figure 3.3**.

Dans le cas des diblocs, l'alcoxyamine utilisée est la MAMA-SG1. Théoriquement, quel que soit l'ordre de synthèse des blocs, PS ou P(MAPEG) en premier, le même dibloc BC-*b*-PS est obtenu. En revanche pour le tribloc, le bloc synthétisé en premier constitue le bloc central du copolymère alors que la polymérisation du second monomère permet de former les deux blocs périphériques. Suivant l'ordre de synthèse, le tribloc sera un PS-*b*-BC-*b*-PS ou un BC-*b*-PS-*b*-BC.

[76] P.E. Trapa, B. Huand, Y.-Y. Won, D. Sadoway, and A.M. Mayes. Block copolymer electrolytes synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization for solid-state, thin-film lithium batteries. *Solid-State Letters*, 5, A85–A88, 2002.

[148] P.E. Trapa, Y.-Y. Won, S.C. Mui, E.A. Olivetti, B.H. Huang, D. Sadoway, A.M. Mayes, and S. Dallek. Rubbery graft copolymer electrolytes for solid-state, thin-film lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 152, A1–A5, 2005.

[149] S.M. Chang, H.W. Liao, C.L. Lin, and J.T. Lee. Synthesis of well-defined block copolymer electrolytes using atom transfer radical polymerization. *Synthetic Metals*, 154, 21–24, 2005.

[78] T. Niitani, M. Shimada, K. Kawamura, and K. Kanamura. Characteristics of new-type solid polymer electrolyte controlling nano-structure. *Journal of Power Sources*, 146, 386–390, 2005.

[150] P.P. Soo, B.H. Huang, Y.-I. Jang, Y.-M. Chiang, D. Sadoway, and A.M. Mayes. Rubbery block copolymer electrolytes for solid-state rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 146, 32–37, 1999.

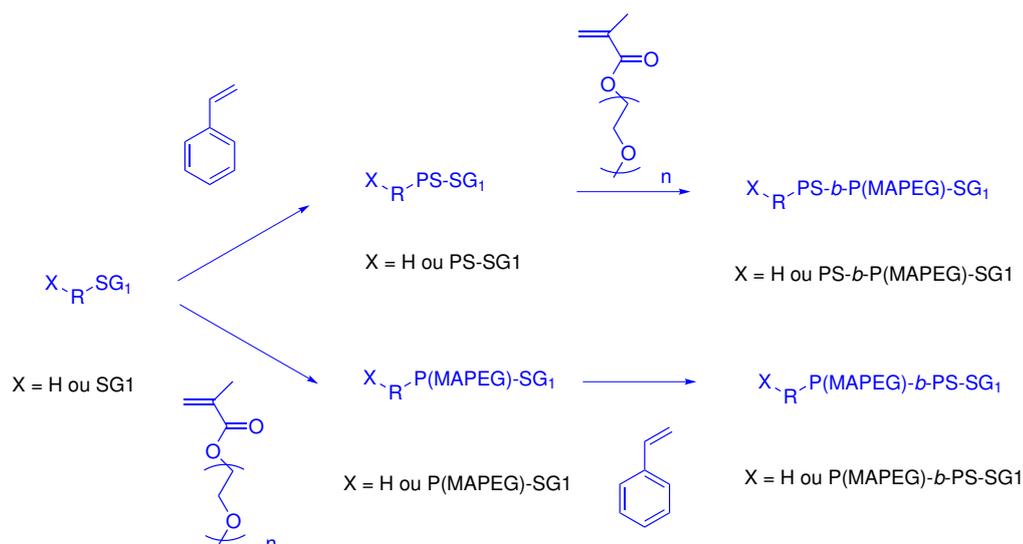


Figure 3.3 – Schéma réactionnel de synthèse de copolymères à blocs à base de POE sous forme de peigne.

Pour la synthèse des triblocs symétriques, nous avons utilisé la dialcoxyamine acide-2,2,15,15-tétraméthyl-4,11-[*N*-*tert*butyl-*N*-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]-5,3-dioxo-6,12-dioxa-hexadec-1,16-dicarboxylique nommée DIAMINS (figure 3.4 (a)). Cet amorceur est préparé au préalable par IRA de la MAMASG1 sur le butane-dioldiacrylate (BDA) (figure 3.4 (b)).

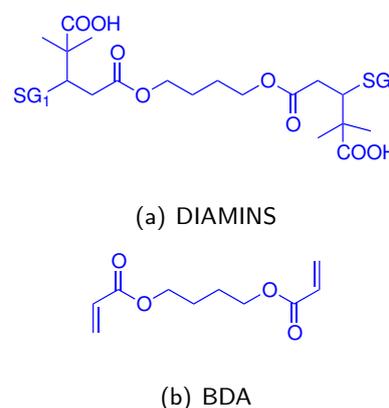


Figure 3.4 – Formules semi-développées (a) de la DIAMINS et (b) du BDA.

Ce chapitre est constitué de quatre parties. La première est dédiée à l'étude de la synthèse par IRA de la DIAMINS.

Les deux parties suivantes sont centrées sur l'étude de la polymérisation de chaque bloc avec, d'une part, le PS et le P(MAPEG) d'autre part. Enfin, la dernière partie est focalisée sur la synthèse d'une série de copolymères à blocs à base de P(MAPEG) et de PS.

3.2 SYNTHÈSE DE LA DIAMINS PAR IRA

Pour la synthèse de copolymères triblocs par NMP, nous avons choisi d'utiliser l'alcoxyamine DIAMINS issue de l'IRA de la MAMASG1 sur le BDA. Typiquement cette réaction a été réalisée dans l'éthanol à reflux pendant 4 heures (figure 3.5) (cf p.171). Dans le contexte d'une extrapolation à l'échelle industrielle, il est important de signaler qu'en fin de réaction, l'idée était d'utiliser directement

la DIAMINS comme amorceur en solution dans l'éthanol sans purification particulière. Néanmoins lors de la conservation de cette solution à 4°C, la formation d'un précipité blanc est observée. Les analyses par RMN ¹H et ³¹P confirment que le solide blanc formé est la DIAMINS. Toutefois, pour des raisons de reproductibilité et pour des raisons pratiques, nous avons revu notre procédé de synthèse et décidé de purifier la DIAMINS par précipitation dans le pentane.



Figure 3.5 – Addition radicalaire 1,2 de la MAMASG1 sur le BDA.

Dans ces conditions, l'analyse par RMN¹H du brut réactionnel (**exp. DG200**) montre que la DIAMINS est obtenue avec un taux de couplage de 95% (*cf p.173*). Toutefois, cette analyse révèle également la présence de fonctions acrylates n'ayant pas réagi lors de l'étape d'addition radicalaire. De plus, la RMN ³¹P met en évidence une faible quantité d'environ 3% molaire de MAMASG1 au sein de l'échantillon de la DIAMINS.

Tableau 3.1 – Résultats de l'analyse ESI-MS de la DIAMINS.

Pic	Nature	m/z	Molécule associée
1	[M+H] ⁺	961,6	BDA-(SG1) ₂
2	[M+H] ⁺	580,4	acrylate-BDA-SG1
3	[M+H] ⁺	526,6	HO-BDA-SG1

Afin d'identifier plus précisément les structures des composés formés lors de cette étape, nous avons analysé l'échantillon **DG200** de DIAMINS par spectroscopie de masse par ionisation par électroébuliseur (ESI-MS *ElectroSpray Ionization-Mass Spectroscopy*). D'après l'ESI-MS, il apparaît que l'échantillon de DIAMINS contient, après purification, quatre produits (**tableau 3.1**) dont la MAMASG1 résiduelle, le BDA-(SG1)₂, l'acrylate-BDA-SG1 et l'HO-BDA-SG1

(**figure 3.6**).

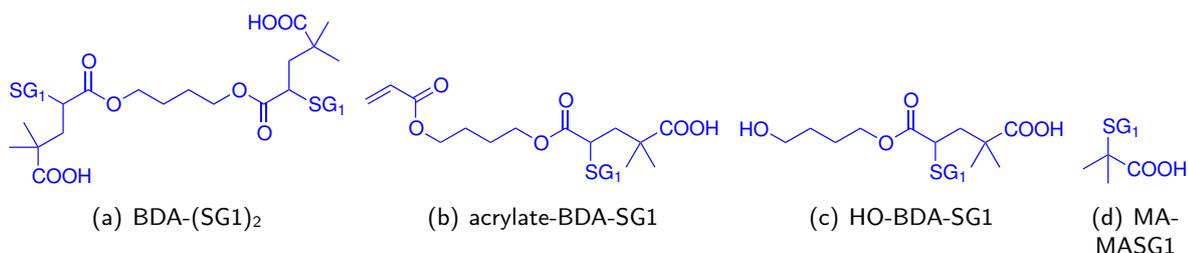


Figure 3.6 – Formules semi-développées des molécules présentes dans la DIAMINS.

Le BDA-(SG1)₂ est le produit d'addition complète de la MAMASG1 sur les deux fonctions acrylates du BDA. Le produit acrylate-BDA-SG1 résulte d'une addition partielle. Plus particulièrement ce composé porte à une extrémité la fonction SG1, permettant l'amorçage d'une polymérisation et à l'autre extrémité une fonction acrylate qui peut réagir lors de l'étape de propagation de la polymérisation. Le troisième composé noté HO-BDA est le produit d'addition de la MAMASG1 sur le BDA monoacrylate déjà présent dans le BDA commercial. La présence du produit de départ, le BDA, n'a pas été mis en évidence.

En résumé, après nos nombreux efforts pour déterminer les meilleures conditions de synthèse et de purification, il n'a pas été possible d'éliminer les sous-produits de la réaction d'IRA de la MAMASG1 sur le BDA. D'après l'analyse par ESI-MS, l'échantillon de DIAMINS est composée d'un mélange d'au moins quatre alcoxyamines différentes, sous-produits de l'IRA et de la MAMASG1 résiduelle. Afin d'évaluer l'influence de ce mélange en polymérisation, la synthèse d'homopolymères de PS amorcés par la DIAMINS a été étudiée et comparée à un amorçage par la MAMASG1.

3.3 POLYMÉRISATION DU STYRÈNE PAR NMP

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PS-SG1

La polymérisation du styrène a été réalisée en masse à 120°C en visant des masses molaires comprises entre 10 et 80 kg.mol⁻¹ (**figure 3.7**) (*cf p.180*). En fin de réaction, le PS est purifié par précipitation du brut réactionnel dans l'éthanol. Les masses théoriques sont calculées à partir des conversions déterminées par RMN¹H et les masses expérimentales sont obtenues par CES THF avec un étalonnage PS (*cf p.180*).

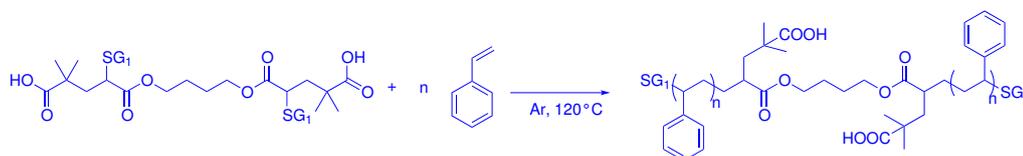


Figure 3.7 – Polymérisation du styrène par NMP à partir de la DIAMINS.

Comme attendu pour une polymérisation de type NMP (**exp. DG208**), l'évolution de l'expression de $\ln(1-X)$ est linéaire en fonction de $t^{2/3}$ (**figure 3.8 (a)**). Par contre, même si les masses molaires évoluent de manière quasi-linéaire avec la conversion, il existe un écart entre masses molaires théoriques et masses molaires expérimentales (**figure 3.8 (b)**). De plus, les chromatogrammes CES THF révèlent des épaulements et des dispersités comprises entre 1,2 et 1,4 (**figure 3.8 (c)**).

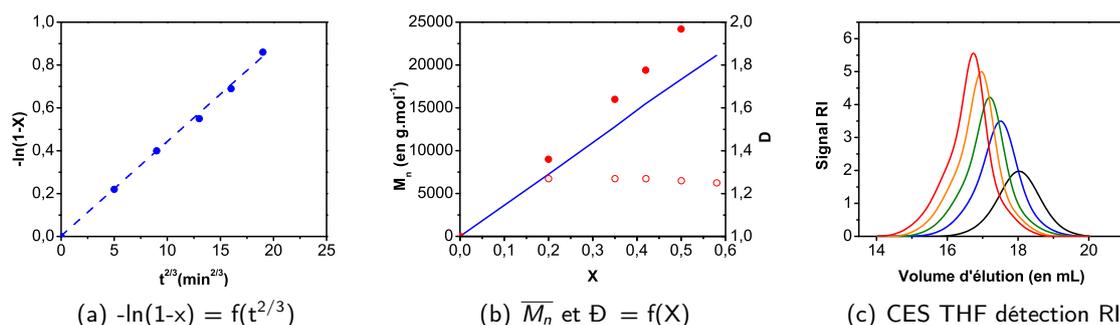


Figure 3.8 – (a) Evolution de l'expression de $-\ln(1-X)$ en fonction de $t^{2/3}$ (●); (b) évolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques $\overline{M}_{n,th}$ (—), calculées par RMN¹H, des masses molaires moyennes en nombre expérimentales $\overline{M}_{n,exp}$ (●) et de la dispersité \overline{D} (○) données par la CES THF étalonnage PS en fonction de la conversion X et (c) chromatogrammes CES THF détection RI pour la cinétique de la polymérisation du styrène par NMP à partir de la DIAMINS en masse pendant deux heures à 120°C sous atmosphère inerte (exp. DG208).

Ces résultats sont à comparer avec la polymérisation du styrène amorcé par la MAMASG1 (exp. DG383) qui est utilisée comme référence (figure 3.9) (cf p.178-179). Dans ce cas, il existe une très bonne adéquation entre masses molaires expérimentales et masses molaires théoriques, de plus, les dispersités sont étroites avec \overline{D} de l'ordre de 1,1 (figure 3.10).

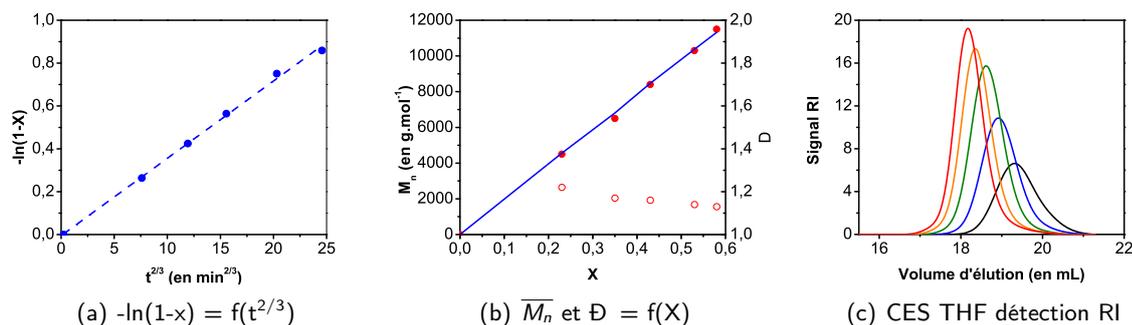


Figure 3.9 – (a) Evolution de l'expression de $-\ln(1-X)$ en fonction de $t^{2/3}$ (●); (b) évolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques $\overline{M}_{n,th}$ (—), calculées par RMN¹H, des masses molaires moyennes en nombre expérimentales $\overline{M}_{n,exp}$ (●) et de la dispersité \overline{D} (○) données par la CES THF étalonnage PS en fonction de la conversion X et (c) chromatogrammes CES THF détection RI pour la cinétique de la polymérisation du styrène par NMP à partir de la MAMASG1 en masse pendant deux heures à 120°C sous atmosphère inerte (exp. DG383).

Trois hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les résultats observés lors de la polymérisation du styrène à partir de la DIAMINS :

1. Tout d'abord la constante de vitesse de dissociation homolytique k_d de la DIAMINS pourrait être trop faible pour assurer un contrôle optimal. En effet, la DIAMINS possède une énergie d'activation plus élevée (123,3 kJ.mol⁻¹ déterminée par résonance paramagnétique électronique (cf p.162) que la MAMA-SG1 (110,2 kJ.mol⁻¹ [151]) et le radical transitoire issu de la dissociation

[151] D. Bertin, D. Gimes, S. Marque, and P. Tordo. Polar, steric, and stabilization effects in alkoxyamines C-ON

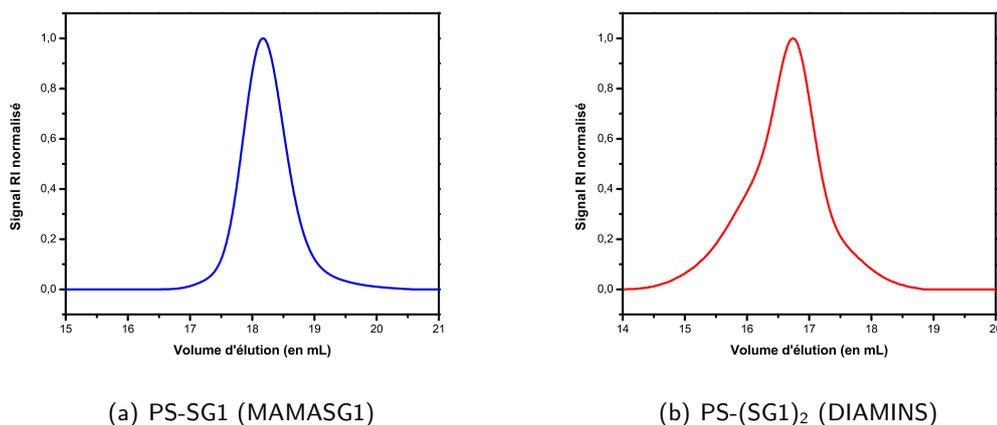


Figure 3.10 – Chromatogrammes CES THF détection RI (a) d'un PS-SG1 amorcé par la MAMASG1 (exp. DG383) et (b) d'un PS-(SG1)₂ amorcé par la DIAMINS (exp. DG208).

de la DIAMINS pourrait amorcer moins vite la polymérisation que celui issu de la dissociation de la MAMA-SG1. Ces deux paramètres, k_d et vitesse d'amorçage, jouent un rôle important dans le bon contrôle de la polymérisation¹⁵².

- Deuxièmement, l'utilisation d'une dialcoxyamine pourrait favoriser de manière statistique les réactions de terminaison par recombinaison. Ainsi, les masses obtenues lors de la polymérisation seraient plus grandes que celles attendues et pourraient conduire à des épaulements importants sur les chromatogrammes.
- Dans une troisième hypothèse, nous pouvons mettre en cause la présence de quatre alcoxyamines au sein de l'échantillon de la DIAMINS : la MAMA-SG1, le HO-BDA-SG1, l'acrylate-BDA-SG1 et le BDA-(SG1)₂. Ainsi les chromatogrammes du polymère pourraient résulter de la superposition de plusieurs distributions.

Afin de vérifier la validité des hypothèses 1 et 2, la polymérisation du styrène a été réalisée à partir de deux alcoxyamines de nature différente. Plus particulièrement, nous avons utilisé l'acide 2-méthyl-2-[*N*-*tert*butyl-*N*-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]-propanoïque notée MONOAMINS (**figure 3.11 (a)**) et l'alcoxyamine difonctionnelle 1,4-phénylène bis(2-[*N*-*tert*butyl-*N*-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]-2-méthylpropanoate notée DIPHENYLAMINS (**figure 3.11 (b)**) pour vérifier les hypothèses 1 et 2 respectivement.

bond homolysis, A multiparameter analysis. *Macromolecules*, 38, 2638–2650, 2005.

[152] Y. Guillaueuf. *Thesis*. PhD thesis, Université de Provence, 2006.

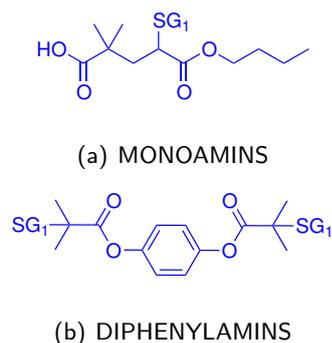
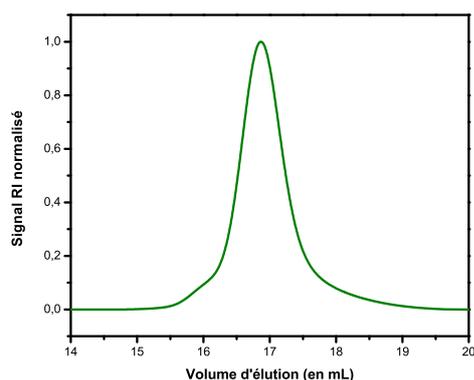


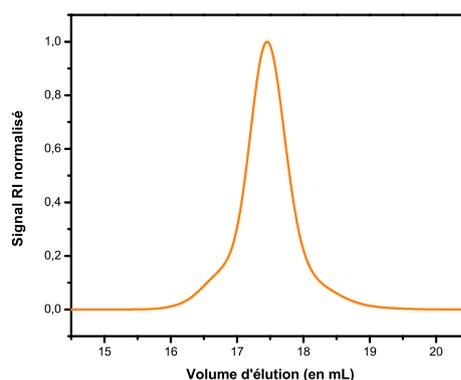
Figure 3.11 – Formules semi-développées des alcoxyamines (a) MONOAMINS et (b) DIPHENYLAMINS.

La MONOAMINS a été préparée par IRA de la MAMASG1 sur l'acrylate de *n*-butyle et la synthèse de la DIPHENYLAMINS a été effectuée par addition radicalaire par transfert d'atomes (ATRA *Atom Transfer Radical Addition*) à partir du composé dibromé correspondant. L'utilisation de l'ATRA permet, en cas d'addition partielle, d'obtenir un composé constitué d'une fonction alcoxyamine et d'une fonction bromée non réactive en NMP. L'inconvénient de l'IRA est lié à la présence de fonction acrylate résiduelle, en cas d'addition partielle, qui pourraient intervenir lors de la polymérisation. Néanmoins comparée à l'IRA, l'ATRA est

plus délicate à extrapoler à l'échelle industrielle en particulier à cause de l'utilisation d'une quantité importante de cuivre.



(a) PS MONOAMINS



(b) PS DIPHENYLAMINS

Figure 3.12 – Chromatogrammes CES THF détection RI (a) d'un PS-SG1 amorcé par la MONOAMINS (exp. DG129) et (b) d'un PS-diSG1 amorcé par la DIPHENYLAMINS (exp. DG130).

Les chromatogrammes CES THF des PS obtenus dans le cas de l'amorçage par la MONOAMINS (exp. DG129) et la DIPHENYLAMINS (exp. DG130) (*cf p.181*) (figure 3.12) présentent toujours des épaulements cependant moins marqués que ceux obtenus à partir de la DIAMINS. De plus, il y a une très bonne adéquation entre masses molaires théoriques et masses molaires expérimentales avec l'utilisation de ces deux alcoxyamines contrairement à l'utilisation de la DIAMINS. En conséquence, il paraît raisonnable de conclure que, ni le contrôle de la polymérisation, ni le caractère difonctionnel de l'amorceur sont responsables des épaulements obtenus sur les chromatogrammes dans le cas de la DIAMINS.

Afin de valider la troisième hypothèse, nous avons basé notre raisonnement sur les résultats obtenus lors de l'analyse par ESI-MS des échantillons de DIAMINS. En effet cette méthode a montré la présence au sein de l'échantillon d'un mélange de quatre composés susceptibles d'amorcer une réaction de polymérisation et pouvant donc conduire à l'obtention de polymères composés de plusieurs populations distinctes.

En effet, l'HO-BDA-SG1 et la MAMASG1 conduisent à des homopolymères par amorçage d'une branche (**figure 3.13 (a)**). Le BDA-(SG1)₂, qui est l'amorceur attendu, permet l'amorçage simultané de deux branches de polymère (**figure 3.13 (b)**). Enfin l'acrylate-BDA-SG1 est particulier car cet amorceur possède une fonction capable d'amorcer la polymérisation et une autre pouvant réagir au cours de la polymérisation. Pour simplifier notre étude, nous avons considéré cette molécule comme un amorceur d'un polymère à trois branches sous forme étoilée (**figure 3.13 (c)**). Ainsi le chromatogramme CES THF du polymère obtenu par polymérisation du styrène par la DIAMINS pourrait résulter de la superposition de trois distributions différentes. Dans ce cas une déconvolution des chromatogrammes obtenus par CES THF est possible.

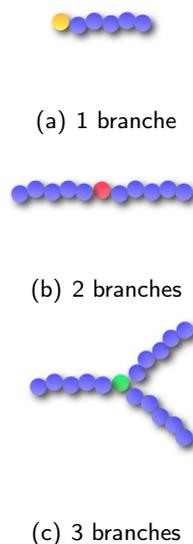


Figure 3.13 – Représentation schématique des architectures obtenues avec l'utilisation de la DIAMINS.

DÉCONVOLUTION DES CHROMATOGRAMMES

CES THF DES PS-(SG1)₂

De manière intéressante, il est à noter qu'en considérant trois type d'amorceurs (MAMASG1 et OH-BDA-SG1 amorçant des architectures similaires), il est possible de déconvoluer avec un bon accord (déconvolutions réalisées avec le logiciel Origin), le chromatogramme expérimental d'un PS-(SG1)₂ amorcé par la DIAMINS (DG 208) en trois distributions (**figure 3.14**) :

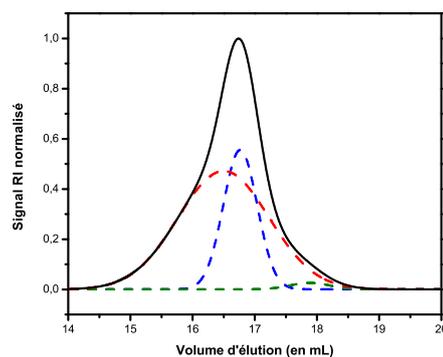


Figure 3.14 – Déconvolution d'un chromatogramme CES THF détection RI (—) d'un PS amorcé par la DIAMINS (DG208) en 3 distributions (- - -).

- le pic de la distribution majoritaire à 16,7 mL pourrait correspondre au polymère attendu composé de deux branches de PS linéaire.
- le pic de la distribution obtenu à 16,5 mL correspondrait à celle du polymère à trois branches engendré par la présence d'acrylate-BDA-SG1. Cette distribution étant celle d'un polymère sous forme d'étoile, il n'est pas surprenant que la dispersité soit plus large qu'un PS linéaire.
- la troisième distribution à 18,0 mL, très minoritaire, serait celle amorcée par la monoalcoxyamine HO-BDA-SG1 ou la MAMASG1.

A partir de la déconvolution de chaque chromatogramme obtenus au cours du suivi cinétique de polymérisation d'un PS-diSG1 (**exp. DG208**), nous avons pu obtenir trois cinétiques indépendantes pour chacune de ces trois distributions (**figures 3.15 et 3.16**).

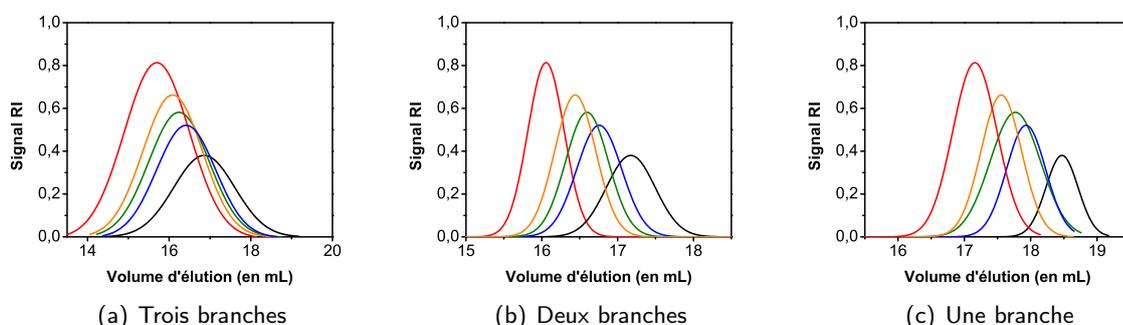


Figure 3.15 – Chromatogrammes CES THF issus de la déconvolution des chromatogrammes CES THF détection RI de la cinétique de polymérisation d'un PS amorcé par la DIAMINS (**exp. DG208**) en 3 distributions (a) trois branches (b) deux branches et (c) une branche.

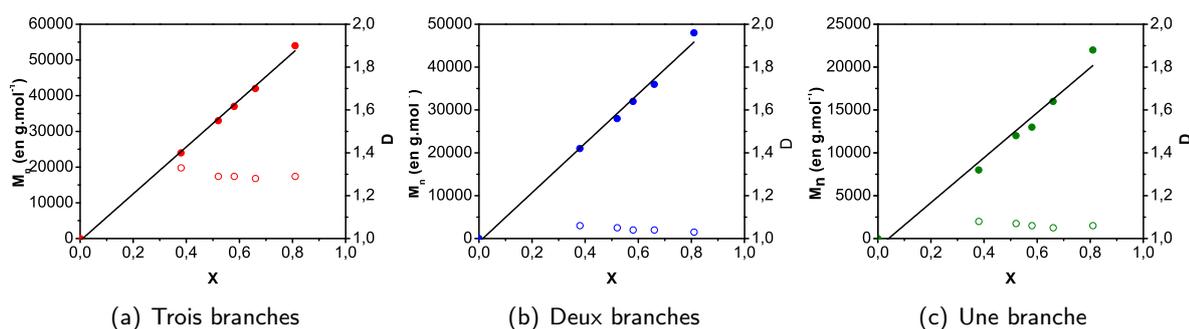


Figure 3.16 – Evolutions des masses molaires moyennes en nombre expérimentales $\overline{M}_{n,exp}$ (●) et de la dispersité \overline{D} (○) données par la CES THF étalonnage PS issus de la déconvolution des chromatogrammes CES THF détection RI de la cinétique de polymérisation d'un PS amorcé par la DIAMINS (**exp. DG208**) en 3 distributions (a) trois branches (b) deux branches et (c) une branche.

Théoriquement, les masses molaires de chaque branche obtenue par déconvolution doivent être sensiblement les mêmes. C'est pourquoi, pour vérifier notre hypothèse, nous avons divisé la masse

CHAPITRE 3. SYNTHÈSE DES COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE POE GREFFÉ

molaire de chaque distribution par le nombre de branches théoriques de l'architecture considérée (**tableau 3.2**). Il est à signaler que dans le cas du polymère à trois branches, nous avons pris en compte l'architecture étoilé du polymère. En effet, l'étalonnage de la CES THF a été réalisée à partir de PS standards linéaires. Or, pour des polymères sous forme d'étoiles, cet étalonnage n'est plus valable¹⁵³.

Tableau 3.2 – Masses molaires moyenne en nombre de branches $\overline{M}_{n\text{branche}}$ pour chaque distribution issue de la déconvolution des chromatogrammes CES THF détection RI d'un PS amorcé par la DIAMINS (exp. DG208).

Alcoxyamine	X				
	0,38	0,52	0,58	0,66	0,81
	$\overline{M}_{n\text{branche}}$ en g.mol ⁻¹				
Monofonctionnelle	8000	12000	13000	16000	22000
Difonctionnelle	10000	14000	16000	18000	24000
Trifonctionnelle	9000	12000	14000	16000	20000

Typiquement, nous avons déterminé la masse molaire réelle d'un PS étoilé en utilisant le rapport $g'_{[\eta]}$ défini par la **relation 3.1**.

$$g'_{[\eta]} = \frac{[\eta]_{\text{étoile}}}{[\eta]_{\text{linéaire}}} \quad (3.1)$$

où $[\eta]_{\text{étoile}}$ et $[\eta]_{\text{linéaire}}$ sont les viscosités intrinsèques d'un polymère étoilé et d'un polymère linéaire respectivement de même masse molaire.

En utilisant la **relation 3.2**, il est possible de déterminer la masse réelle $\overline{M}_{n\text{étoile}}$ du PS étoilé en utilisant la masse molaire expérimentale $\overline{M}_{n\text{linéaire}}$ obtenue par CES avec un étalonnage d'homopolymères standards linéaires. D'après Roovers¹⁵⁴, dans le cas du PS et pour une étoile à trois branches, α vaut 0,725 et $g'_{[\eta]}$ vaut 0,83.

$$\overline{M}_{n\text{étoile}} = \overline{M}_{n\text{linéaire}} \left(\frac{1}{g'_{[\eta]}} \right)^{\frac{1}{1+\alpha}} \quad (3.2)$$

[153] N. Fazeli, N. Mohammadi, and F. A. Taromi. A relationship between hydrodynamic and static properties of star-shaped polymers. *Polymer testing*, 23, 431–435, 2004.

[154] J. E. L. Roovers and S. Bywater. Preparation of six-branched polystyrene. thermodynamic and hydrodynamic properties of four- and six-branched star polystyrenes. *Macromolecules*, 7, 443–449, 1974.

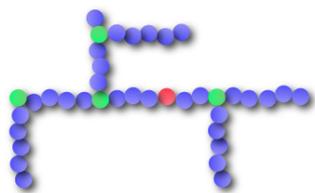


Figure 3.17 – Représentation schématique des architectures multibranchées obtenues du fait de la présence de différentes alcoxyamines dans la DIAMINS.

Le poids moléculaire des différentes branches donné dans le **tableau 3.2** est assez homogène. Ainsi, lors d'une polymérisation amorcée par la DIAMINS, trois distributions de polymères sont formées : deux distributions d'architecture linéaires (celle attendue majoritaire et une minoritaire) et une distribution d'architecture étoilée. Ce raisonnement est basé sur l'hypothèse que les polymères étoilés sont

amorcés par une trialcoxyamine, or cette distribution est probablement plus complexe (architectures multibranchées (**figure 3.17**)). De plus, il faudrait également prendre en compte les réactions de transfert et de recombinaison pour chaque distribution. En conclusion, ces résultats suggèrent que les épaulements observés par CES THF de PS-diSG1 sont liés à la présence d'un mélange d'au moins quatre alcoxyamines (MAMA-SG1, HO-BDA-SG1, acrylate-BDA-SG1 et BDA-(SG1)₂) au sein de l'échantillon de DIAMINS.

BILAN DE LA SYNTHÈSE DU BLOC DE PS PAR NMP

L'addition radicalaire 1,2 est une méthode simple, rapide et extrapolable à l'échelle industrielle de synthèses d'alcoxyamines de seconde génération. Cependant le fait que l'addition ne soit pas quantitative a des conséquences sur la qualité du contrôle de la polymérisation. En effet, les fonctions acrylates n'ayant pas réagi peuvent conduire à des architectures de type multibranché.

Le mélange des différentes alcoxyamines au sein de l'échantillon de DIAMINS est aussi à l'origine de la différence observée entre masses molaires moyennes en nombre théorique et expérimentale. En effet, le calcul des masses molaires théoriques est réalisé pour un BDA-(SG1)₂ pur alors qu'expérimentalement le nombre de fonction SG1 par amorceur est inférieur à 2. L'efficacité de la DIAMINS synthétisée au laboratoire n'est donc pas de 100% mais probablement proche de 85% (valeur moyenne estimée sur les différentes cinétiques de polymérisation du styrène à partir de la DIAMINS). Toutefois, du fait des variations d'un lot à un autre, ni l'efficacité, ni la présence d'un mélange d'alcoxyamines de la DIAMINS n'ont été prises en compte dans le calcul des quantités nécessaires à l'amorçage des polymérisations.

Après cette étude de la synthèse du bloc de résistance mécanique, la partie suivante est consacrée à l'étude de la synthèse du bloc de conduction ionique à base de MAPEG.

3.4 SYNTHÈSE DU BLOC DE CONDUCTION IONIQUE À BASE DE P(MAPEG)

Le bloc qui assure la conduction ionique, noté BC, est constitué de POE sous forme de peigne polymérisé par la méthode "*grafting through*" à partir du macromonomère MAPEG. Le contrôle de l'homopolymérisation des monomères méthacryliques par NMP étant difficile, la stratégie que nous avons retenue consiste en la copolymérisation du MAPEG avec un comonomère polymérisable par NMP comme l'acrylate de *n*-butyle (BA) ou le styrène (S). L'objectif de cette étude était alors de sélectionner les BC possédant la meilleure conductivité ionique pour synthétiser les copolymère à blocs qui seront utilisés, *in fine* en tant qu'électrolytes.

3.4.1 HOMOPOLYMERISATION DES MÉTHACRYLATES PAR NMP

La forte destabilisation d'un radical méthacrylate, engendrant une constante d'équilibre élevée, rend difficile le contrôle de la polymérisation de ce type de monomère par voie radicalaire. En ATRP, il faut, par exemple, utiliser de très faibles quantités de catalyseur et travailler en solution¹⁵⁵. De même en RAFT, les agents de couplage utilisés sont spécifiques et comportent généralement des groupements C(alkyle)₂CN ou C(alkyle)₂Ph¹⁵⁶.

Dans le cas de la polymérisation contrôlée par les nitroxydes, Rizzardo¹⁵⁷ a étudié la synthèse du PMMA à 90°C en présence de nombreux agents de contrôle. La conversion s'arrête après une heure de réaction et des conversions faibles de 0,10 à 0,40 sont obtenues. D'après Rizzardo, ces résultats sont dus à la réaction de dismutation entre le radical en croissance et le nitroxyde qui provoque inévitablement une diminution du caractère vivant (**figure 3.18**). Par exemple, dans le cas d'une macroalcoxyamine PMMA-TEMPO, la fraction de dismutation est d'environ 0,20¹⁵⁸.

[155] K. Matyjaszewski and J. Xia. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chemical Reviews*, 101, 2921–2990, 2001.

[156] E. Rizzardo, J. Chiefari, R.T.A. Mayadunne, G. Moad, and S.H. Thang. Synthesis of defined polymers by Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer : the RAFT process. *ACS Symposium Series*, 768, 278–296, 2000.

[157] G. Moad, A.G. Anderson, F. Ercole, C.H.J. Johnson, J. Krsina, C.L. Moad, E. Rizzardo, T.H. Spurling, and S.H. Thang. Controlled-growth free-radical polymerization of methacrylate esters : reversible chain transfer versus reversible termination. *ACS Symposium Series*, 685, 332–360, 1998.

[158] C. Burguiere, M.-A. Dourges, B. Charleux, and J.P. Vairon. Synthesis and characterization of unsaturated poly(styrene-*b*-*n*-butyl methacrylate) block copolymers using TEMPO-mediated controlled radical polymerization. *Macromolecules*, 32, 3883–3890, 1999.

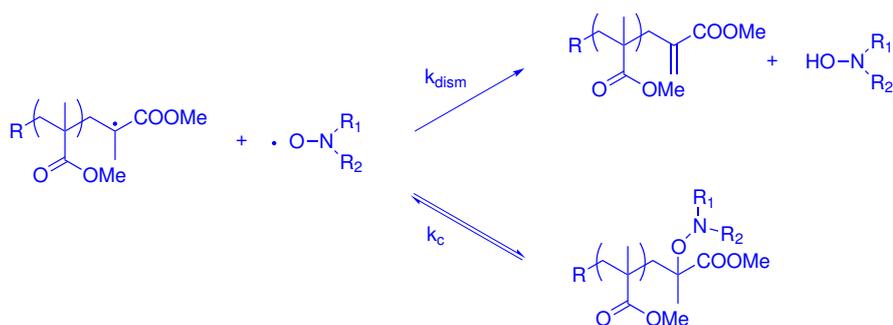


Figure 3.18 – Compétition entre réaction de dismutation et de recombinaison lors de la polymérisation par NMP du méthacrylate de méthyle.



Figure 3.19 – Formule semi-développée du nitroxyde DPAIO

Dans le cas du nitroxyde SG1, Fischer¹⁵⁹ a montré l'absence de réaction de dismutation. Toutefois de nombreuses études expérimentales et théoriques ont permis de montrer que les constantes de dissociation k_d et de recombinaison k_c des alcoxyamines de PMMA-SG1 n'étaient pas adaptées pour espérer un contrôle efficace du MAM par le SG1. Typiquement, la valeur de k_d est trop élevée comparée à celle du k_c ¹⁶⁰. En conséquence, l'équilibre est fortement déplacé vers les espèces dissociées. Dans ce cas la proportion

de réactions de terminaison n'est plus négligeable, ce qui entraîne une augmentation significative de la concentration en nitroxyde SG1 dans le milieu. A partir d'une concentration critique, les radicaux PMMA• se recombinent de manière réversible avec le SG1 et, par conséquent, la conversion en MAM plafonne.

Concernant l'homopolymérisation des méthacrylates par NMP, des progrès significatifs¹⁶¹ ont été atteints grâce à la NMP *in situ*¹⁶² ou encore au développement de nitroxydes spécifiques comme le 2,2-diphényl-3-phénylimino-2,3-dihydroindol-1-yl-*N*-oxyl par Greci¹⁶³ (DPAIO) (figure 3.19) ou d'autres

[159] G.S. Ananchenko, M. Souaille, H. Fischer, C. Le Mercier, and P. Tordo. Decomposition of model alkoxyamines in simple and polymerizing systems. ii. Diastereomeric N-(2- methylpropyl)-N-(1-diethyl-phosphono-2,2-dimethyl-propyl)-aminoxyl-based compounds. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 40, 3264–3283, 2002.

[160] H. Fischer and M. Souaille. The persistent radical effect in living radical polymerization - borderline cases and side-reactions. *Chimia*, 55, 109–113, 2001.

[161] Y. Guillaneuf, D. Gigmes, S. Marque, P. Astolfi, L. Greci, P. Tordo, and D. Bertin. First effective Nitroxide-Mediated Polymerization of methyl methacrylate. *Macromolecules*, 40, 3108–3114, 2007.

[162] V. Sciannamea, R. Jerome, and C. Detrembleur. In-situ nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) processes, Their understanding and optimization. *Chemical Reviews*, 108, 1104–1126, 2008.

[163] C Berti, M. Colonna, L. Greci, and L. Marchetti. Stable nitroxide radicals from phenylisatogen and arylimino-

nitroxydes aromatiques plus spécifiques décrits plus récemment par Grubbs¹⁶⁴. Malheureusement, ces nitroxydes sont généralement spécifiques du MAM et ne permettent pas l'obtention de copolymères à blocs de manière contrôlée. De plus, cet approche est difficilement extrapolable à l'échelle industrielle. Par exemple, le nitroxyde DPAIO est obtenu en trois étapes avec un rendement global de 40% et n'est pas économiquement viable à l'heure actuelle.

Afin de développer un procédé de synthèse extrapolable industriellement, l'alternative que nous avons choisi consiste à copolymériser le macromonomère méthacrylique MAPEG avec une faible quantité d'un comonomère polymérisable par NMP, l'objectif étant d'obtenir un copolymère statistique constitué majoritairement de MAPEG.

3.4.2 COPOLYMÉRISATION DES MÉTHACRYLATES

PRINCIPE

Le contrôle de la polymérisation de méthacrylates grâce à l'introduction dans le milieu réactionnel d'un comonomère facilement contrôlé par NMP a été réalisé pour la première fois par Hawker¹⁶⁵ pour synthétiser des P(*S-stat*-MAM) avec environ 30% de MAM en présence de TEMPO. Ensuite avec le SG1, ce dernier¹⁶⁶ et Dufils¹⁶⁷ ont réalisé la copolymérisation du MAM avec le styrène et l'acrylate de *n*-butyle respectivement. Dans les deux cas, les conversions sont élevées et la cinétique rapide, les fractions molaires en MAM étant toujours inférieures à 0,8.

Charleux¹⁶⁸ a par la suite rationalisé cette stratégie grâce à une approche cinétique. Elle a notam-

derivatives with organo-metallic compounds. *Tetrahedron*, 31, 1745–1753, 1975.

[164] A.C. Greenne and R.B. Grubbs. Nitroxide-Mediated Polymerization of methyl methacrylate and styrene with new alkoxyamines from 4-nitrophenyl 2-methylpropionat-2-yl radicals. *Macromolecules*, 43, 10320–10325, 2010.

[165] C.J. Hawker, E. Elce, J. Dao, W. Volksen, T.P. Russell, and G.G. Barclay. Well-defined random copolymers by a "living" free-radical polymerization process. *Macromolecules*, 29, 2686–2688, 1996.

[166] D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, and C.J. Hawker. Development of a universal alkoxyamine for "living" free radical polymerizations. *Journal of American Chemical Society*, 121, 3904–3920, 1999.

[167] P.-E. Dufils. *Thesis*. PhD thesis, Université de Provence, 2006.

[168] B. Charleux, J. Nicolas, and O. Guerret. Theoretical expression of the average activation-deactivation equilibrium constant in controlled/living free-radical copolymerization operating via reversible termination. Application to a strongly improved control in Nitroxide-Mediated Polymerization of methyl methacrylate. *Macromolecules*, 38, 5485–5492, 2005.

3.4. SYNTHÈSE DU BLOC DE CONDUCTION IONIQUE À BASE DE P(MAPEG)

ment développé une expression théorique de la constante moyenne d'équilibre $\langle K \rangle$ (**relation 3.3**) pour deux monomères A et B en présence de nitroxyde N.

$$\langle K \rangle = \frac{[P^\bullet][N^\bullet]}{[P-N]} \quad (3.3)$$

où $[P^\bullet]$ est la concentration des chaînes en croissance, $[N^\bullet]$ la concentration en nitroxyde libre et $[P-N]$ la concentration des chaînes dormantes.

Les travaux de Charleux montrent que, dans un modèle penultième, cette constante moyenne d'équilibre dépend des constantes d'équilibre de chaque monomère et de la composition du milieu mais aussi des rapports de réactivité des monomères et des radicaux ainsi que des constantes de vitesse de propagation de chaque monomère (**relation 3.4**).

$$\langle K \rangle = \frac{\frac{r_A f_A}{k_{p,A}} + \frac{r_B f_B}{k_{p,B}}}{\frac{r_A f_A}{k_{p,A} K_A} + \frac{r_B f_B}{k_{p,B} K_B}} \quad (3.4)$$

où K_A et K_B sont les constantes d'équilibre des monomères A et B respectivement, f_A et f_B sont les fractions molaires des monomères A et B respectivement, r_A et r_B sont les rapports de réactivités des monomères A et B respectivement et qui sont définis par la **relation 3.5** et $\overline{k_{p,A}}$ et $\overline{k_{p,B}}$ sont des expressions définies par les **relations 3.6**.

$$r_A = \frac{k_{AAA}}{k_{AAB}} = \frac{k_{BAA}}{k_{BAB}} \quad \text{et} \quad r_B = \frac{k_{ABB}}{k_{ABA}} = \frac{k_{BBB}}{k_{BBA}} \quad (3.5)$$

où k_{iii} représentent les constantes de vitesse des différentes réactions de propagation.

$$\overline{k_{p,A}} = k_{AAA} \frac{r_A f_A + f_B}{r_A f_A + \frac{f_B}{s_A}} \quad \text{et} \quad \overline{k_{p,B}} = k_{BBB} \frac{r_B f_B + f_A}{r_B f_B + \frac{f_A}{s_B}} \quad (3.6)$$

s_A et s_B sont les rapports de réactivités des radicaux A et B respectivement et qui sont définis par les **relations 3.7**.

$$s_A = \frac{k_{BAA}}{k_{AAA}} \quad \text{et} \quad s_B = \frac{k_{ABB}}{k_{BBB}} \quad (3.7)$$

D'après la **relation 3.4**, $\langle K \rangle$ peut rester faible pour la copolymérisation d'un monomère possédant une constante d'équilibre élevée comme le méthacrylate et d'un comonomère avec une constante d'équilibre faible même si celui-ci est ajouté en petites quantités. Ainsi Charleux a pu réaliser la copolymérisation du méthacrylate de méthyle à 90°C en présence de SG1 avec seulement 8,8% molaire de styrène. Dans ce cas, la polymérisation présente toutes les caractéristiques d'une polymérisation radicalaire contrôlée. Depuis, d'autres comonomères comme l'acrylonitrile (AN)¹⁶⁹ ou le vinylbenzylcarbazole (VBC)¹⁷⁰ ont été utilisés avec succès pour le contrôle du MAM (**figure 3.20**).

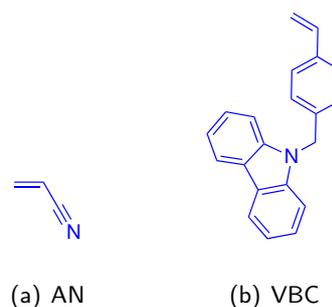


Figure 3.20 – Formules semi-développées (a) de l'acrylonitrile et (b) du vinylbenzylcarbazole.

La stratégie de contrôle de la polymérisation du MAPEG était donc de copolymériser le macromonomère avec un comonomère. Des MAPEG de masses molaires inférieures à 300 g.mol⁻¹ ont déjà été copolymérisés avec le styrène par Nicolas¹⁷¹. Cette étude va être complétée par la copolymérisation du MAPEG avec l'acrylate de *n*-butyle. En effet ce comonomère peut apporter plus de flexibilité à la chaîne principale du bloc conducteur ce qui pourrait engendrer une conductivité plus grande. Le comonomère BA a déjà été étudié par Dufils lors de la copolymérisation avec le MAM. Avant de synthétiser des copolymères à base de MAPEG, les deux comonomères acrylate de *n*-butyle et styrène vont être comparés d'un point de vue théorique pour le contrôle de la polymérisation.

COMPARAISON THÉORIQUE DE LA COPOLYMÉRISEMENT DU MAPEG EN PRÉSENCE D'ACRYLATE DE *n*-BUTYLE ET DE STYRÈNE¹⁶⁹

La **relation 3.4** donne la constante d'équilibre moyenne d'activation-désactivation $\langle K \rangle$ de la copolymérisation radicalaire des monomères A et B par une méthode de terminaison réversible des chaînes en croissance pour un modèle terminal (seule la dernière unité de la chaîne de polymère est

[169] J. Nicolas, S. Brusseau, and B. Charleux. A minimal amount of acrylonitrile turns the Nitroxide-Mediated Polymerization of methyl methacrylate into an almost ideal controlled/living system. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 48, 34–47, 2010.

[170] B. Lessard and M. Maric. "Smart" poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate-ran-9-(4-vinylbenzyl)-9h-carbazole) copolymers synthesized by Nitroxide Mediated radical Polymerization. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 49, 5270–5283, 2011.

3.4. SYNTHÈSE DU BLOC DE CONDUCTION IONIQUE À BASE DE P(MAPEG)

prise en compte) ou penultième implicite (les deux dernières unités monomériques sont considérées).

$$\langle K \rangle = \frac{\frac{r_A f_A}{k_{p,A}} + \frac{r_B f_B}{k_{p,B}}}{\frac{r_A f_A}{k_{p,A} K_A} + \frac{r_B f_B}{k_{p,B} K_B}}$$

Dans le cadre de notre étude, nous avons comparé, d'un point de vue théorique, la capacité de contrôle de ces deux comonomères lors de leur copolymérisation avec le MAM. Le MAM a été choisi car, contrairement au MAPEG, de nombreuses données cinétiques sont disponibles dans la littérature pour réaliser les calculs théoriques. Les différentes constantes permettant de calculer les valeurs d'équilibre de la copolymérisation du MAM avec les comonomères S et BA à 90°C sont rassemblés dans les **tableaux 3.3 (a) et (b)**.

Tableau 3.3 – Différentes valeurs de la littérature permettant le calcul de $\langle K \rangle$ pour la copolymérisation du méthacrylate en présence (a) de l'acrylate de n-butyle et (b) du styrène par la **relation 3.4**.

(a)			(b)		
Constante	Unités	Valeur	Constante	Unités	Valeur
k_{pM}^{172}	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	1640	k_{pM}^{172}	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	1640
k_{pA}^{173}	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	59650	k_{pS}^{172}	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	900
K_M^{159}	mol.L ⁻¹	10 ⁻⁷	K_M^{159}	mol.L ⁻¹	10 ⁻⁷
K_A^{174}	mol.L ⁻¹	10 ⁻¹¹	K_S^{90}	mol.L ⁻¹	4.10 ⁻¹⁰
$r_{M/A}^{175}$		2,15	$r_{M/S}^{176}$		0,49
$r_{A/M}^{175}$		0,40	$r_{S/M}^{176}$		0,49

La **figure 3.21 (a)** présente l'évolution de la constante d'équilibre en fonction de la fraction molaire initiale en comonomères. Quelle que soit la nature du comonomère, une diminution de la valeur de $\langle K \rangle$ est observée avec l'addition, même en faible quantité, de styrène ou d'acrylate

[172] S. Beuerman and M. Buback. Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments. *Progress in Polymer Science*, 27, 191–254, 2002.

[173] J.M. Asua, S. Beuerman, M. Buback, P. Castignolles, B. Charleux, R.G. Gilbert, R.A. Hutchinson, J.R. Leiza, A.N. Nikitin, J.P. Vairon, and A.M. Van Herk. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization : propagation rate coefficient for butyl acrylate. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, 2151–2160, 2004.

[159] G.S. Ananchenko, M. Souaille, H. Fischer, C. Le Mercier, and P. Tordo. Decomposition of model alkoxyamines in simple and polymerizing systems. ii. Diastereomeric N-(2- methylpropyl)-N-(1-diethyl-phosphono-2,2-dimethyl-propyl)-aminoxyl-based compounds. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 40, 3264–3283, 2002.

de *n*-butyle. Toutefois, comparé au BA, le styrène permet une diminution plus importante de la constante d'équilibre. Ainsi, en supposant un comportement similaire entre le MAM et le MAPEG, le contrôle de la polymérisation du macromonomère de POE est théoriquement meilleur dans le cas de la copolymérisation en présence de styrène.

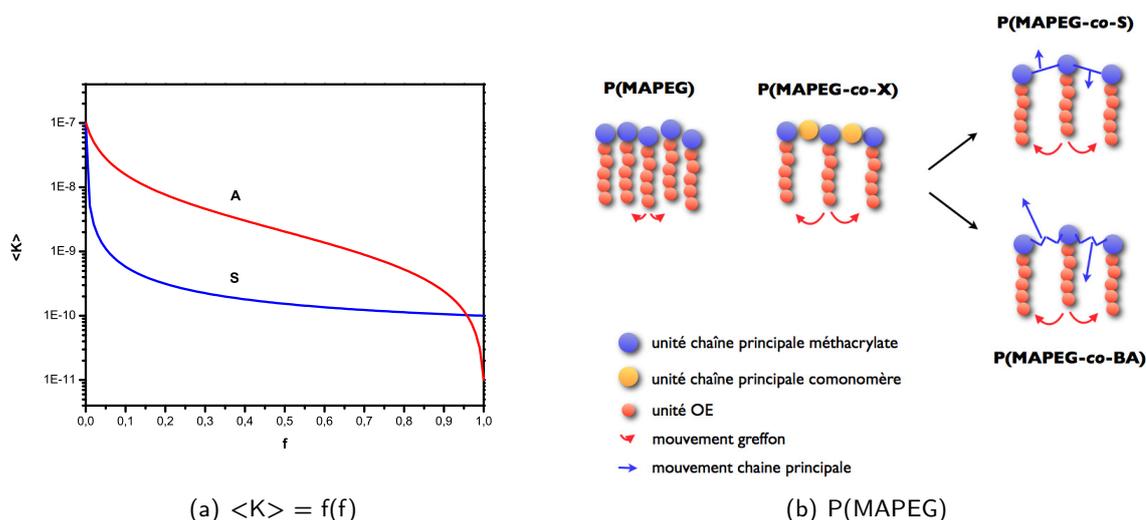


Figure 3.21 – (a) Evolution de la valeur de $\langle K \rangle$ pour le MAM à 90°C en fonction de la fraction initiale en comonomère acrylate (—) ou styrène (—) et (b) Représentation schématique de la mobilité du greffon et de la chaîne principale dans les différents P(MAPEG).

En résumé, même si le styrène semble être un choix plus adapté pour le contrôle des méthacrylates, nous avons également réalisé des polymérisations en présence d'acrylate de *n*-butyle. En effet, nous avons supposé que le comonomère pouvait jouer un rôle d'espaceur des unités MAPEG bénéfique pour la conductivité ionique. Grâce aux motifs espaceurs, on peut raisonnablement penser que les chaînes de POE n'interagissent pas entre elles et ont donc plus de liberté de mobilité et par extension une meilleure conductivité ionique (**figure 3.21 (b)**).

- [174] G. Delaittre, J. Nicolas, C. Lefay, M. Save, and B. Charleux. Surfactant-free synthesis of amphiphilic diblock copolymer nanoparticles via Nitroxide-Mediated emulsion Polymerization. *Chemical Communications*, pages 614–616, 2005.
- [175] G. Odian. *Principles of Polymerization*. Wiley, 1994.
- [90] D. Benoit, S. Grimaldi, S Robin, J.-P. Finet, P. Tordo, and Y. Gnaou. Kinetics and mechanism of controlled free-radical polymerization of styrene and *n*-butyl acrylate in the presence of an acyclic-beta-phosphonylated nitroxide. *Journal of American Chemical Society*, 122, 5929–5939, 2000.
- [176] M.L. Coote, L.P.M. Johnston, and T.P. Davis. Copolymerization propagation kinetics of styrene and methyl methacrylate-revisited. 2. kinetic analysis. *Macromolecules*, 30, 8191–8204, 1997.

3.4. SYNTHÈSE DU BLOC DE CONDUCTION IONIQUE À BASE DE P(MAPEG)

De plus, comparé au S, le BA présente l'avantage d'avoir une T_g plus faible et donc autorise une meilleure flexibilité de la chaîne principale et par voie de conséquence des greffons de POE (**figure 3.21 (b)**). Ainsi, afin de sélectionner le meilleur BC et d'établir des relations composition du copolymère/conductivité ionique de l'électrolyte correspondant, nous avons synthétisé une large gamme de copolymères à base de MAPEG en présence de S et de BA. Les différents paramètres étudiés sont détaillés dans la section suivante.

STRATÉGIE DE SYNTHÈSE DU BLOC CONDUCTEUR P(MAPEG)

Dans le but de sélectionner le bloc de P(MAPEG) le plus conducteur possible, l'étude de la copolymérisation du MAPEG en présence d'acrylate de *n*-butyle, d'une part, et de styrène d'autre part a été réalisée en faisant varier plusieurs paramètres :

- **l'influence de la taille du greffons** a été étudiée grâce à l'utilisation de deux MAPEG différents (**tableau 3.4**). La taille du greffon ne doit pas être trop petite (inférieure à 500 g.mol^{-1}) pour posséder une certaine tenue mécanique et ne doit pas être trop grande (supérieure à 1000 g.mol^{-1}) pour éviter les problèmes de cristallisation du POE.

Tableau 3.4 – *Différents MAPEG étudiés pour la synthèse du bloc conducteur à base de POE sous forme de peigne.*

Nom	Masse molaire ^a g.mol^{-1}	Nombre d'unité OE	Fournisseur
MAPEG500	≈ 650	12	Aldrich
MAPEG1000	≈ 1100	23	Aldrich

^a donnée par le fournisseur.

- **l'influence de la masse molaire totale du bloc conducteur** a également été étudiée via la synthèse de polymères présentant des masses d'environ 25000 , 50000 et 75000 g mol^{-1} . Intuitivement, la masse de bloc conducteur doit être la plus grande possible pour permettre d'ajouter des blocs de PS de grande taille afin d'assurer une meilleure tenue mécanique (à pourcentage BC/PS constant) du matériau.
- **l'influence de la fraction molaire initiale en MAPEG** f_{MAPEG0} avec des valeurs à $0,25$; $0,50$ et $0,75$. Cette étude a été réalisée pour trouver la quantité idéale de comonomère à utiliser. Pour le contrôle de la polymérisation, cette quantité doit être la plus faible possible pour limiter

l'introduction de masse non conductrice dans le copolymère. Cependant, le comonomère peut également servir d'espaceur entre les unités MAPEG permettant ainsi une mobilité accrue du greffon.

- **l'influence de la nature du comonomère** : si la quantité de comonomère doit être la plus petite possible, le styrène est le meilleur candidat. Par contre si l'objectif est d'espacer les unités MAPEG, l'étude sur la nature du comonomère permet de comparer l'influence d'un comonomère apportant de la flexibilité (BA) à celle d'un comonomère apportant de la rigidité (S).

Afin d'établir des corrélations architecture-composition/performances électrochimiques les plus fiables possibles, nous avons été confrontés au problème de l'élimination du macromonomère. En effet, le MAPEG, du fait de sa masse molaire, n'est pas éliminé en fin de polymérisation par une simple précipitation comme le sont les comonomères BA ou S. Or une quantité de MAPEG sous forme de monomère induit une erreur sur les mesures de conductivité. En effet, le macromonomère joue lui-même le rôle de plastifiant du copolymère et augmente ainsi les valeurs de conductivité.

Par conséquent, la conversion en MAPEG doit être maximale. Toutefois, l'augmentation de la durée de la polymérisation et donc l'augmentation de la conversion est réalisée au détriment du caractère vivant de la polymérisation. Néanmoins dans l'optique d'un "screening" global de l'influence des différents paramètres étudiés sur le bloc conducteur seul, nous n'avons pas considéré le caractère vivant de la polymérisation. Aussi, selon la conversion en MAPEG obtenue en fin de réaction, nous avons mis au point deux protocoles de traitement pour obtenir le copolymère avec une quantité de MAPEG résiduelle inférieure à 5% :

1. **Protocole 1 : conversion $X_{MAPEG} > 0,95$**

En fin de réaction, si la conversion en MAPEG est quasi quantitative ($X_{MAPEG} > 0,95$), le milieu réactionnel est mis sous pression réduite à 50°C pour éliminer le solvant et le comonomère résiduel. Ensuite le séchage se poursuit à 100°C sous rampe à vide pendant 4 heures pour obtenir une huile jaune contenant le copolymère et le MAPEG résiduel (inférieur à 5%).

2. **Protocole 2 : conversion $X_{MAPEG} < 0,95$**

Si la quantité de MAPEG résiduel en fin de réaction est trop importante (supérieure à 5%), celui-ci est éliminé par dialyse. En fin de polymérisation, le solvant et le comonomère résiduel sont éliminés comme dans le cas du protocole 1. Ensuite l'huile obtenue est placée dans une

3.4. SYNTHÈSE DU BLOC DE CONDUCTION IONIQUE À BASE DE P(MAPEG)

membrane de dialyse présentant une coupure pour des masses de $6600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**figure 3.22**). La membrane cylindrique est fermée aux deux extrémités et placée dans un bécher de 5 L d'eau distillée sous agitation magnétique et à température ambiante. L'eau est changée tous les jours pendant 5 jours. Le contenu de la membrane est alors lyophilisé pour donner une huile incolore. En fin de traitement, d'après les analyses RMN¹H l'échantillon contient une quantité de MAPEG inférieure à 5%.

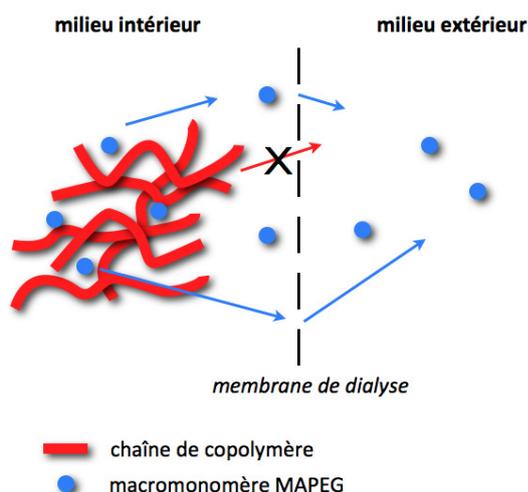


Figure 3.22 – Représentation schématique de la purification des copolymères par dialyse.

Les deux parties suivantes de ce chapitre sont consacrées à l'étude de la copolymérisation du MAPEG 500 et du MAPEG 1000 avec les comonomères BA et S. Dans ces études, l'objectif était de déterminer l'influence des deux comonomères sur la conductivité ionique. Pour mieux comparer les copolymères P(MAPEG-co-BA) et P(MAPEG-co-S), les mêmes conditions expérimentales (115°C dans l'éthylbenzène) ont été utilisées pour toutes les polymérisations.

3.4.3 COPOLYMÉRISATION DU MAPEG AVEC L'ACRYLATE DE BUTYLE ET LE STYRÈNE

SYNTHÈSE DES P(MAPEG-*stat*-BA)

Typiquement, la copolymérisation du MAPEG et du BA est conduite dans l'éthylbenzène à 115°C sous atmosphère inerte (**figure 3.23**). Comme indiqué précédemment, différentes compositions initiales ont été étudiées de manière à faire varier la taille du greffon de POE, la fraction de macromonomère et la masse totale visée du bloc de conduction (*cf p.183*).

La figure 3.24 illustre les évolutions des expressions de $-\ln(1-X)$ en fonction de $t^{2/3}$ pour différentes fractions initiales en MAPEG (**exp. DG101, DG102 et DG106**). Cette évolution est linéaire sur une gamme de temps de réaction plus ou moins longue allant de 20 minutes à 5 heures. Ensuite le nombre de chaînes en croissance décroît indiquant l'existence de réactions de terminaison. La conversion en macromonomères de POE est deux à trois fois plus rapide que celle du BA pour toutes les compositions

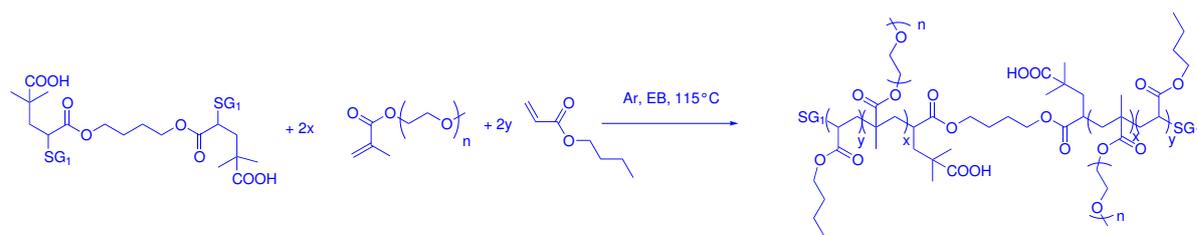


Figure 3.23 – Copolymérisation par NMP du MAPEG avec l'acrylate de n-butyle à partir de la DIAMINS.

initiales, le copolymère est donc plus riche en MAPEG (cf p.186).

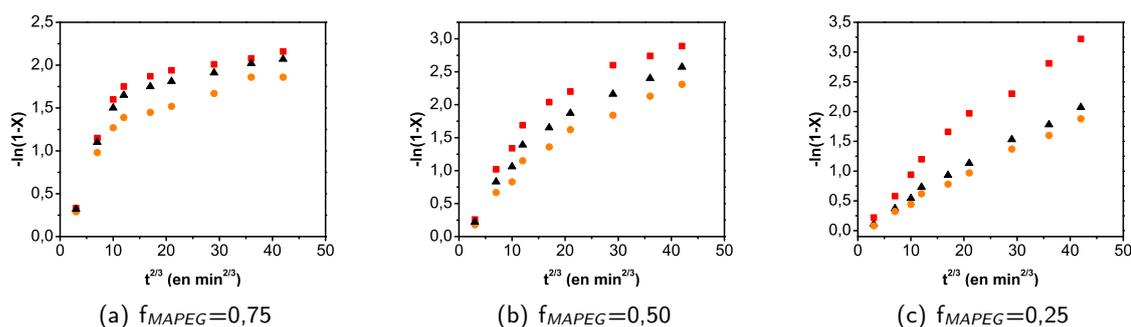


Figure 3.24 – Evolution des expressions de $-\ln(1-X)$ en fonction de $t^{2/3}$ pour la copolymérisation du MAPEG1000 et de l'acrylate de n-butyle par NMP à partir de la DIAMINS dans l'éthylbenzène à 115°C pendant 5 heures sous atmosphère inerte pour un \overline{M}_{nth} de 20 kg.mol⁻¹ et une fraction molaire initiale en MAPEG de (a) 0,75 (exp. DG101), (b) 0,50 (exp. DG102) et (c) 0,25 (exp. DG106) (■ MAPEG1000, ● BA et ▲ Global).

SYNTHÈSE DES P(MAPEG-*stat*-S)

Comme dans le cas du comonomère BA, nous avons utilisé les mêmes conditions expérimentales pour étudier l'influence des trois paramètres sur la copolymérisation du MAPEG et du S : taille du POE, taille du BC et fraction molaire de MAPEG (figure 3.25) (cf p.187).

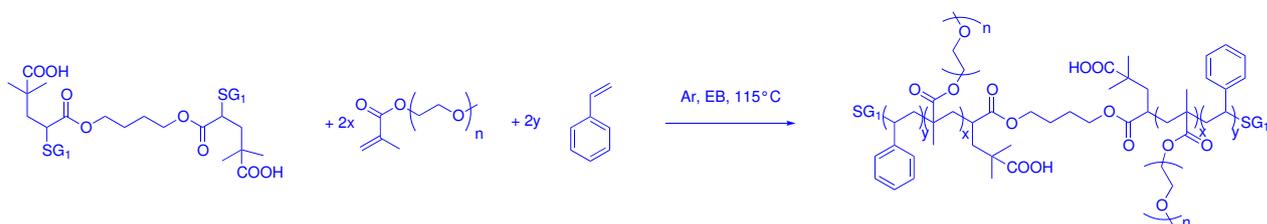


Figure 3.25 – Copolymérisation par NMP du MAPEG avec le styrène à partir de la DIAMINS.

Quelle que soit la fraction initiale en comonomères (exp. DG173, DG172 et DG177), l'évolution de l'expression de $-\ln(1-X)$ est linéaire en fonction de $t^{2/3}$ (figure 3.26). A la différence de la copolymérisation du MAPEG et du BA, le monomère consommé le plus rapidement est celui qui est introduit majoritairement dans le mélange initial (cf p.189). De plus, pour une composition initiale

3.4. SYNTHÈSE DU BLOC DE CONDUCTION IONIQUE À BASE DE P(MAPEG)

équimolaire, les deux monomères sont consommés à la même vitesse.

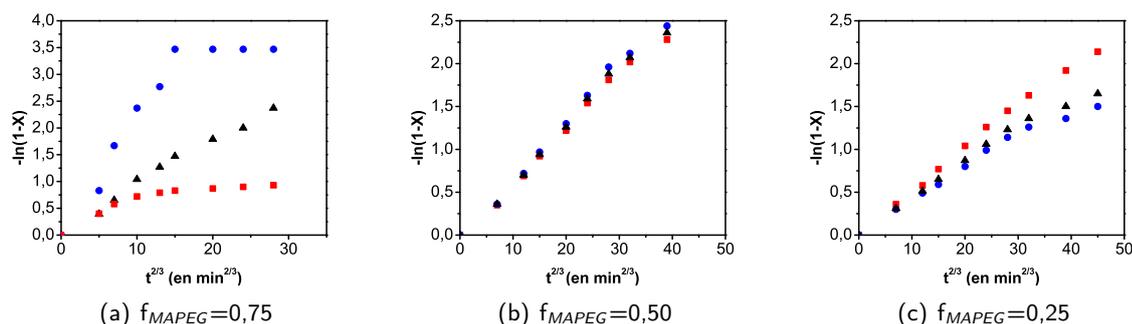


Figure 3.26 – Evolution des expressions de $-\ln(1-X)$ en fonction de $t^{2/3}$ pour la copolymérisation du MAPEG1000 et du styrène par NMP à partir de la DIAMINS dans l'éthylbenzène pendant 5 heures à 115°C sous atmosphère inerte pour une masse molaire visée de 50 kg.mol^{-1} pour une fraction molaire initiale en MAPEG de (a) 0,75 (exp. DG173), (b) 0,50 (exp. DG172) et (c) 0,30 (exp. DG177) (■ MAPEG1000, ● S et ▲ Global).

D'après le suivi cinétique des conversions obtenues à partir des données RMN¹H, il semblerait, comme indiqué par l'étude théorique, qu'il y ait un meilleur contrôle de la polymérisation du MAPEG en présence de styrène comparé à l'utilisation du comonomère BA. La partie suivante est consacrée à l'étude du suivi de la cinétique de copolymérisation par CES.

CARACTÉRISATION DES P(MAPEG-*stat*-BA) ET DES P(MAPEG-*stat*-S) PAR CES

Pour l'expérience DG193, l'analyse par CES en utilisant le THF comme éluant et un étalonnage PS révèle une augmentation de la masse molaire en nombre avec la conversion (figure 3.27). Toutefois, nous observons également une mauvaise adéquation entre les masses expérimentales obtenues par CES et les masses molaires théoriques calculées à partir de la conversion en monomères déterminée par RMN¹H. Cette déviation est probablement issue de l'utilisation d'un étalonnage inapproprié pour ce copolymère qui présente une nature (MAPEG) et une architecture (polymère greffé) différentes du PS. Par ailleurs lors de l'analyse CES avec une détection RI, chaque chromatogramme de l'expérience DG193 présente deux pics : un pic possédant un volume d'élution entre 15 et 18 mL attribué au copolymère P(MAPEG-*stat*-S) et un pic à 22 mL correspondant au macromonomère.

En conclusion, des séries de copolymères P(MAPEG-*stat*-BA) et P(MAPEG-*stat*-S) ont été préparés en faisant varier différents paramètres (taille du greffon, taille du bloc conducteur, fraction de MAPEG et nature du comonomère). Comparées aux résultats obtenus avec le comonomère BA, les données récoltées confirment une meilleure qualité du contrôle de la polymérisation du MAPEG avec le styrène comme comonomère. De plus, nous avons eu la confirmation expérimentale que la quantité minimale

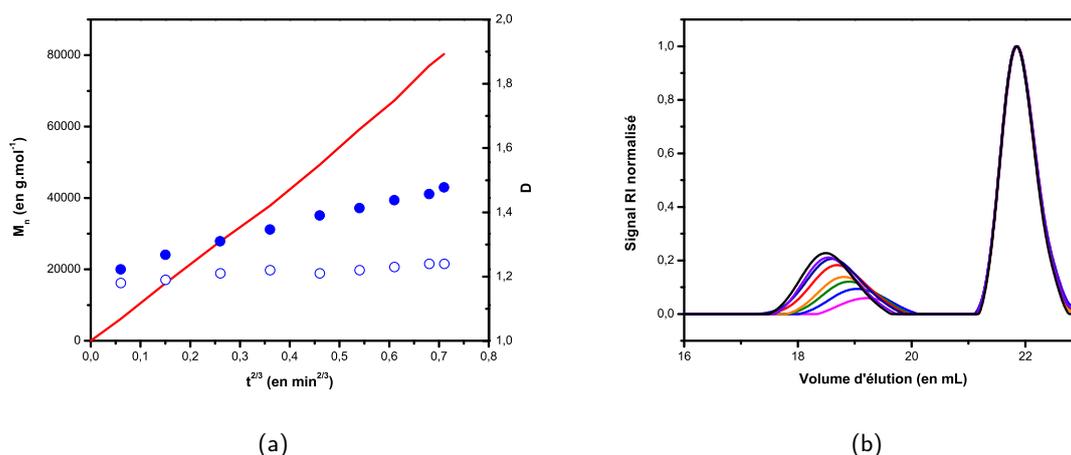


Figure 3.27 – (a) Evolution des masses molaires théoriques (—), calculées par RMN¹H, des masses molaires expérimentales (●) et de la dispersité D (○) données par la CES THF calibration PS et (b) chromatogrammes CES THF détection RI pour la copolymérisation du MAPEG 500 et du styrène par NMP dans l'éthylbenzène à 115°C pendant 5 heures pour une masse visée de $100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour une fraction molaire initiale en MAPEG de 0,70 (exp. DG193).

de comonomère pour assurer le contrôle est plus faible dans le cas du S comparée à celle de BA. En plus de la qualité du contrôle, des différences sont apparues pour la composition en monomères. Par exemple, avec une composition initiale équimolaire, la conversion des deux monomères est identique dans le cas du styrène alors que pour le comonomère BA, le copolymère est toujours plus riche en MAPEG. Cette différence dans l'enchaînement des unités monomériques peut être importante pour les propriétés de conductivité du bloc conducteur. Aussi, afin de connaître cet enchaînement avec précision, nous avons entrepris la détermination des rapports de réactivité des MAPEG 500 et 1000 avec chaque comonomère.

3.5 RAPPORTS DE RÉACTIVITÉ¹⁷⁷

Les rapports de réactivité permettent d'appréhender le comportement de chaque monomère avec la chaîne en croissance. En effet, à titre d'exemple, le monomère A peut avoir tendance à plutôt homopolymériser en favorisant les réactions avec les chaînes P_A^\bullet ou plutôt à copolymériser en favorisant les réactions avec les chaînes P_B^\bullet . Plus particulièrement, la connaissance des rapports de réactivité d'un couple de comonomères permet de prévoir de quelle manière vont s'enchaîner les unités monomériques pour former le copolymère correspondant.

[177] G. Moad and D.H. Solomon. *The chemistry of radical polymerization*. Elsevier, 2006.

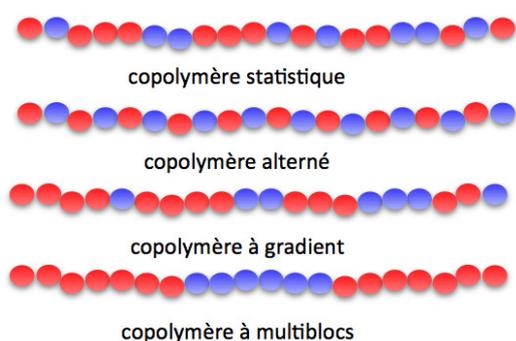


Figure 3.28 – Représentation schématique des différents types de copolymères.

Ainsi nous avons entrepris une détermination des rapports de réactivité du MAPEG avec les comonomères S et BA de manière à connaître avec précision la nature du copolymère formé (statistique, alterné, à gradient, à blocs...) et sa composition (figure 3.28). Ces informations sont particulièrement précieuses pour l'établissement de corrélations entre la nature du bloc conducteur et les propriétés électrochimiques du matériau.

La première section de cette partie est consacrée à la description du modèle cinétique utilisé pour l'étude des rapports de réactivité. Ensuite les différentes méthodes de détermination des rapports de réactivité sont détaillées. Enfin, grâce à la méthode non linéaire des moindres carrés de résolution de l'équation de Meyer et Lowry, les rapports de réactivité des MAPEG avec les comonomères BA et S sont déterminés et comparés.

3.5.1 MODÈLE DE CINÉTIQUE

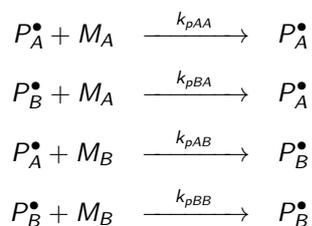


Figure 3.29 – Réactions de propagations pour une copolymérisation avec un modèle terminal.

Lors d'une copolymérisation, différents types de réactions de propagations sont à considérer selon le modèle cinétique utilisé (terminal, penultième...). Pour décrire la copolymérisation d'un monomère A avec un monomère B, le modèle terminal est le modèle le plus simple. Avec ce modèle, les chaînes en croissance sont soit, terminées par une unité A (P_A^\bullet) soit terminées par une unité B (P_B^\bullet). Chaque comonomère pouvant s'additionner sur ces deux types de chaînes en croissance, il existe donc quatre réactions de propagations différentes (figure 3.29).

Même si ce modèle ne permet pas toujours d'expliquer les cinétiques de polymérisation par exemple, il peut donner des renseignements qualitatifs intéressants. Pour la copolymérisation d'un monomère A M_A et d'un monomère B M_B , le modèle terminal est basé sur plusieurs hypothèses décrites ci-après :¹⁷⁸

[178] F.R. Mayo and F.M. Lewis. Copolymerization. i. a basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization ; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate. *Journal of the American Chemical Society*,

1. Hypothèse 1

Il n'existe que quatre réactions de propagation possibles (**figure 3.29**) ce qui implique que seule la dernière unité incorporée dans la chaîne joue un rôle dans l'ordre d'enchaînement des monomères. Il est à noter que les chaînes en croissance sont notées P_A^\bullet et P_B^\bullet selon que la chaîne est terminée par un radical A^\bullet ou B^\bullet .

2. Hypothèse 2

Il n'y a pas d'effet des réactions d'amorçage et de terminaison, ce qui donne les **relations 3.8 et 3.9** pour la vitesse de disparition des monomères A et B respectivement et la **relation 3.10** pour l'expression de la composition instantanée du copolymère.

$$-\frac{d[M_A]}{dt} = k_{pAA}[P_A^\bullet][M_A] + k_{pBA}[P_B^\bullet][M_B] \quad (3.8)$$

$$-\frac{d[M_B]}{dt} = k_{pAB}[P_A^\bullet][M_B] + k_{pBB}[P_B^\bullet][M_B] \quad (3.9)$$

où k_{pji} sont les coefficients des différentes réactions de propagation

$$\frac{d[M_A]}{d[M_B]} = \frac{k_{pAA}[P_A^\bullet][M_A] + k_{pBA}[P_B^\bullet][M_B]}{k_{pAB}[P_A^\bullet][M_B] + k_{pBB}[P_B^\bullet][M_B]} \quad (3.10)$$

3. Hypothèse 3

On suppose que l'état stationnaire est établi séparément pour chacune des espèces radicalaires P_A^\bullet et P_B^\bullet , conduisant à la **relation 3.11**.

$$k_{pAB}[P_A^\bullet][M_B] = k_{pBA}[P_B^\bullet][M_A] \quad (3.11)$$

La combinaison entre les **relations 3.10 et 3.11** permet d'avoir la **relation 3.12**, connue aussi sous le nom d'équation de Mayo-Lewis¹⁷⁹.

$$\frac{F_A}{F_B} = \frac{d[M_A]}{d[M_B]} = \frac{f_A}{f_B} \left(\frac{r_{AB}f_A + f_B}{f_A + r_{BA}f_B} \right) \quad (3.12)$$

où f_A , f_B et F_A , F_B sont les fractions molaires des monomères A et B dans le milieu et dans le polymère respectivement, où r_{AB} et r_{BA} sont les rapports de réactivité des monomères A et B

66, 1594–1601, 1944.

[179] F.T. Wall. The structure of copolymers. ii. *Journal of American Chemical Society*, 66, 2050–2057, 1944.

définis aux **relations 3.13**.

$$r_{AB} = \frac{k_{pAA}}{k_{pAB}} \quad \text{et} \quad r_{BA} = \frac{k_{pBB}}{k_{pBA}} \quad (3.13)$$

4. Hypothèse 4

Il n'existe pas d'effet du solvant, ni d'interaction monomère-monomère et monomère-solvant sur les valeurs des rapports de réactivité.

Pour le modèle terminal, il existe deux méthodes principales pour estimer la valeur des rapports de réactivité soit en utilisant des modèles prédictifs à partir des données physicochimiques de la littérature, soit de manière empirique en réalisant plusieurs expériences avec des compositions initiales en monomères différentes.

3.5.2 DÉTERMINATION DES RAPPORTS RÉACTIVITÉ

ESTIMATION DES RAPPORTS DE RÉACTIVITÉ PAR UN MODÈLE PRÉDICTIF

Il existe plusieurs méthodes permettant de prédire les rapports de réactivités comme la méthode Q, e ¹⁸⁰ qui donne les valeurs de r en fonction des termes de résonance et de polarité de chaque monomère (**relation 3.14**) ou encore la méthode développée par Bamford et Jenkins¹⁸¹ qui donne les valeurs de r en fonction d'un terme de polarité de Hammett et de deux constantes spécifiques des monomères (**relation 3.15**).

$$r_{AB} = \frac{Q_A}{Q_B} e^{e_A(e_A - e_B)} \quad \text{et} \quad r_{BA} = \frac{Q_B}{Q_A} e^{e_B(e_B - e_A)} \quad (3.14)$$

où Q_i et e_i sont les termes de résonance et de polarité du monomère i .

$$\log(r_{AB}) = \sigma_A(\alpha_A - \alpha_B) + \beta_A - \beta_B \quad \text{et} \quad \log(r_{BA}) = \sigma_B(\alpha_B - \alpha_A) + \beta_B - \beta_A \quad (3.15)$$

où σ_i est un terme de polarité de Hammett, α_i et β_i sont des constantes spécifiques du monomère i .

[180] T. Alfrey and C.C. Price. Relative reactivities in vinyl copolymerization. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 2, 101–106, 1947.

[181] A.D. Jenkins. *Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*. Wiley, 1974.

Ces méthodes sont particulièrement utiles dans le cas de monomères usuels où les différentes constantes sont connues. Cependant dans le cas des monomères MAPEG, ces données ne sont pas accessibles dans la littérature.

ESTIMATION EXPÉRIMENTALE DES RAPPORTS DE RÉACTIVITÉ

Il existe deux méthodes principales de détermination expérimentales des rapports de réactivité. La première est la méthode de distribution des séquences de monomères basée sur l'analyse par RMN de l'enchaînement des monomères^{182,183}. Néanmoins cette technique est parfois difficile à mettre en oeuvre à cause de la complexité des spectres RMN (chevauchement des pics), de plus, l'effet de la tacticité peut être plus important en terme de déplacement chimique que l'effet de distribution de séquences.¹⁸⁴

La deuxième technique est basée sur l'exploitation des données expérimentales de la conversion et de la composition au cours de la copolymérisation. Il existe plusieurs façons d'utiliser ces données. Les plus anciennes méthodes comme celle de l'intersection¹⁷⁸ ou celle utilisant la relation de Finemann-Ross¹⁸⁵ repose sur les résolutions graphiques de la **relation 3.16** à conversion zéro.

$$\frac{f_A(1 - 2F_A)}{F_A(1 - f_A)} = r_{AB} \frac{f_A^2(F_A - 1)}{F_A(1 - f_A)^2} + r_{BA} \quad (3.16)$$

Toutefois, avec ces relations, le problème réside dans l'obligation d'extrapoler des données aux faibles conversions. Pour donner le même poids à toutes les données expérimentales, il existe la méthode des moindres carrés développée par Tidwell et Mortimer¹⁸⁶ et dont la résolution graphique a

[182] F.A. Bovey. *Chain structure and conformation of macromolecules*. Wiley, 1982.

[183] K. Hatada. *NMR spectroscopy of polymers*. Springer, 2003.

[184] G. Moad and R.I. Willing. CO NMR signal assignments for poly(n-butyl methacrylate-co-methyl methacrylate). application of ¹³C-1h correlation spectroscopy and ¹³C labelling. *Polymer Journal*, 23, 1401, 1991.

[178] F.R. Mayo and F.M. Lewis. Copolymerization. i. a basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate. *Journal of the American Chemical Society*, 66, 1594–1601, 1944.

[185] M. Fineman and S.D. Ross. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 5, 259–262, 1950.

[186] P.W. Tidwell and G.A. Mortimer. An improved method of calculating copolymerization reactivity ratios. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 3, 369–387, 1965.

été améliorée par Kelen et Tudos¹⁸⁷ avec l'utilisation de la **relation 3.17**.

$$\eta = \xi \left(r_{AB} + \frac{r_{BA}}{\alpha} - \frac{r_{BA}}{\alpha} \right) \quad (3.17)$$

où $\eta = \frac{x(y-1)}{y(\alpha+x^2/y)}$, $\xi = \frac{x^2/y}{\alpha+x^2/y}$ et alpha une constante.

Toujours avec l'exploitation de données expérimentales, une autre technique est basée sur l'intégration de l'équation de Mayo-Lewis (**relation 3.12**) pour obtenir la **relation 3.18** de Meyer et Lowry¹⁸⁸. La résolution de cette équation est réalisée par la méthode non linéaire des moindres carrés^{189, 190}.

$$X = 1 - \left(\frac{f_A}{f_{A0}} \right)^\alpha \left(\frac{f_B}{f_{B0}} \right)^\beta \left(\frac{f_{A0} - \delta}{f_A - \delta} \right)^\gamma \quad (3.18)$$

où $\alpha = \frac{r_{BA}}{1-r_{BA}}$, $\beta = \frac{r_{AB}}{1-r_{AB}}$, $\delta = \frac{1-r_{AB}r_{BA}}{(1-r_{AB})(1-r_{BA})}$ et $\gamma = \frac{1-r_{BA}}{2-r_{AB}-r_{BA}}$.

Cette méthode présente aussi des inconvénients et peut engendrer des erreurs lorsque les rapports sont proches de l'unité ou dans le cas d'une composition azéotropique. De plus la réactivité des monomères peut changer au cours de la réaction et il peut y avoir des effets dûs au solvant¹⁹¹. Cependant la méthode basée sur l'équation de Meyer et Lowry, quoique fastidieuse est assez simple à mettre en oeuvre et donne une bonne estimation des valeurs des rapports de réactivité¹⁷⁷.

Nous avons retenu cette méthode pour la détermination des rapports de réactivité du MAPEG avec le BA et le S. D'un point de vue pratique, une série de copolymérisations est préparée en utilisant

[187] T. Kelen, F. Tudos, B. Turcsanyi, and J.P. Kennedy. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. iv. a comprehensive and critical reexamination of carbocationic copolymerization data. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 15, 3047–3074, 1977.

[188] V.E. Meyer and G.G. Lowry. Integral and differential binary copolymerization equations. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 3, 2843–2851, 1965.

[189] S.V. Arehart and K. Matyjaszewski. Atom transfer radical copolymerization of styrene and n-butyl acrylate. *Macromolecules*, 32, 2221–2231, 1999.

[190] A.M. Van Herk and T. Droge. Nonlinear least squares fitting applied to copolymerization modeling. *Macromolecular Theory and Simulations*, 6, 1263, 2003.

[191] D.J.T. Hill, A.P. Lang, P.D. Munro, and J.H. O'Donnell. The effect of solvent on the styrene-acrylonitrile copolymerization. *European Polymer Journal*, 28, 391–398, 1992.

[177] G. Moad and D.H. Solomon. *The chemistry of radical polymerization*. Elsevier, 2006.

différentes compositions initiales. A chaque instant de la cinétique, la conversion globale expérimentale X_{exp} et les fractions molaires en macromonomère f_M et en comonomère f_C sont calculées à partir des données RMN¹H. A partir de ces données, la conversion globale théorique X_{th} est obtenue par la **relation 3.18**. Enfin il s'agit de faire varier la valeur des rapports de réactivité r_{MC} du MAPEG et r_{CM} du comonomère dans le but de minimiser la somme $ss(r_{MC}, r_{CM})$ donnée par la **relation 3.19** suivante.

$$ss(r_{MA}, r_{AM}) = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - f(x_i, r_{MA}, r_{AM}))^2 \quad (3.19)$$

où $w_i = \frac{1}{y_i^2}$

Dans ce cas, les valeurs de y_i correspondent aux valeurs X_{exp} données pour x_i qui sont les fractions molaires en MAPEG. Pour des valeurs de rapports de réactivité données, la composition instantanée en chaque unité dans le polymère F_i peut être connue à chaque instant de la cinétique à partir de la composition instantanée en monomères f_i (**figure 3.30**). La **relation 3.20** reliant ces deux valeurs est donnée par la dérivée de la **relation 3.12** de Mayo Lewis.

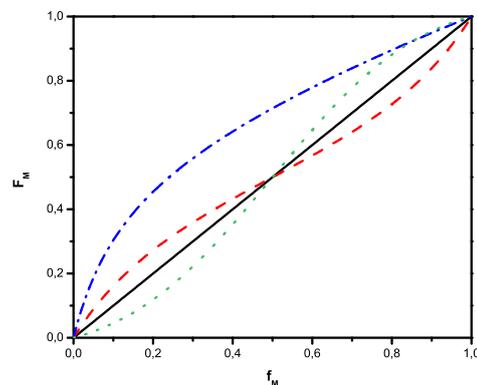


Figure 3.30 – F_m en fonction de f_m pour différents couple de rapports de réactivité r_{AB} et r_{BA} ($r_{AB}=r_{BA}=1$ —); ($r_{AB}<1$ et $r_{BA}<1$ - - -); ($r_{AB}>1$ $r_{BA}<1$ - · -) et ($r_{AB}>1$ et $r_{BA}>1$ ···).

$$F_i = \frac{r_{ij}f_i^2 + f_i f_j}{r_{ij}f_i^2 + 2f_i f_j + r_{ji}f_j^2} \quad (3.20)$$

Ainsi, à partir des coefficients de réactivité, l'enchaînement des monomères dans le copolymère peut être facilement déterminé. Ces enchaînements sont classés selon quatre grands types :

1. $r_{AB}=r_{BA}=1$

Dans ce cas, le polymère est un pur copolymère statistique (**figure 3.31**). La composition dans le copolymère suit la composition des monomères dans le milieu. Ce cas peut se produire lors de la copolymérisation des monomères avec des structures proches comme le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate de butyle.



Figure 3.31 – Représentation schématique d'un copolymère statistique.

2. $r_{AB} < 1$ et $r_{BA} < 1$

Dans ce cas, le polymère est un copolymère alterné (**figure 3.32**). C'est le cas le plus courant en copolymérisation pour lequel les monomères ont plutôt tendance à copolymériser qu'à homopolymériser. Ainsi on obtient, une alternance dans l'enchaînement des unités, ceci est d'autant plus vrai que les rapports sont proches de zéro.



Figure 3.32 – Représentation schématique d'un copolymère alterné.

3. $r_{AB} > 1$ et $r_{BA} < 1$

Dans ce cas, le polymère est un polymère à gradient (**figure 3.33**). Le copolymère est toujours plus riche en un des deux monomères et il n'y a pas de composition azéotropique où la composition du copolymère est celle du mélange de monomères. C'est typiquement le cas des acétates de vinyle en copolymérisation avec des monomères acrylates, méthacrylates ou styréniques.



Figure 3.33 – Représentation schématique d'un copolymère à gradient.

4. $r_{AB} > 1$ et $r_{BA} > 1$

C'est un cas beaucoup plus rare, les monomères ont tendance à plus homopolymériser qu'à copolymériser ce qui induit la formation de petits blocs au sein du copolymère (**figure 3.34**).



Figure 3.34 – Représentation schématique d'un copolymère multiblocs.

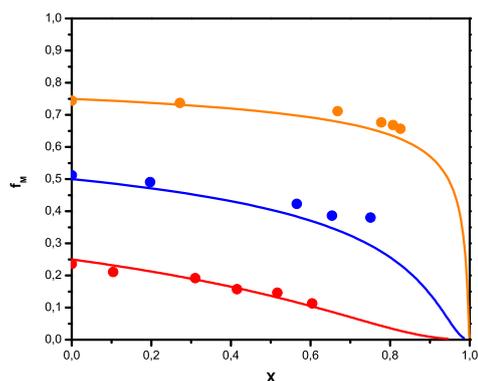
RAPPORTS DE RÉACTIVITÉ DES MAPEG AVEC L'ACRYLATE DE *n*-BUTYLE ET LE STYRÈNE

A partir des données expérimentales récoltées lors des différents essais de copolymérisation des MAPEG 500 et 1000 avec les comonomères S et BA, il a été possible de déterminer les rapports de réactivité pour les couples MAPEG/BA (**tableau 3.5 (a)**) et les couples MAPEG/S (**tableau 3.5 (b)**). Ces valeurs de rapports de réactivité permettent une bonne adéquation entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques déterminées par l'équation de Meyer et Lowry (**figure 3.35**).

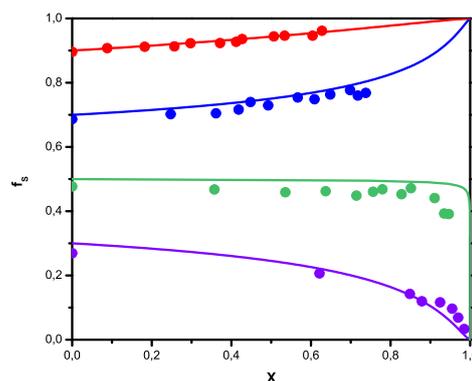
CHAPITRE 3. SYNTHÈSE DES COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE POE GREFFÉ

Tableau 3.5 – Rapports de réactivité des couples (a) MAPEG500/BA et MAPEG1000/BA et (b) MAPEG500/S et MAPEG1000/S déterminées par la méthode des moindres carrés.

(a)			(b)		
Rapport	MAPEG500	MAPEG1000	Rapport	MAPEG500	MAPEG1000
r_{MA}	1,19	1,54	r_{MS}	0,45	0,51
r_{AM}	0,31	0,27	r_{SM}	0,46	0,57



(a) MAPEG1000/BA



(b) MAPEG1000/S

Figure 3.35 – Comparaison des f_{MAPEG} expérimentaux en fonction de X_{exp} (●) et données théoriques (—) déduites des rapports de réactivité du couple (a) MAPEG1000/BA et (b) MAPEG1000/S.

Dans le cas des couples MAPEG et BA, r_{MA} est toujours supérieur à 1 et r_{AM} toujours inférieur à 1. Ainsi le copolymère formé est un copolymère à gradient. Or, en utilisant la DIAMINS comme amorceur, deux branches symétriques sont formées simultanément. Par conséquent le polymère est constitué majoritairement en son centre de MAPEG et la composition s'enrichit en BA au fur et à mesure le long de la chaîne jusqu'aux extrémités. Pour ces raisons, le copolymère à base de MAPEG et de BA est, dans la suite de ce manuscrit, noté P(MAPEG-grad-BA) (figure 3.36 (a)).

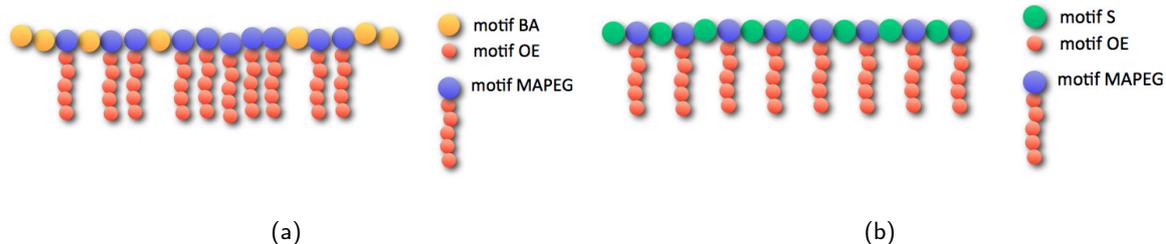


Figure 3.36 – Copolymères P(MAPEG-grad-BA) et P(MAPEG-alt-S) amorcés par la DIAMINS.

Pour les copolymères constitués de MAPEG et de S, les rapports de réactivité sont proches et toujours inférieurs à 1. Les monomères ont plutôt tendance à copolymériser qu'à homopolymériser. La composition dans le copolymère est donc alternée, ces copolymères sont notés P(MAPEG-*alt*-S) (**figure 3.36 (b)**). A partir d'un mélange initial équimolaire en monomères, le copolymère sera purement alterné (MSMSMSMSMSMS). En revanche, pour une fraction molaire initiale de MAPEG de 0,75 par exemple, la composition est également alternée mais de type (MMMSMMMSMMMS)

Les rapports de réactivité déterminés ont des valeurs proches de celles reportées dans la littérature pour les couples MMA/BA et MMA/S (**tableau 3.6 et 3.7**). Toutefois, le rapport des MAPEG/BA sont différents de celui du couple MMA/BA. Cet écart pourrait s'expliquer par la différence d'encombrement stérique entre le groupement méthyle et le greffon POE.

Tableau 3.6 – *Rapports de réactivité du couple MMA/BA reportés dans la littérature pour différentes techniques de polymérisation et méthodes de calculs .*

Polymérisation	Calcul	r_{MB}	r_{BM}
Radicalaire Classique (en solution) ¹⁹²	Kelen-Tudos	1,97	0,32
ATRP (en masse) ^{193,194}	Jaacks / Kelen-Tudos	2,07	0,35
ATRP (en masse) ¹⁹⁵	Meyer Lowry	2,52	0,26
NMP (en masse) ¹⁶⁷	Kelen-Tudos	2,32	0,37
NMP (en masse) ¹⁶⁷	Meyer-Lowry	2,59	0,37
MAPEG500 NMP (en solution) <i>ce travail</i>	Meyer-Lowry	1,19	0,31
MAPEG1000 NMP (en solution) <i>ce travail</i>	Meyer-Lowry	1,54	0,27

[192] E.L. Madruga and M. Fernandez-Garcia. A kinetic study of free-radical copolymerization of butyl acrylate with methyl methacrylate in solution. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 197, 3743–3755, 1996.

[193] V. Jaacks. A novel method of determination of reactivity ratios in binary and ternary copolymerizations. *Die Makromolekulare Chemie*, 161, 161–172, 1972.

[194] S.G. Roos, H.E. Muller, and K. Matyjaszewski. Copolymerization of n-butyl acrylate with methyl methacrylate and pmma macromonomers, Comparison of reactivity ratios in conventional and atom transfer radical copolymerization. *Macromolecules*, 32, 8331–8335, 1999.

[195] M.J. Ziegler and K. Matyjaszewski. Atom transfer radical copolymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate. *Macromolecules*, 34, 415–424, 2001.

[167] P.-E. Dufils. *Thesis*. PhD thesis, Université de Provence, 2006.

CHAPITRE 3. SYNTHÈSE DES COPOLYMÈRES À BLOCS À BASE DE POE GREFFÉ

Tableau 3.7 – Rapports de réactivité du couple MMA/S reportés dans la littérature pour différentes techniques de polymérisation et méthodes de calculs .

Polymérisation	Calcul	r_{MS}	r_{SM}
Radicalaire classique ¹⁷⁶	Tidwell-Mortimer	0,49	0,49
Radicalaire classique ¹⁹⁶	Tidwell-Mortimer	0,48	0,54
Radicalaire classique ¹⁹⁷	Tidwell-Mortimer	0,42	0,48
Radicalaire classique ¹⁹⁷	Distribution de séquence	0,47	0,52
Radicalaire classique ¹⁹⁸	Tidwell-Mortimer	0,45	0,47
Radicalaire classique ¹⁹⁹	Distribution de séquence	0,53	0,47
MAPEG500 NMP (en solution) <i>ce travail</i>	Meyer-Lowry	0,45	0,51
MAPEG1000 NMP (en solution) <i>ce travail</i>	Meyer-Lowry	0,46	0,57

BILAN SUR LA SYNTHÈSE DU BLOC DE P(MAPEG)

En conclusion, selon le comonomère utilisé des compositions très différentes en terme d'enchaînements des unités monomériques au sein du copolymère sont obtenues. Cette différence de composition et de nature joue un rôle important sur les propriétés physico-chimiques des copolymères correspondant. Par exemple, comme nous le verrons au **chapitre 4**, un P(MAPEG-*alt*-S) possède en général une meilleure conductivité qu'un copolymère P(MAPEG-*grad*-BA) à fraction de comonomère équivalente. Le bloc conducteur le plus performant a été sélectionné selon les critères suivants :

[176] M.L. Coote, L.P.M. Johnston, and T.P. Davis. Copolymerization propagation kinetics of styrene and methyl methacrylate-revisited. 2. kinetic analysis. *Macromolecules*, 30, 8191–8204, 1997.

[196] T. Fukuda, Y.D Ma, and H. Inagaki. Free-radical copolymerization. 3. determination of rate constants of propagation and termination for styrene/methyl methacrylate system. a critical test of terminal-model kinetics. *Macromolecules*, 18, 17–26, 1985.

[197] I.A. Maxwell, A.M. Aerds, and A.L. German. Free radical copolymerization, an nmr investigation of current kinetic models. *Macromolecules*, 26, 1956–1964, 1993.

[198] K.F. O'Driscoll, L.T. Kale, L.H. Garcia Rubio, and P.M. Reilly. Applicability of the mayo–lewis equation to high conversion copolymerization of styrene and methylmethacrylate. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 22, 2777–2788, 1984.

[199] A.L. Burke, T.A. Duever, and A. Penlidis. An experimental verification of statistical discrimination between the terminal and penultimate copolymerization models. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 34, 2665–2678, 1996.

- la nature du bloc conducteur donnant les meilleures conductivités est le P(MAPEG1000-*alt*-S)
- la fraction en comonomère doit être la plus faible possible (0,20 pour le styrène pour assurer le bon contrôle de la polymérisation du MAPEG)
- la taille du bloc conducteur doit être la plus grande possible dans l'optique de pouvoir conserver un copolymère majoritairement constitué du bloc conducteur tout en possédant un bloc PS de haut poids moléculaire.

Ainsi il est ressorti de cette étude que le bloc conducteur présentant la meilleure conductivité ionique est un P(MAPEG1000-*alt*-S) de 80 kg.mol⁻¹ et fraction massique finale F_{MAPEG} dans le BC d'environ 0,97. Par conséquent, nous avons focalisé nos efforts sur les synthèses de copolymères à blocs à base de MAPEG1000 et de styrène.

3.6 SYNTHÈSE DES COPOLYMÈRES À BLOCS

La synthèse des copolymères à blocs a été réalisée en préparant soit le bloc de PS soit le BC en premier. Quel que soit, les schémas de synthèses comportent deux étapes distinctes avec une purification à l'issue de la synthèse du premier bloc. Ce procédé présente l'avantage de former des copolymères possédant une bonne pureté. Les architectures que nous avons préparé sont des triblocs de type BC-*b*-PS-*b*-BC et de type PS-*b*-BC-*b*-PS ainsi que des diblocs PS-*b*-BC.

3.6.1 SYNTHÈSE DES PS-*b*-BC

Dans ce cas le premier bloc synthétisé est un PS-SG1 ou PS-diSG1 selon que l'amorceur choisi est la MAMASG1 ou la DIAMINS. Après précipitation dans l'éthanol, filtration et séchage sous vide, le polymère est obtenu sous forme d'une poudre blanche. Le styrène résiduel est ainsi complètement éliminé. Le taux de chaînes vivantes, déterminé par RPE est de l'ordre de 80-85%. La synthèse du copolymère PS-*b*-P(MAPEG-*alt*-S) est réalisée par copolymérisation du MAPEG1000 (fraction molaire 0,8) en présence de styrène à partir d'un PS-SG1 ou PS-diSG1 par NMP (figure 5.17) en solution dans l'éthylbenzène à 115°C (cf p.190).

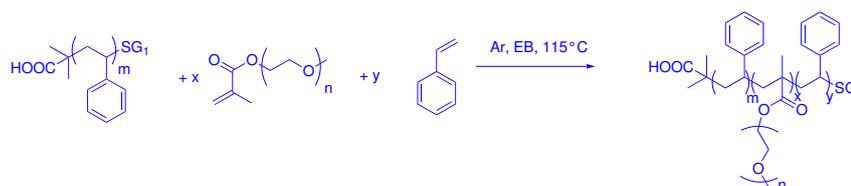


Figure 3.37 – Copolymérisation du MAPEG et du styrène par NMP à partir d'un PS-SG1.

En fin de réaction, le PS "mort" qui n'a pas amorcé la polymérisation et une grande partie du macromonomère MAPEG résiduel sont éliminés par précipitation dans l'éther diéthylique à température ambiante. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche qui est séchée sous rampe à vide à température ambiante (*cf p.191*).

D'une manière générale, toutes les caractéristiques de la cinétique de la polymérisation du bloc conducteur à partir d'un PS-SG1 ou PS-diSG1 sont similaires à celle d'une polymérisation amorcée par la MAMASG1 ou la DIAMINS dans les mêmes conditions (**figure 3.38**).

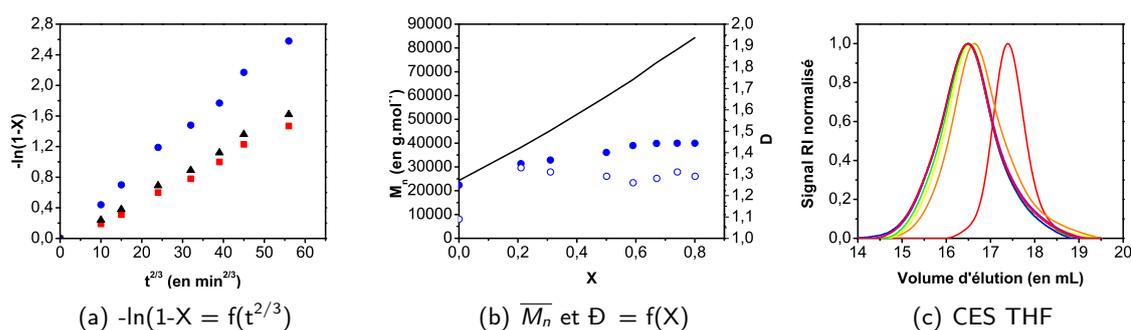


Figure 3.38 – (a) Evolution de l'expression de $-\ln(1-X)$ en fonction de $t^{2/3}$ (MAPEG1000 ■, styrène ● et Global ▲); (b) évolution des masses molaires théoriques (—), calculées par RMN¹H, des masses molaires expérimentales (●) et de la dispersité (○) données par la CES THF et (c) chromatogrammes CES THF détection RI pour la copolymérisation du MAPEG 1000 et du styrène à partir d'un PS-SG1 de 25 kg.mol^{-1} en solution dans l'éthylbenzène pendant 7 heures sous atmosphère inerte pour un $\overline{M}_{visé}$ de 100 kg.mol^{-1} (exp. DG413).

Par contre, l'analyse CES THF révèle un plafonnement des masses molaires. Plus particulièrement, les chromatogrammes CES THF en détection RI montrent que le pic du copolymère à blocs est dissymétrique avec une traînée vers les faibles masses molaires. Ce résultat suggère donc qu'il subsiste du PS n'ayant pas amorcé la polymérisation ou issu de terminaison irréversible.

En résumé, il est possible de synthétiser des copolymères à blocs BC-*b*-PS-*b*-BC et PS-*b*-BC en effectuant la reprise de la copolymérisation du MAPEG et du styrène à partir d'une macroalcoxyamine de PS. Le traitement de la réaction consiste en une simple précipitation qui permet d'éliminer les homopolymères de PS résiduel. De plus, lors de la synthèse du bloc conducteur, il est possible d'obtenir la conversion en MAPEG la plus haute possible afin d'éviter de l'élimination difficile du macromonomère.

3.6.2 SYNTHÈSE DES BC-*b*-PS

La reprise de la polymérisation du styrène à partir d'un P(MAPEG-*alt*-S)-SG1 s'est révélée être beaucoup plus difficile que la reprise de la polymérisation à partir d'une macroalcoxyamine de PS. En

effet, tous les blocs conducteurs dont la conversion en MAPEG était élevée (supérieure à 80%), ne devaient pas posséder un caractère vivant suffisant pour assurer une reprise efficace de la polymérisation du styrène. Ce problème est un véritable challenge car il est nécessaire d'avoir une conversion en MAPEG élevée pour éviter l'étape délicate d'élimination du macromonomère résiduel mais il est également impératif d'obtenir un taux de chaîne vivantes important de l'ordre de 80% pour espérer assurer une reprise de la polymérisation du styrène.

Afin de trouver le meilleur compromis, une étude théorique du caractère vivant de la copolymérisation du MAPEG et du styrène en fonction de la conversion a été réalisée à l'aide du logiciel PREDICI.

3.6.3 ÉTUDE THÉORIQUE DU CARACTÈRE VIVANT DE LA COPOLYMÉRISATION DU MAPEG ET DU STYRÈNE

L'objectif de cette étude était d'estimer l'évolution du taux de chaînes vivantes en fonction de la conversion globale en monomères pour la copolymérisation du MAPEG et du styrène. Plus particulièrement nous avons modélisé cette copolymérisation en différentes étapes élémentaires (description du modèle en partie expérimentale *cf p.192*). Le modèle utilisé est inspiré de celui utilisé par Nicolas pour la copolymérisation du MAM et du styrène à 90°C²⁰⁰. Le taux de chaînes vivantes τ_{CV} est le rapport des concentrations des chaînes portant en bouts de chaîne le nitroxyde sur la concentration totale en macromolécules (**relation 3.21**).

$$\tau_{CV} = \frac{[RN] + \sum_{i,j=1,2}[RM^iN] + \sum_{i,j=1,2}[PM^iM^jN]}{[RN]_0} \quad (3.21)$$

Les concentrations ont été modélisées à partir de différentes compositions initiales en styrène (**figure 3.39**). Sur cette figure, la modélisation cinétique confirme le mauvais contrôle de l'homopolymérisation d'un monomère méthacrylate. En effet après seulement 0,1 de conversion, le taux de chaînes vivantes chute en dessous de 50%. L'addition du comonomère styrène même en faibles quantités permet de conserver un taux de chaînes vivantes élevé (environ 70%) pour des conversions allant jusqu'à 0,6 ou 0,7. Typiquement plus la proportion de styrène est importante, plus le taux de chaînes vivantes est élevé et permet, théoriquement, une bonne reprise de la polymérisation pour la

[200] J. Nicolas, L. Mueller, C. Dire, K. Matyjaszewski, and B. Charleux. Comprehensive modeling study of nitroxide-mediated controlled/living radical copolymerization of methyl methacrylate with a small amount of styrene. *Macromolecules*, 42, 4470–4478, 2009.

formation d'un second bloc. Toutefois il n'est pas possible d'atteindre des conversions supérieures à 0,9 sans diminuer significativement le τ_{CV} .

Le compromis choisi entre contrôle de la polymérisation du MAPEG par le styrène et conductivité ionique élevée en incorporant le plus de MAPEG possible est d'utiliser une fraction initiale en styrène de 0,2. En utilisant cette proportion de comonomère, un réamorçage efficace peut être obtenu avec environ 75% de taux de chaînes vivantes en limitant la conversion à 0,70.

Dans ce cas, l'élimination du macromonomère résiduel est le principal inconvénient du procédé de synthèse du copolymère. Une étape de purification par dialyse du copolymère est à exclure car ce traitement n'est pas extrapolable industriellement. De plus, en laissant l'échantillon plusieurs jours en solution dans l'eau, le caractère vivant risquerait d'être significativement diminué. Après de nombreux essais, la solution que nous avons retenue consiste, en fin de réaction, à reprendre le milieu réactionnel à l'éther diéthylique à température ambiante pour donner un dépôt pâteux. Après élimination de l'éther diéthylique surnageant, le dépôt est à nouveau repris dans l'éther diéthylique froid. Il se forme alors un précipité blanc qui est filtré, séché sous rampe à vide à température ambiante pour conduire au copolymère P(MAPEG-*alt*-S) contenant moins de 5% de macromonomère résiduel.

Typiquement, la polymérisation du styrène à partir des macroalcoxyamines BC-SG1 et BC-(SG1)₂, préparées au préalable en limitant la conversion en MAPEG à 0,7, a été réalisée en masse à 120°C (figure 5.12) (cf p.182).

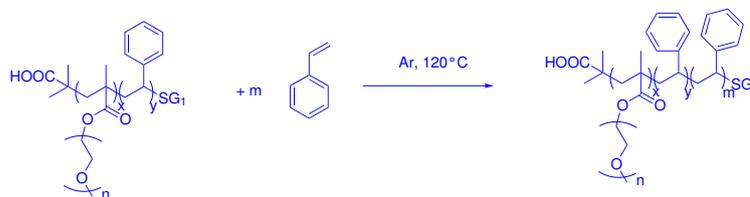


Figure 3.40 – Polymérisation du styrène par NMP à partir d'un P(MAPEG-*alt*-S)-SG1.

En fin de réaction, le milieu réactionnel est précipité dans l'éther diéthylique pour former un solide blanc qui est filtré et séché sous vide à température ambiante. Avec ce traitement, le styrène résiduel

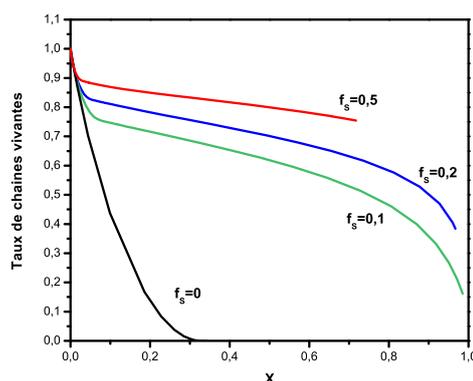


Figure 3.39 – Evolution du taux de chaînes vivantes calculées en fonction de la conversion globale à partir de la relation 3.21 pour la copolymérisation du MAM et du styrène en masse à 90°C pour différentes fractions initiales de styrène.

est facilement éliminé. Par contre les P(MAPEG-*alt*-S) n'ayant pas amorcé la polymérisation ont un comportement similaire aux diblocs et triblocs correspondant et ne sont pas éliminés lors de la précipitation dans l'éther diéthylique.

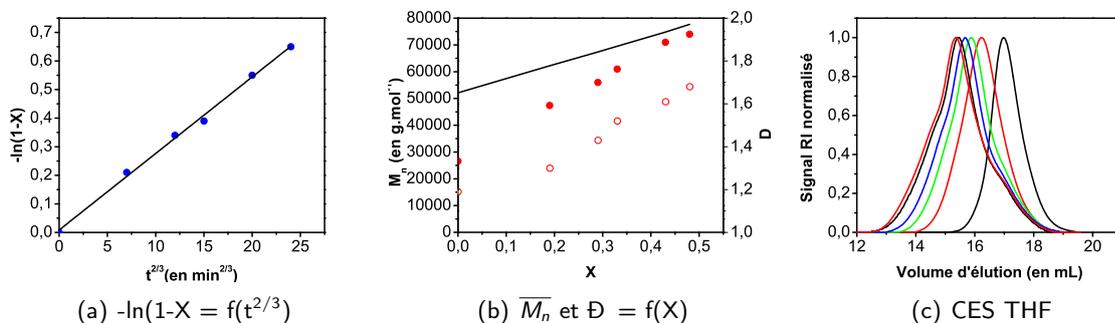


Figure 3.41 – (a) Evolution de l'expression de $-\ln(1-X)$ en fonction de $t^{2/3}$ (●); (b) évolution des masses molaires théoriques (—), calculées par RMN¹H, des masses molaires expérimentales (●) et de la dispersité (○) données par la CES THF et (c) chromatogrammes CES THF détection RI pour la polymérisation du styrène à partir d'un P(MAPEG1000-*alt*-S) (exp. DG384).

L'évolution de l'expression de $-\ln(1-X)$ en fonction de $t^{2/3}$ est bien linéaire et nous observons également une différence entre les masses théoriques calculées par RMN¹H et celles expérimentales données par CES THF (**figure 3.41**). De plus, l'analyse des chromatogrammes révèle plus particulièrement deux problèmes. D'une part, il existe une trainée aux faibles masses qui pourrait correspondre à la présence de P(MAPEG-*alt*-S) résiduel. D'autre part, il apparaît un épaulement vers les hautes masses que nous avons attribué à une proportion importante de réactions de recombinaison irréversible.

Il faut remarquer que dans le cas particulier des diblocs BC-*b*-PS, la synthèse a été réalisée de deux manières différentes en commençant soit par le bloc conducteur soit par le bloc de tenue mécanique. Cette dernière synthèse est à privilégier car le réamorçage à partir d'un PS-SG1 est plus efficace (taux de chaînes vivantes plus élevé) et le copolymère à blocs synthétisé présente une pureté plus élevée. En effet, dans ce cas, le bloc conducteur n'ayant pas amorcé la polymérisation est totalement éliminé contrairement au cas où le bloc de MAPEG est synthétisé en premier.

En résumé, la reprise de la polymérisation du styrène à partir d'un P(MAPEG-*alt*-S)-SG1 purifié est efficace et permet de préparer des copolymères à blocs à base de PS et de BC dont le pourcentage de OE est comparable aux architectures préparées à partir de PS-SG1. Les principaux inconvénients de cette synthèse sont l'élimination du MAPEG résiduel après la synthèse du bloc conducteur et l'élimination du bloc conducteur n'ayant pas assuré la reprise de la polymérisation après la synthèse du copolymère à blocs.

3.7 CONCLUSION

La stratégie de synthèse de copolymères à blocs par addition séquentielle de monomères nous a permis de préparer une série de diblocs PS-*b*-BC et des triblocs de type BC-*b*-PS-*b*-BC et de type PS-*b*-BC-*b*-PS dont le bloc conducteur BC est constitué d'un copolymère de MAPEG avec un comonomère. Le comonomère S ou BA permet d'assurer le contrôle de la polymérisation du macromonomère méthacrylate. Le bloc conducteur est constitué soit d'un P(MAPEG-*alt*-S) soit d'un P(MAPEG-*grad*-BA) et représente 50 à 80% de la masse du copolymère à blocs.

La reprise de la polymérisation du styrène à partir d'un P(MAPEG-*alt*-S)-SG1 purifié est efficace et permet de préparer des copolymères à blocs à base de PS et de BC. Les principaux inconvénients de cette synthèse sont l'élimination du MAPEG résiduel après la synthèse du bloc conducteur et l'élimination du BC n'ayant pas assuré la reprise de la polymérisation après la synthèse du copolymère à blocs.

Du point de vue de l'extrapolation industrielle du procédé de synthèse des copolymères à blocs, il paraît judicieux de commencer par la synthèse du bloc du PS qui permet d'une part d'éviter l'étape délicate d'élimination du macromonomère MAPEG et d'envisager, d'autre part, un procédé de synthèse monotope.

Les influences de nombreux paramètres ont été étudiés dans le but d'évaluer leur impact sur les propriétés électrochimiques et mécaniques dans le contexte d'une utilisation en tant que SPE :

- l'architecture du copolymère : diblocs PS-*b*-BC et des triblocs de type BC-*b*-PS-*b*-BC et de type PS-*b*-BC-*b*-PS
- la nature et la quantité du comonomère S ou BA (composition du BC)
- la taille du greffon POE du MAPEG avec 500 et 1000 g.mol⁻¹
- la taille du bloc conducteur (25 à 80 kg.mol⁻¹)
- le pourcentage massique de BC dans le copolymère à blocs (%BC entre 50 et 80%)

CHAPITRE 4

EVALUATION DES PERFORMANCES DES COPOLYMÈRES EN TANT ÉLECTROLYTES

Ce chapitre est consacré à l'évaluation des performances des matériaux que nous avons synthétisés en vue de leur utilisation en tant qu'électrolytes. Afin de répondre au cahier des charges d'une application en batterie LMP, deux grandeurs ont été particulièrement étudiées : la conductivité ionique σ et le module d'Young E caractéristique de la résistance mécanique. Pour utiliser ces électrolytes à 40°C sans diminution de la conductivité, il faut fortement diminuer voire éliminer la cristallisation des chaînes de POE. Ainsi, une étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC *Differential Scanning Calorimetry*) nous a permis de quantifier le pourcentage de phase cristalline dans les échantillons. Enfin nous avons réalisé une étude des électrolytes par RMN du solide pour corrélérer la dynamique des chaînes de polymère au mouvement des ions lithium, et donc, par extension, la conductivité ionique de l'électrolyte avec la nature des copolymères.

Sommaire

4.1	Introduction	120
4.2	Caractérisation des électrolytes par RMN solide	123
4.2.1	Dynamique des chaînes de polymères et des ions lithium	123
4.2.2	Ségrégation de phase	129
4.2.3	Bilan de la caractérisation des SPE par RMN du solide	130
4.3	Diminution de la cristallinité	131
4.3.1	Effet de l'architecture	132
4.3.2	Effet de l'addition du sel	133
4.3.3	Effet de la ségrégation de phase	134
4.3.4	Mesure sur les SPE	136
4.3.5	Bilan sur la diminution de la cristallinité	138
4.4	Conductivité ionique.	138
4.4.1	Principe de la mesure	139
4.4.2	Conductivité des électrolytes à base de POE linéaire	143
4.4.3	Conductivité des électrolytes à base de POE sous forme de peigne.	144
4.4.4	Bilan sur la conductivité ionique	147
4.5	Résistance mécanique	148
4.5.1	Electrolyte à base de POE linéaire	149
4.5.2	Electrolytes à base de POE greffé	150
4.5.3	Bilan sur la résistance mécanique	151
4.6	Conclusion.	152

4.1 INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'étude des performances des copolymères à blocs en tant qu'électrolytes. Les copolymères à blocs décrits dans les chapitres 2 et 3 possèdent des blocs de conduction ionique constitués soit de POE linéaire (noté simplement **POE**), soit de POE sous forme de peigne (noté **BC** pour bloc conducteur). Les architectures synthétisées sont des diblocs et des triblocs linéaires. Selon la nature et l'architecture du copolymère, cinq types d'électrolytes différents ont été étudiés : *POE-*b*-PS*, *PS-*b*-POE-*b*-PS*, *PS-*b*-BC*, *BC-*b*-PS-*b*-BC* et *PS-*b*-BC-*b*-PS* (**figure 4.1**).

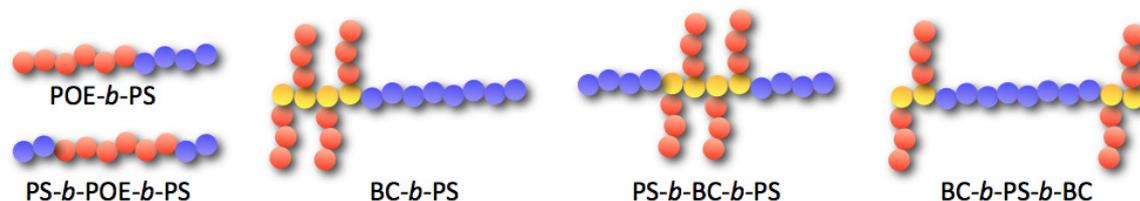


Figure 4.1 – Représentation schématique des cinq types d'architectures de copolymères à blocs à base de POE synthétisées.

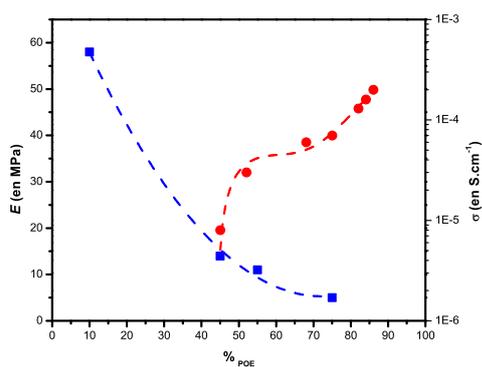


Figure 4.2 – Module d'Young E (■) et conductivité ionique σ (●) en fonction du pourcentage massique de POE $\%_{POE}$ pour des électrolytes copolymères à blocs à base de POE sous forme de peigne synthétisés par ATRP.²⁰¹

Pour comparer les différents matériaux que nous avons préparés, deux grandeurs ont été mesurées : la conductivité ionique σ et le module d'Young E pour la résistance mécanique. En général, la variable utilisée pour la comparaison des valeurs de ces deux paramètres pour différents électrolytes est le pourcentage massique de POE, $\%_{POE}$, dans l'échantillon. A l'exception des résultats de Niitani²⁰¹ (figure 4.2), peu de travaux reportés dans la littérature rassemblent l'étude des paramètres σ et E pour un même matériau.

Typiquement, E et σ présentent une évolution antagoniste en fonction du $\%_{POE}$. Généralement l'amélioration de la conductivité ionique obtenue avec l'augmentation du pourcentage de OE s'accompagne d'une diminution de la résistance mécanique. Un compromis est donc nécessaire pour concevoir un électrolyte présentant une conductivité ionique élevée et également une tenue mécanique suffisante pour empêcher les dendrites de traverser le film d'électrolyte.

La conduction ionique d'un POE pur est théoriquement nulle. Généralement, une conductivité faible de l'ordre de 10^{-7} ou 10^{-8} S.cm⁻¹ est observée du fait de la présence d'impuretés contenues dans le polymère. Par conséquent, il est nécessaire de doper le polymère par un sel de lithium pour atteindre des valeurs de conductivité ionique intéressantes. Dans ces travaux de thèse, le sel de lithium que nous avons utilisé pour le dopage est le LiTFSI (figure 4.3). Ce sel permet une bonne dissociation

[201] T. Niitani, M. Amaike, H. Nakano, K. Dokko, and K. Kanamura. Star-shaped polymer electrolyte with microphase separation structure for all-solid-state Lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 156, A577–A583, 2009.

CHAPITRE 4. EVALUATION DES PERFORMANCES DES COPOLYMÈRES EN TANT ÉLECTROLYTES

de la paire d'ions au sein de l'électrolyte. La quantité de sel ajoutée au copolymère a été optimisée expérimentalement pour un ratio molaire [OE]/[Li] de 30. En effet, il y a un compromis à trouver dans le dopage avec le sel du lithium qui, d'une part, fournit les ions nécessaires à la conduction mais d'autre part, favorise une réticulation physique, des chaînes, par l'intermédiaire des ions lithium, limitant ainsi la mobilité des macromolécules (**figure 4.4**)^{30,31}.

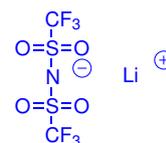


Figure 4.3 – Formule semi-développée du LiTFSI.

Ce chapitre est composé de quatre parties consacrées à l'étude des copolymères à blocs en tant qu'électrolytes. Dans un premier temps, nous présenterons les travaux de caractérisation des électrolytes par RMN solide, dont l'objectif était de corréler la conduction ionique et la mobilité des chaînes de POE. Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'ICR et l'Institut

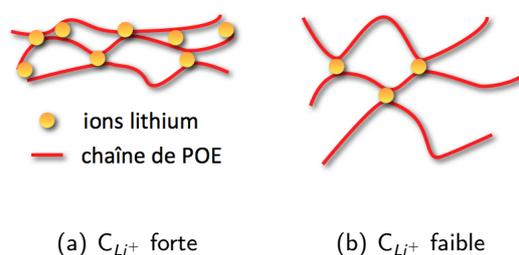


Figure 4.4 – Représentation schématique de la réticulation physique des chaînes de POE en fonction de la concentration en ions lithium C_{Li^+} .

de Physique de Sao Carlos IFSC (*Instituto de Fisica de Sao Carlos*) au Brésil. La deuxième partie du chapitre est consacrée à la détermination de la cristallinité des chaînes de POE des différentes formulations et architectures que nous avons réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC *Differential Scanning Calorimetry*). Enfin les deux dernières sections décrivent les travaux de caractérisation des électrolytes par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) pour mesurer leur conductivité ionique et par analyse mécanique dynamique (DMA *Dynamical Mechanical Analysis*) pour évaluer leur résistance mécanique. Les analyses permettant d'accéder à ces deux valeurs ont été réalisées en collaboration avec Didier Devaux et du Dr. Renaud Bouchet du Madirel.

[30] A. Vallée, S. Besner, and J. Prud'homme. Comparative study of poly(ethylene oxide) electrolytes made with $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCF_3SO_3 and LiClO_4 , thermal properties and conductivity behaviour. *Electrochimica Acta*, 37, 1579–1583, 1992.

[31] A Panday, S. Mullin, E.D. Gomez, N. Wanakule, V.L. Chen, A. Hexemer, J. Pople, and N.P. Balsara. Effect of molecular weight and salt concentration on conductivity of block copolymer electrolytes. *Macromolecules*, 42, 4632–4637, 2009.

4.2 CARACTÉRISATION DES ÉLECTROLYTES PAR RMN SOLIDE

Dans le cadre du projet CAPES-COFECUB, programme d'échanges scientifiques entre la France et le Brésil, une collaboration avec les équipes du Pr. Tito Bonagamba et du Dr. Eduardo de Azevedo de l'IFSC (Sao Carlos, Brésil) a été initiée afin de caractériser les électrolytes à base de POE par différentes techniques de Résonance Magnétique Nucléaire solide. Plus particulièrement ces analyses ont été réalisées pour étudier :

- la dynamique des chaînes de polymères et des ions lithium,
- l'organisation des phases de POE et de PS à l'échelle micrométrique,
- et la diffusion des ions lithium.

Ces données sont fondamentales pour mieux appréhender le comportement d'un matériau donné et ainsi contribuer à l'optimisation de l'architecture, de la composition et de la formulation des électrolytes grâce notamment à l'établissement de corrélation nature/performances de l'électrolyte. Malheureusement, pour des raisons techniques, seules les études de la dynamique des chaînes et de l'organisation des phases ont été réalisées. Toutes les analyses ont été effectuées sur des copolymères dopés en sel de LiTFSI avec un ratio [OE]/[Li] de 30.

D'un point de vue technique, pour chaque échantillon, la détection du signal est effectuée sur une large gamme de températures (-50 à 100°C) par palier de 10°C. Pour chaque palier, les paramètres de détection sont optimisés rendant l'analyse des électrolytes par RMN solide fastidieuse.

4.2.1 DYNAMIQUE DES CHAÎNES DE POLYMÈRES ET DES IONS LITHIUM

D'une manière générale en utilisant la RMN solide, suivant la nature du noyau étudié, des informations peuvent être obtenues sur la mobilité moyenne de chaînes de polymère (^1H) et sur la mobilité des ions (^7Li). De son côté, la RMN ^{13}C permet de comparer la mobilité des blocs de POE et de PS au sein des copolymères. L'analyse par RMN ^{13}C est nécessaire car lors de l'analyse des spectres obtenus par RMN ^1H , il n'a pas été possible de différencier les protons des chaînes de POE et ceux des chaînes de PS.

DYNAMIQUE DES CHAÎNES DE POLYMÈRES ET DES IONS LITHIUM PAR RMN ^1H

En RMN solide ^1H , la largeur du pic dépend des interactions dipolaires ^1H - ^1H dans le polymère qui sont elles-mêmes liées à la "rigidité" des chaînes. Typiquement, si la chaîne de polymère est mobile,

CHAPITRE 4. EVALUATION DES PERFORMANCES DES COPOLYMÈRES EN TANT ÉLECTROLYTES

le couplage dipolaire devient moyen sur l'ensemble de l'échantillon et la largeur du pic est étroite. En revanche, dans le cas d'une chaîne rigide, le signal mesuré est large. La mobilité de la chaîne étant fonction de la température, en pratique, l'acquisition des spectres à plusieurs températures permet d'observer des transitions dans la mobilité des chaînes liées, par exemple, à la T_g ou la T_f du polymère.

A titre d'exemple, dans le cas du copolymère PS-*b*-BC-*b*-PS (DG391) (figure 4.5 (a)), à -70°C le pic a une largeur d'environ 50 kHz car tous les blocs du polymère sont rigides. Comme observé sur la figure 4.5 (b), cette largeur diminue lorsque la température augmente jusqu'à une largeur constante de 2 kHz à partir de -30°C . Cette température correspondant à une transition dynamique est attribuée à la T_g du POE. Ainsi les chaînes de POE possèdent une mobilité significative au dessus de cette température de transition dynamique.

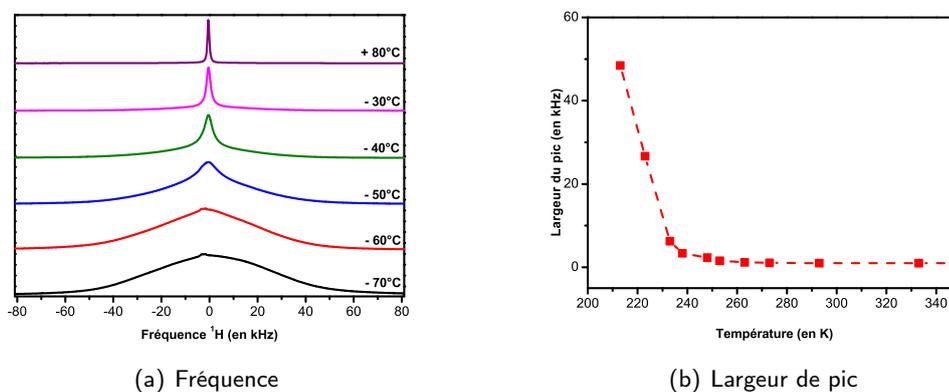


Figure 4.5 – (a) Spectres RMN ^1H et (b) largeur du pic à mi-hauteur (■) en fonction de la température pour un PS-*b*-BC-*b*-PS (DG391).

DYNAMIQUE DES CHAÎNES DE POLYMÈRES ET DES IONS LITHIUM PAR RMN ^7Li

Les analyses par RMN ^7Li permettent d'obtenir des informations sur la mobilité des ions lithium. Lors d'une expérience réalisée avec un couplage ^1H , la largeur du spectre dépend des interactions dipolaires ^1H - ^7Li . Les résultats obtenus par ces analyses sont analogues à ceux obtenus par RMN ^1H et donc le copolymère PS-*b*-BC-*b*-PS (DG391) possède une température de transition dynamique de -30°C (figure 4.6 (a)).

Pour obtenir des données sur la mobilité des ions lithium seuls, il est nécessaire d'effectuer une expérience en RMN ^7Li avec un découplage du ^1H . Les spectres sont alors composés de la superposition de deux pics : un pic central étroit et un pic large (figure 4.6 (b)). Le pic central observé sur les spectres ne dépend pas de la température car les interactions dipolaires ^1H - ^7Li ont été éliminées.

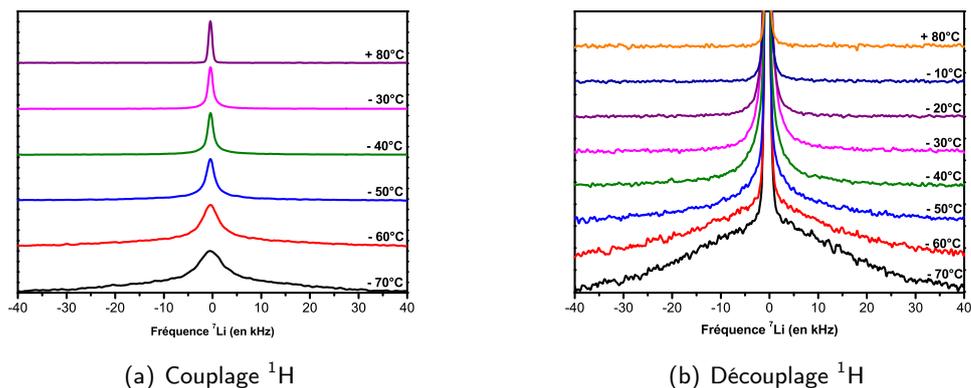


Figure 4.6 – Spectres RMN ^7Li (a) avec couplage et (b) sans couplage ^1H en fonction de la température pour un PS-b-BC-b-PS (DG391).

Par contre le signal large correspondant aux interactions quadripolaires ^7Li - ^7Li est observé à basse température. Ce signal s'affine avec la température jusqu'à l'obtention d'une mobilité moyenne des ions lithium obtenue à partir de -30°C et correspondant à la température de transition dynamique des chaînes de POE.

Les analyses de l'échantillon **DG391** en RMN ^1H et ^7Li sont cohérentes et mettent, comme attendu, en évidence une dépendance entre la mobilité des chaînes de polymères et le mouvement des ions lithium. En effet, les ions commencent à être significativement mobiles lorsque les chaînes acquièrent une dynamique suffisante à partir et au-delà de la température de transition vitreuse du POE. Des conclusions similaires ont été obtenues pour les autres échantillons analysés (**DG330**, **DG401**, **DG413** et **DG417**) représentatifs des autres architectures.

DYNAMIQUE DES CHAÎNES DE POLYMÈRES ET DES IONS LITHIUM PAR RMN ^{13}C

L'analyse par RMN ^{13}C est plus difficile à utiliser car elle nécessite des temps d'acquisition relativement longs pour obtenir des spectres présentant des rapports signal/bruit exploitables. Cependant, la RMN ^{13}C est une technique particulièrement puissante qui permet de différencier la mobilité du POE de celle du PS en utilisant notamment trois modes de détection complémentaires :

1. méthode DPMAS

La méthode DPMAS (*Direct Polarization Magic Angle Spinning*) consiste en l'excitation directe des noyaux de carbone suivi de la détection du signal.

2. méthode CPMAS

La technique CPMAS (*Cross Polarization Magic Angle Spinning*) consiste en l'excitation d'un noyau abondant comme le ^1H et le transfert, par l'intermédiaire d'une interaction dipolaire, de la magnétisation vers un noyau plus rare comme le ^{13}C . La détection du signal du ^{13}C est ensuite découplée du dipôle ^1H - ^{13}C .

Les deux méthodes DPMAS et CPMAS permettent de suivre l'évolution des signaux de la phase de POE et de PS en fonction de la température pour obtenir des informations sur la dynamique de chaque phase.

3. méthode DIPSHIFT

L'excitation des noyaux de la technique DIPSHIFT (*Dipolar Chemical Shift Correlation*) est similaire à celle de la CPMAS. Pendant un temps t_1 le système évolue en couplage ^1H - ^{13}C et ensuite en découplage. On obtient les courbes DIPSHIFT en faisant varier le temps t_1 . Si le segment est rigide (couplage dipolaire fort), la courbe présente un minimum, à l'inverse, si le segment est mobile (couplage dipolaire faible), le signal détecté est quasiment constant.

Que ce soit en mode DPMAS et CPMAS, les spectres enregistrés des cinq types d'électrolytes étudiés ne présentent pas de changement notable dans la forme des pics à l'exception de la partie du signal compris entre 68 et 72 ppm correspondant aux segments de POE. Autrement dit, sur le domaine de températures étudié (-50°C à 100°C), seule la phase POE présente un changement de mobilité en passant d'un comportement rigide à celui d'un comportement mobile. Ces analyses révèlent également que les greffons de POE du bloc conducteur ne possèdent pas une mobilité homogène. En effet, il existe deux régions possédant des mobilités différentes : un pic à 71 ppm diminuant en intensité avec la température et un pic à 69 ppm dont l'intensité augmente pour atteindre un maximum vers 20°C (**figure 4.7**). Ainsi, sur le domaine de températures situé entre -30 à 20°C il coexiste deux domaines où les chaînes de POE possèdent des mobilités différentes.

Le mode DIPSHIFT met également en évidence ce phénomène. En effet, à 10°C (température à laquelle les intensités des deux pics à 69 et 71 ppm sont égales), l'intensité du pic à 71 ppm (**figure 4.8 (a)**) décroît lorsque t_1 augmente suggérant un moment dipolaire fort (comportement rigide). A l'inverse, l'intensité du pic à 69 ppm présente une intensité constante, caractéristique d'un moment dipolaire faible (comportement mobile).

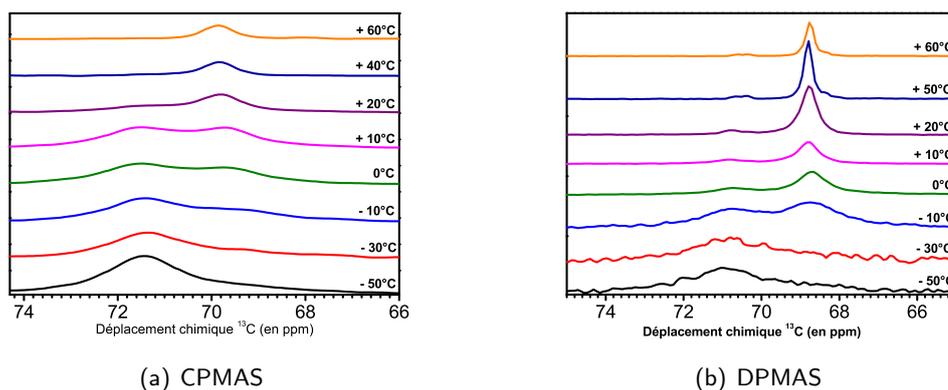
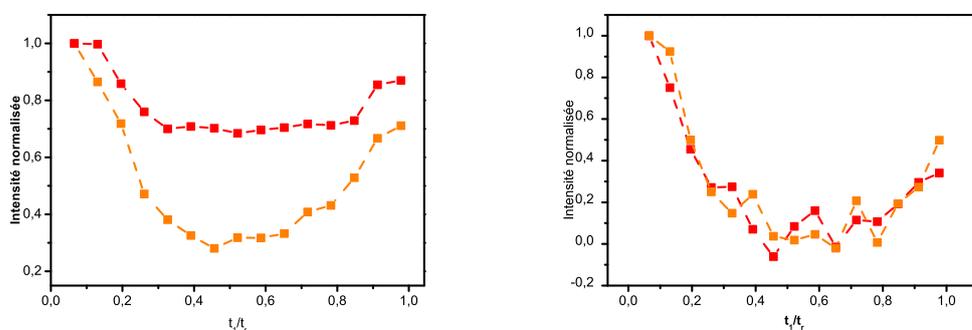


Figure 4.7 – Spectres RMN ^{13}C (a) en mode CPMAS et (b) en mode DPMAS en fonction de la température pour un tribloc PS-b-BC-b-PS (DG391).



(a) Copolymère à base de POE sous forme de peigne (b) Copolymère à base de POE sous forme linéaire

Figure 4.8 – Spectres RMN ^{13}C en mode DIPSHIFT des signaux à 69 (■) et 71 ppm (●) en fonction du temps t_1 pour (a) un tribloc PS-b-BC-b-PS à 10°C (DG391) et (b) un tribloc PS-b-POE-b-PS à -10°C (DG401).

Cette coexistence de deux régions de mobilité différente est observable pour tous les copolymères à base de POE sous forme de peigne (DG303, DG391 et DG413). En revanche pour les copolymères à base de POE linéaire (DG401 et DG417), les deux pics du POE à 69 et 71 ppm possèdent, à -10°C (température où les intensités des deux pics sont égales), le même comportement rigide (figure 4.8 (b)). Sur l'ensemble du domaine de températures étudié, il n'a pas été possible de mettre en évidence la coexistence d'une phase mobile et d'une phase rigide dans le bloc conducteur des copolymères à base de POE linéaire.

Cette différence dans le comportement dynamique des chaînes de POE s'explique par la nature du bloc conducteur. En effet, le nombre d'unités OE à l'interface d'une phase rigide (bloc PS pour le POE linéaire et chaîne principale de méthacrylates pour le POE greffé) est plus important dans le cas du PMAPEG que dans le cas du POE (figure 4.9). Le POE linéaire, dans sa phase amorphe n'a qu'une faible fraction de chaîne liée aux blocs PS alors que tous les greffons de POE sont liés à une

CHAPITRE 4. EVALUATION DES PERFORMANCES DES COPOLYMÈRES EN TANT ÉLECTROLYTES

chaîne rigide pour le POE greffé. Il existe donc un gradient de mobilité le long du greffon de POE qui explique qu'une partie de la chaîne reste rigide (proche de la chaîne de méthacrylate) alors que l'autre partie est mobile (à l'extrémité libre du greffon) (**figure 4.10**).

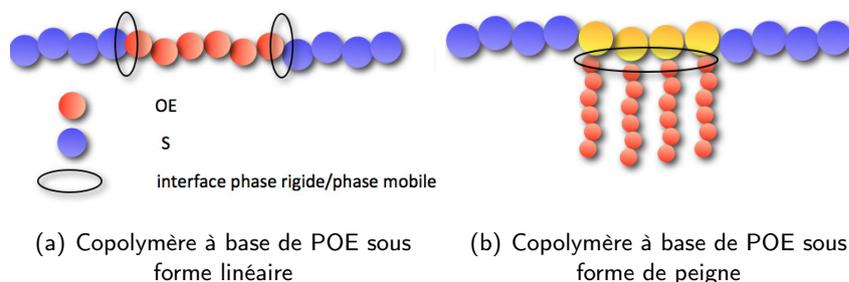


Figure 4.9 – Représentation schématique de l'interface entre la partie mobile et la partie rigide dans les copolymères à blocs (a) à base de POE linéaire et (b) à base de POE greffé.

Le **tableau 4.1** rassemble les valeurs de températures de transition dynamique pour le POE en fonction de la technique d'analyse RMN solide. Les différences observées sur un même échantillon sont liées à la technique d'analyse (mode d'excitation principalement) et à la précision de la mesure. Il semblerait qu'il n'existe pas de différence significative de températures de transition dynamique sur l'ensemble des échantillons. Typiquement, les températures de transition dynamique sont comprise entre -30°C et -10°C en moyenne.

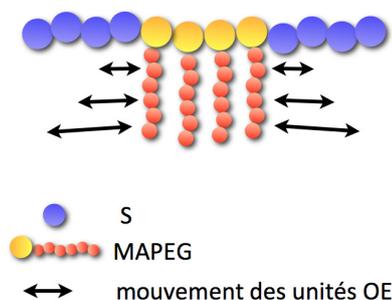


Figure 4.10 – Représentation schématique du gradient de mobilité le long des greffons de POE pour les copolymères à blocs à base de POE sous forme de peigne.

Tableau 4.1 – Comparaison des températures de transition dynamique pour le POE dans les différents copolymères à blocs en fonction de la technique d'analyse de RMN solide.

Architecture	Expérience	CPMAS	DPMAS	^1H - ^1H	^1H - ^7Li	^7Li - ^7Li
		en $^{\circ}\text{C}$	en $^{\circ}\text{C}$	en $^{\circ}\text{C}$	en $^{\circ}\text{C}$	en $^{\circ}\text{C}$
BC- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -BC	DG330	0	-10	-10	-10	-20
PS- <i>b</i> -BC- <i>b</i> -PS	DG391	10	-10	-30	-30	-40
PS- <i>b</i> -BC	DG413	20	-10	-30	-30	-40
PS- <i>b</i> -POE- <i>b</i> -PS	DG401	-10	-10	-10	-30	-20
PS- <i>b</i> -POE	DG417	-10	-10	-10	-40	-30

4.2.2 SÉGRÉGATION DE PHASE

Les techniques de choix pour étudier la nanostructuration des copolymères à blocs sont la Microscopie à Force Atomique (AFM *Atomic Force Microscopy*) et la Diffraction des Rayons X aux Petits Angles (SAXS *Small Angle X-rays Scattering*). Par ces techniques, Robinet¹¹⁴ a analysé des électrolytes à base de POE linéaire et déterminé la morphologie et l'organisation des microphases. Dans le cas des copolymères à blocs à base de POE greffé, les analyses par SAXS et AFM n'ont, pour l'instant, pas permis de mettre en évidence une organisation quelconque et ce quel que soit le copolymère analysé.

Afin de caractériser une éventuelle séparation des phases et obtenir un ordre de grandeur de la taille des domaines composés soit de POE soit de PS, nous avons utilisé une technique RMN solide basée sur la diffusion de spin ^1H et ^{13}C . En effet, cette technique ne nécessite pas, comme dans le cas de l'analyse par SAXS ou par AFM, une organisation de l'échantillon à grande échelle mais une simple séparation des phases en domaines. La technique de diffusion de spin dépend du noyau étudié :

– **Diffusion de spin avec détection ^1H**

Dans ce cas, l'échantillon est statique et un filtre dipolaire (découplage ^1H - ^1H) permet de sélectionner les protons mobiles, c'est à dire d'exciter la phase de POE. La magnétisation est parallèle au champ B_0 et le système évolue pendant un temps de mélange noté t_m où se produit la diffusion du spin. Après ce temps, la magnétisation est mesurée dans le plan perpendiculaire au champ B_0 .

– **Diffusion de spin avec détection ^{13}C**

Dans ce cas, l'échantillon est mobile (MAS *Magic Angle Spinning*). Après t_m , une polarisation croisée est appliquée pour transférer la magnétisation du ^1H au ^{13}C . Le signal ^{13}C est ensuite détecté en appliquant un découplage ^1H - ^{13}C . La diffusion du spin du POE au PS est mesurée comme une fonction du temps de mélange.

La séparation des phases est mise en évidence par la capacité que possède la phase mobile à transférer son excitation à la phase rigide. La diffusion de spin avec détection ^1H permet de mesurer l'efficacité du filtre dipolaire. Pratiquement, le filtre est appliqué plusieurs fois et le nombre d'itérations i nécessaire pour mesurer uniquement le signal des protons mobiles est déterminé. A titre d'exemple,

[114] M. Robinet. *Thesis*. PhD thesis, Université de Provence, 2010.

CHAPITRE 4. EVALUATION DES PERFORMANCES DES COPOLYMÈRES EN TANT ÉLECTROLYTES

dans le cas d'un dibloc POE-*b*-PS (figure 4.8), deux itérations sont suffisantes ce qui indique une bonne séparation de phases entre les phases mobile de POE et rigide de PS.

Lors de la détection ^{13}C , l'excitation passe de la partie mobile du POE (figure 4.12 (a) à 69 ppm) à la partie rigide du POE (figure 4.12 (a) à 71 ppm) et du PS (figure 4.12 (b) à 130 ppm) ce qui met en

évidence à la fois la séparation de phase et le gradient de mobilité le long des greffons de POE. Dans le cas d'un électrolyte à base de POE linéaire, l'excitation passe directement de la partie mobile à la partie rigide.

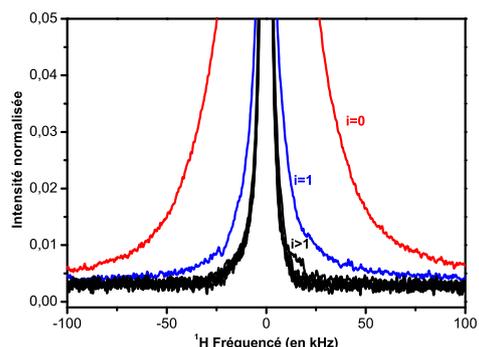


Figure 4.11 – Spectres RMN ^1H en diffusion de spin pour un dibloc POE-*b*-PS (DG417) en fonction du nombre d'itération i .

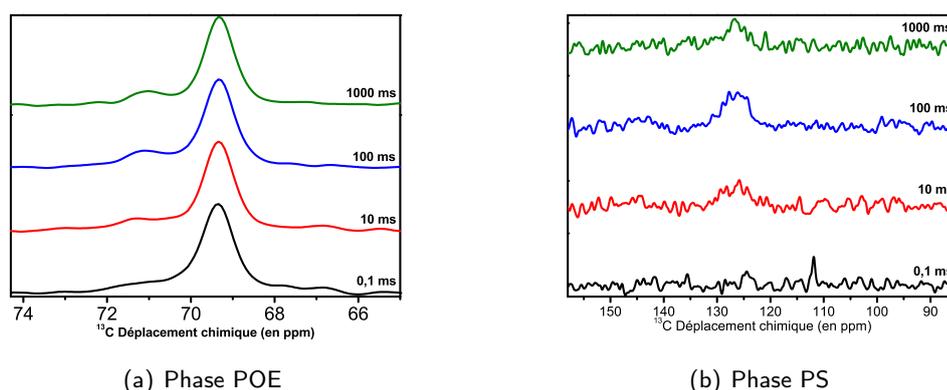


Figure 4.12 – Spectres RMN ^{13}C en diffusion de spin pour un tribloc PS-*b*-BC-*b*-PS (DG391) (a) partie POE et (b) partie PS à température ambiante en fonction du temps t_m .

Cette analyse nous a permis de mettre en évidence la séparation des phases de POE et de PS quelle que soit l'architecture du copolymère considéré. Des mesures sont actuellement en cours pour estimer la taille des domaines. Cette taille est proportionnelle à la racine carrée du temps de mélange t_m utilisé en diffusion de spin.

4.2.3 BILAN DE LA CARACTÉRISATION DES SPE PAR RMN DU SOLIDE

En résumé, dans la phase POE, en-dessous de la température de transition dynamique, les chaînes de polymères sont rigides et aucun mouvement des ions lithium n'est détecté. Au-dessus de cette

température critique, les chaînes de POE commencent à être significativement mobiles, soit de manière homogène (POE linéaire) soit de manière hétérogène (POE greffé) permettant ainsi la conduction des ions lithium. Sur le domaine de températures sur lequel a été réalisée la caractérisation de la conductivité ionique des électrolytes (40 à 100°C), toute la phase POE amorphe a une mobilité homogène qui augmente avec la température. Le PS, la chaîne principale de méthacrylate pour les PMAPEG et la phase cristalline du POE (en dessous de sa température de fusion) conservent un caractère rigide sur ce même domaine de températures. Ces résultats mettent clairement en évidence la corrélation entre la conduction ionique et le mobilité des chaînes de POE.

La RMN du solide montre que les copolymères à blocs, que ce soit à base de POE linéaire ou de POE greffé, présentent une séparation de phases. Dans le cas du POE greffé, le fait que cette ségrégation ne soit pas détectable par SAXS peut s'expliquer par une absence d'organisation à grande échelle.

4.3 DIMINUTION DE LA CRISTALLINITÉ

Le principal inconvénient lié à l'utilisation du POE de haut poids moléculaire comme électrolyte polymère solide est lié au phénomène de cristallisation. En effet, ce dernier est néfaste pour les performances en conductivité ionique car, en-dessous de la température de fusion du POE, il existe une phase cristalline dans laquelle les chaînes de polymères ne possèdent pas une mobilité suffisante pour assurer la conduction ionique. Cette phase cristalline correspond à un volume "mort" qui diminue les performances de conductivité de la batterie et impose une température d'utilisation d'environ 80-90°C.

Pour assurer une conductivité ionique élevée dès la température ambiante, la diminution voire l'élimination de la cristallisation des chaînes de POE est indispensable. Dans le cas des copolymères à blocs à base de POE et de PS, trois facteurs permettent de diminuer la cristallinité :

- l'utilisation de POE sous forme de peigne où les greffons de POE sont de petites tailles (1000 g.mol^{-1}) ce qui diminue la cristallinité par rapport à un POE de haut poids moléculaire.
- l'addition de sel de lithium nécessaire au dopage et qui permet de diminuer les interactions entre les chaînes de POE via la complexation des ions lithium par les atomes d'oxygène.
- l'utilisation de copolymères à blocs et la ségrégation de phase à l'échelle nanométrique qui limite la capacité des chaînes de POE à s'organiser à longue échelle.

Afin de déterminer le rôle de l'architecture, la composition ou encore le taux de chargement en

CHAPITRE 4. EVALUATION DES PERFORMANCES DES COPOLYMÈRES EN TANT ÉLECTROLYTES

sel sur le taux de cristallinité du POE contenu dans nos échantillons, nous avons utilisé la DSC. Typiquement l'exploitation des thermogrammes permet de mesurer, d'une part, la température de fusion du POE, qui correspond à la température minimale d'utilisation de la batterie pour conserver une bonne conductivité, et, d'autre part, l'enthalpie de fusion qui permet de quantifier le volume de phase cristalline de POE. D'un point de vue expérimental, l'échantillon est soumis à une rampe de température de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre -50 et 120°C après un cycle chauffe/refroidissement permettant de s'affranchir de l'histoire thermique de l'échantillon. Les températures de fusion de la phase cristalline sont celles mesurées en début du pic de fusion.

4.3.1 EFFET DE L'ARCHITECTURE

En s'inspirant des travaux de Sanchez-Soto²⁵, nous avons réalisé une étude sur l'influence de la masse molaire sur la température et l'enthalpie de fusion du POE commercial ou du BC synthétisé au laboratoire, non dopés en sel de lithium (figure 4.13).

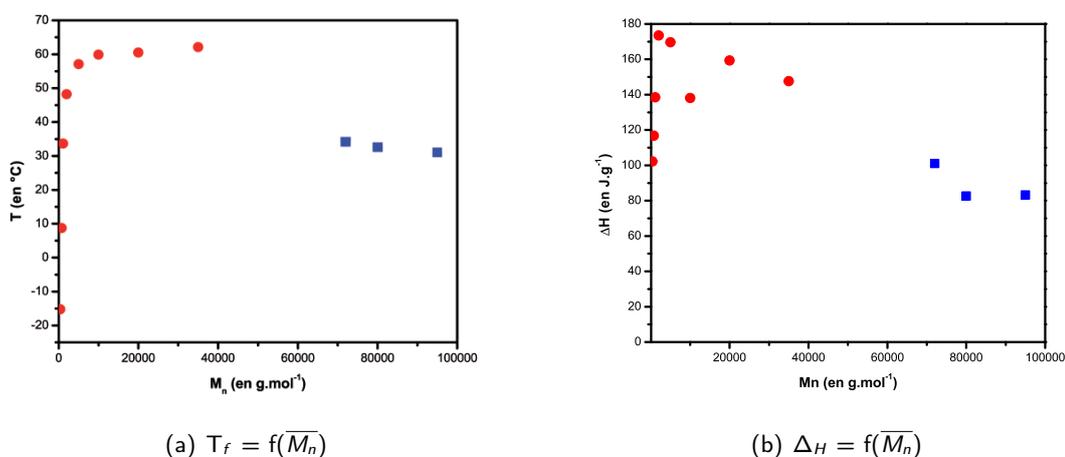


Figure 4.13 – (a) Température de fusion de la phase cristalline du POE et (b) enthalpie massique de fusion en fonction de la masse molaire du POE (●) ou du BC (■).

D'une manière général, un bloc conducteur à base de MAPEG possède une température de fusion entre 31 et 34°C ce qui correspond à la T_f d'un POE linéaire de $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (34°C). Il est intéressant de noter que ces températures sont inférieures à la température de fusion des POE linéaires de 10 , 20 et $35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (environ 60°C).

[25] P. J. Sánchez-Soto, J. M. Ginés, M. J. Arias, Cs. Novák, and A. Ruiz-Conde. Effect of molecular mass on the melting temperature, enthalpy and entropy of hydroxy-terminated PEO. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 67, 189–197, 2002.

Le taux de cristallinité τ_C du POE permet de calculer la proportion massique de POE sous forme cristalline sur la masse totale de POE (**relation 4.1**) :

$$\tau_C = \frac{\Delta H_w}{\Delta H_{w\infty}} \quad (4.1)$$

où ΔH_w est l'enthalpie massique de fusion de l'échantillon à base de POE et $\Delta H_{w\infty}$ est l'enthalpie massique calculée pour un POE 100% cristallin d'une valeur de $214,6 \text{ J.g}^{-1}$ [202].

Pour des masses comprises entre 1000 et 35000 g.mol^{-1} , le taux de cristallinité d'un POE linéaire est compris entre 64 et 68% . En revanche, pour une masse entre 72 et 95 kg.mol^{-1} , le τ_C d'un BC à base de MAPEG1000 est comprise entre 38 et 47% .

L'utilisation d'un bloc conducteur à base de POE sous forme de peigne est donc une solution pertinente pour limiter le phénomène de cristallisation. En effet, comparé à un POE linéaire, le taux de cristallisation d'un BC est plus faible et la température de cristallisation est inférieure à 40°C qui est la température retenue par nos partenaires industriels pour le fonctionnement des batteries. Par conséquent, dans le domaine de températures d'utilisation de l'électrolyte, un électrolyte à base de MAPEG possède une phase de POE totalement amorphe.

4.3.2 EFFET DE L'ADDITION DU SEL

Comme indiqué sur la **figure 4.14**, comparé à un copolymère non dopé, l'anion et le cation du sel de lithium LiTFSI d'un copolymère dopé induisent une diminution de la cristallisation du POE. Cet effet est dû, d'une part à la complexation des ions lithium, et d'autre part au rôle de plastifiant du TFSI. En effet, le volume stérique important du contre-ion perturbe significativement l'organisation des chaînes de polymères.

Dans le cas d'un POE linéaire de 35 kg.mol^{-1} , l'addition de sel permet de diminuer la température de fusion de 18°C pour atteindre une valeur de 44°C . Dans le même temps, la phase cristalline diminue de moitié, néanmoins un tiers de la masse du POE reste cristallin. Pour un POE à base de MAPEG, l'addition de sel entraîne une diminution de la température de 11°C pour atteindre 20°C . De plus, la masse de la phase cristalline est divisée par deux et ne représente plus que 20% de la masse totale de

[202] R.H. Beaumont, B. Clegg, G. GEE, J.B.M. Herbert, D.J. Marks, R.C. Roberts, and D. Sims. Heat capacities of propylene oxide and of some polymers of ethylene and propylene oxides. *Polymer*, 7, 401–417, 1966.

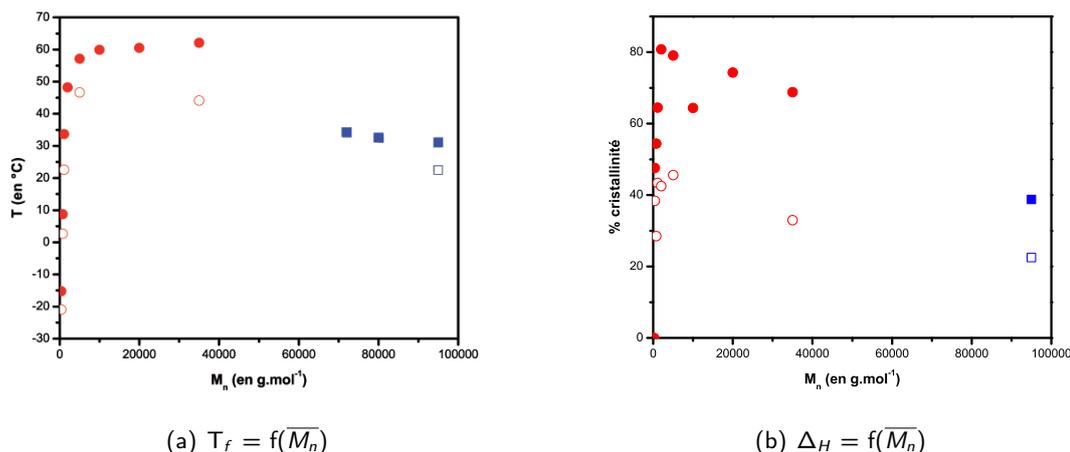


Figure 4.14 – (a) Température de fusion T_f et (b) taux de cristallinité τ_C en fonction de la masse molaire moyenne en nombre de POE linéaire pur (●) et dopé en sel de lithium (○) et POE sous forme de peigne pur (■) et dopé en sel de lithium (□).

POE. L'addition de sel permet donc de diminuer la phase cristalline de POE ne participant pas à la conduction et confère des performances accrues en terme de conductivité ionique.

4.3.3 EFFET DE LA SÉGRÉGATION DE PHASE

La ségrégation de phase observée pour les copolymères à blocs, dont les blocs sont non miscibles, permet également de diminuer le taux de cristallinité. En effet, la présence d'une interface POE-PS empêche les chaînes de polymères de s'organiser pour former une phase cristalline importante dans la phase de POE. Les tableaux 4.2 et 4.3 rassemblent les résultats de l'analyse par DSC pour les copolymères à base de POE linéaire et greffé que nous avons synthétisés.

Tableau 4.2 – Résultats de l'analyse par DSC des diblocs et triblocs à base de POE linéaire.

Architecture	Expérience	\overline{M}_{nPOE} en g.mol^{-1}	% POE ^a	T_{fusion} °C	ΔH^b en J.g^{-1}
Dibloc POE- <i>b</i> -PS	DG427	10000	37	44,8 ^c / 32,4 ^d	60,5
	DG415		80	57,9 ^c / 54,2 ^d	135,6
Tribloc PS- <i>b</i> -POE- <i>b</i> -PS	DG407	10000	49	46,6 ^c / 39,3 ^d	56,7
	DG401		77	52,2 ^c / 48,4 ^d	86,5
	DG400	35000	76	56,9 ^c / 52,6 ^d	92,6
	DG482		82	60,4 ^c / 53,4 ^d	93,0

^a massique sur le copolymère final. ^b rapporté à la quantité de POE. mesurée^c au pic et ^d en début de fusion.

L'analyse des données de ces tableaux montrent que la température et l'enthalpie de fusion dépendent du pourcentage de phase POE dans le copolymère. Typiquement plus le pourcentage de POE

4.3. DIMINUTION DE LA CRISTALLINITÉ

Tableau 4.3 – Résultats de l'analyse par DSC des diblocs et triblocs à base de POE sous forme de peigne.

Architecture	Expérience	% BC ^a	T _{fusion} °C	ΔH ^b en J.g ⁻¹
Dibloc PS- <i>b</i> -BC	DG318	55	38,4 ^c / 28,9 ^d	87,8
	DG316	62	36,7 ^c / 29,3 ^d	74,6
	DG413	67	34,4 ^c / 30,3 ^d	118,2
Tribloc BC- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -BC	DG322	65	36,6 ^c / 30,0 ^d	76,7
	DG330	71	36,7 ^c / 27,6 ^d	73,1
Tribloc PS- <i>b</i> -BC- <i>b</i> -PS	DG393	65	39,5 ^c / 31,3 ^d	76,3
	DG391	72	36,2 ^c / 26,0 ^d	67,9
	DG484	76	39,6 ^c / 28,4 ^d	60,9

^a massique sur le copolymère final. ^b rapporté à la quantité de POE. mesurée^c au pic et ^d en début de fusion.

est élevé, plus la phase cristalline est importante et possède une T_f élevée. Cette évolution est indépendante de la taille du bloc conducteur que ce soit pour le POE linéaire ou le POE greffé. Toutefois une différence entre ces deux types de copolymères est observée suivant la nature de l'architecture dibloc AB ou tribloc BAB.

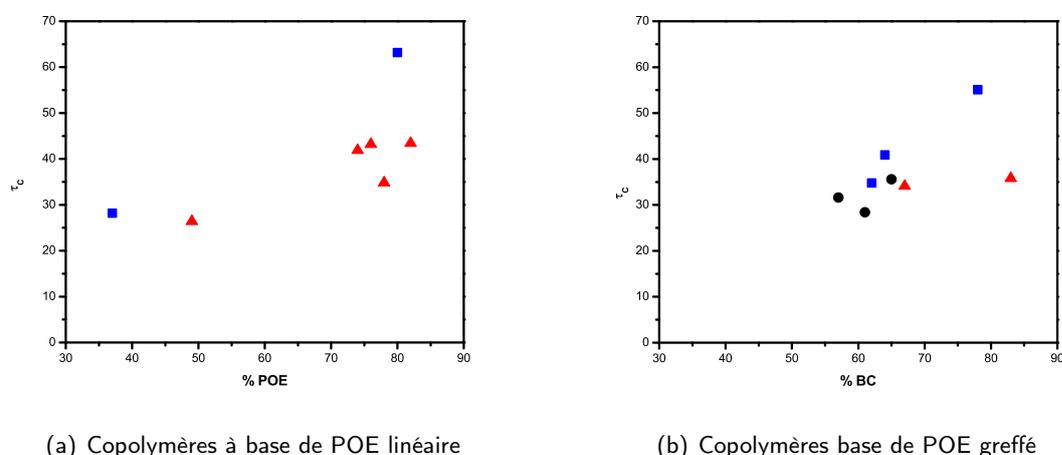


Figure 4.15 – Taux de cristallinité pour des copolymères à blocs (a) à base de POE linéaire (■ dibloc et ▲ tribloc) en fonction du pourcentage de POE et (b) à base de POE greffé (■ dibloc, ▲ tribloc PS-*b*-BC-*b*-PS et ● tribloc BC-*b*-PS-*b*-BC) en fonction du pourcentage de BC.

Dans le cas du POE linéaire, à ratio constant en POE, un dibloc possède une phase cristalline environ deux fois plus importante qu'un tribloc (figure 4.15 (a)). En effet, une architecture tribloc, présentant deux interfaces POE-PS, permet de diminuer de manière plus efficace la cristallisation qu'un dibloc. En revanche dans le cas de copolymère à base de MAPEG (figure 4.15 (b)), la différence de τ_c entre un dibloc et un tribloc est moins marquée. Ainsi, avec un bloc constitué de POE greffé, les

CHAPITRE 4. EVALUATION DES PERFORMANCES DES COPOLYMÈRES EN TANT ÉLECTROLYTES

interfaces BC-PS ont moins d'influence sur l'organisation des chaînes de POE.

En général, la ségrégation de phases diminue la cristallisation de manière plus importante dans le cas du POE linéaire que dans le cas d'un POE sous forme de peigne. Par exemple, une architecture à base de POE possède une cristallinité qui passe de 68% pour le POE seul à 43% pour le copolymère tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS. En revanche un PS-*b*-BC-*b*-PS présente 31% de cristallites pour le bloc conducteur contre 38% pour ce même BC pris seul.

En conclusion, la ségrégation de phase a une influence moins importante que l'addition de sel sur la cristallisation mais permet néanmoins de diminuer la phase cristalline du POE. Typiquement l'addition de sel permet une diminution de 50% de τ_C contre environ 33% pour la diminution liée au phénomène de nanostructuration. Dans le cas des copolymères à base de POE greffé, la température de fusion des cristallites est toujours inférieure à 40°C. En revanche, la T_f , pour une architecture à base de POE linéaire, est comprise entre 48 et 54°C lorsque le bloc de POE est majoritaire.

4.3.4 MESURE SUR LES SPE

L'addition de sel et la ségrégation de phases permettent tous deux de diminuer la cristallinité. Pour un électrolyte, constitué d'un copolymère à blocs dopés en sel de lithium, ces deux effets se produisent. Le **tableau 4.4** rassemble les résultats de taux de cristallinité τ_C .

Tableau 4.4 – Comparaison de la cristallisation pour différents polymères à base de POE 35 kg.mol⁻¹.

Architecture	% BC ^a	ΔH^b en J.g ⁻¹	τ_C	$\tau_C/\tau_C BC_{pur}$
POE pur	100	147,7	68	1
POE dopé	100	70,9	33	0,48
Tribloc PS- <i>b</i> -POE- <i>b</i> -PS pur	82	93,1	43	0,63
Tribloc PS- <i>b</i> -POE- <i>b</i> -PS dopé	82	55,9	26	0,38
BC pur	97	83,3	39	1
BC dopé	97	48,3	22	0,58
PS- <i>b</i> -BC- <i>b</i> -PS pur	76	60,9	28	0,72
PS- <i>b</i> -BC- <i>b</i> -PS dopé	76	0	0	0

^a massique sur le copolymère final. ^b rapporté à la quantité de POE.

Pour un électrolyte à base de POE linéaire, l'effet de la combinaison du dopage et de l'architecture à blocs permet une diminution de la cristallinité d'environ un facteur 3 par rapport au POE pur de 35

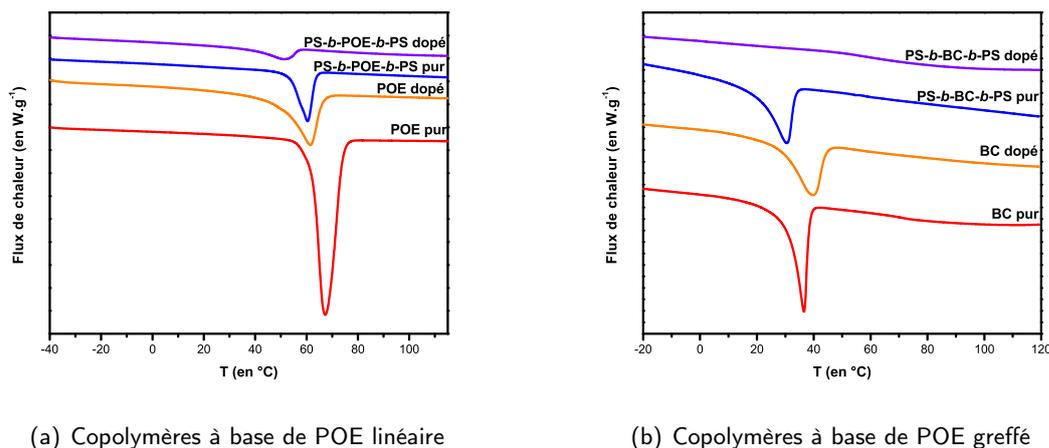


Figure 4.16 – Courbes DSC pour différents polymères à base de (a) POE linéaire et (b) POE sous forme de peigne.

$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Néanmoins 25% de la phase de POE est cristalline et la température au pic de fusion est de 50°C (figure 4.16 (a)). En revanche dans le cas d'un électrolyte PS-*b*-P(MAPEG-*alt*-S)-*b*-PS, la cristallisation a été totalement éliminée. Ainsi 100% de la phase de POE est amorphe sur tout le domaine de températures d'utilisation de 40 à 100°C (figure 4.16 (b)).

D'une manière générale, les analyses par DSC n'ont pas permis d'observer la température de transition vitreuse du POE ou du PS. D'après les valeurs déterminées par RMN du solide, la T_g du POE est d'environ -30°C et dans le cas du BC, la coexistence d'une phase rigide et mobile du greffon laisse penser que ce phénomène de transition vitreuse se déroule sur une large gamme de températures ce qui rend l'observation du phénomène de transition vitreuse délicate. De même, dans le cas du bloc PS, la transition vitreuse n'est pas observée dès lors que l'échantillon est constitué d'une phase majoritaire en POE. La T_g du PS pourrait être masquée par la fusion de la phase cristalline du POE car ces deux phénomènes se produisent à des températures assez proches²⁰¹. Cette hypothèse est confirmée car l'observation de la T_g est possible uniquement dans le cas des électrolytes à base de MAPEG dopés pour lesquels la cristallisation est totalement éliminée. Pour ces exceptions, la température de transition vitreuse est observable pour un domaine de températures qui s'étend de 50 à 80°C .

[201] T. Niitani, M. Amaike, H. Nakano, K. Dokko, and K. Kanamura. Star-shaped polymer electrolyte with microphase separation structure for all-solid-state Lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 156, A577–A583, 2009.

4.3.5 BILAN SUR LA DIMINUTION DE LA CRISTALLINITÉ

En conclusion, la diminution de la température et de l'enthalpie de cristallisation a été réalisée avec succès dans le cas des électrolytes à base de MAPEG et dans une moindre mesure dans le cas des électrolytes à base de POE linéaire. Toutefois, avec ce type d'électrolytes, la température d'utilisation de la batterie peut être diminuée à 60°C en comparaison des 80°C imposés actuellement.

4.4 CONDUCTIVITÉ IONIQUE

La conductivité d'un électrolyte a été évaluée par la mesure de l'impédance par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique sur des échantillons dopés en sel de lithium. Pratiquement, selon que l'échantillon se présente sous forme d'un liquide visqueux (homopolymère de POE ou copolymère P(MAPEG-*alt*-S)) ou d'un solide (copolymères à blocs), deux cas sont à différencier pour effectuer l'addition du sel dans le polymère. Pour un échantillon sous forme liquide, le sel est mélangé directement au polymère. En revanche pour les copolymères à blocs qui peuvent tenir sous forme de films minces, sans fluer, pour des températures allant jusqu'à 100°C, le polymère et le sel sont tout d'abord dissout séparément dans un solvant (dichlorométhane et acétonitrile respectivement). Le mélange de ces deux solutions est ensuite placé dans un cristallisateur en Teflon puis laissé évaporer 24 heures à température ambiante, et enfin 24 heures à 60°C pour donner un film. Le caractère très hydrophile du sel de lithium et du POE impose que toutes les opérations concernant la préparation et l'analyse des électrolytes soient réalisées de préférence en boîte à gant. En effet, l'eau contenue dans l'atmosphère est potentiellement captée par l'échantillon ce qui pourrait fausser les résultats des différentes analyses.

Les mesures de conductivité ionique ont été effectuées pour des échantillons de copolymères à blocs dopés en sel de lithium LiTFSI à un rapport [OE]/[Li] de 30. Cette valeur a été définie suite à une optimisation expérimentale du rapport pour obtenir le maximum de conductivité.

Il est important de signaler que pour les mesures de conductivité des électrolytes, le phénomène de cristallisation n'est pas pris en compte car la cristallinité dépend de nombreux paramètres (température, taux de chargement en sel...). Ainsi pour faciliter la comparaison entre les différents électrolytes, nous approximations que la conductivité suit toujours la loi VTF et la comparaison entre électrolytes est valable pour tout le domaine de températures (40 à 100°C). Pratiquement, les valeurs de conductivité en-dessous de la température de cristallisation sont extrapolées.

Après la description de l'appareillage et de la méthode d'analyse, cette partie est divisée en deux sections : d'une part l'étude des blocs conducteurs et des copolymères à base de POE linéaire et d'autre part l'étude des blocs conducteurs et des copolymères à base de POE greffé. Enfin une synthèse comparative des données permettra de sélectionner les électrolytes les plus prometteurs dans le cadre du sujet de thèse.

4.4.1 PRINCIPE DE LA MESURE

APPAREILLAGES UTILISÉS POUR LA SIE

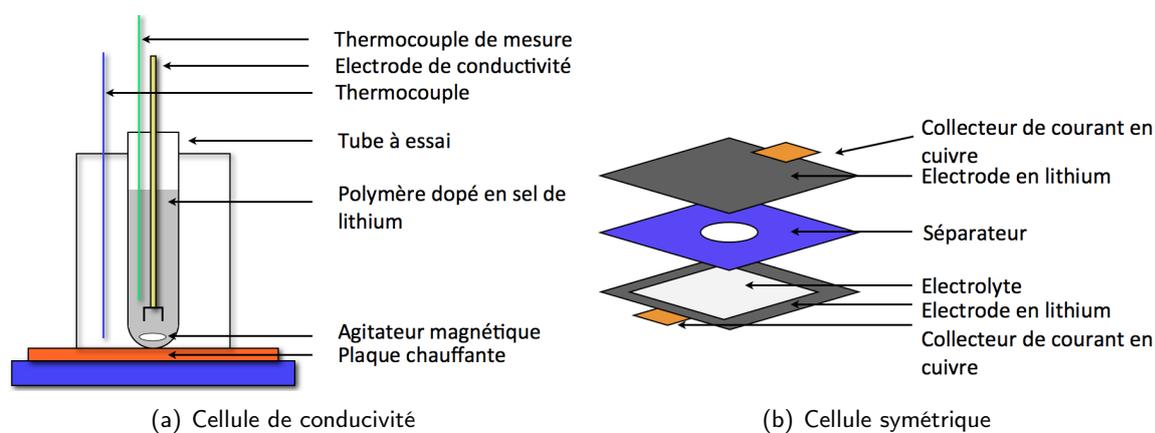


Figure 4.17 – Représentation schématique des montages (a) de la cellule de la conductivité et (b) de la cellule symétrique.

Dans un milieu liquide, la conductivité ionique est mesurée par une sonde plongée dans la solution électrolytique. Dans le cas des homopolymères de POE et des copolymères P(MAPEG-*alt*-S), l'équipe du Madirel a développé un montage (**figure 4.17 (a)**) permettant la mesure de conductivité dans un liquide visqueux. Ce montage, appelé cellule de conductivité, consiste en une électrode de conductivité plongée dans un tube à essai contenant l'échantillon sous agitation magnétique. Ce dispositif de mesure n'étant pas adapté aux électrolytes sous forme de film, un montage en cellule dite symétrique a été spécifiquement élaboré (**figure 4.17 (b)**). Dans ce cas, le film est placé entre deux feuilles de lithium servant d'électrode. De plus, pour éviter les courts-circuits et pour conserver une surface de mesure standardisée, un séparateur est placé entre une électrode et l'électrolyte. Enfin, des connections en cuivre assurent le lien électrique entre les électrodes et l'appareil de mesure.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est basée sur l'utilisation d'un impédancemètre (Solartron SI 1260). Il mesure l'impédance à différentes températures mais aussi à différentes fréquences

CHAPITRE 4. EVALUATION DES PERFORMANCES DES COPOLYMÈRES EN TANT ÉLECTROLYTES

électriques. Selon la fréquence, des informations sont obtenues sur l'électrolyte (hautes fréquences), sur l'interface électrolyte/électrode (moyennes fréquences) et sur les phénomènes de diffusion ionique (basses fréquences).

CIRCUITS ÉLECTRIQUES ÉQUIVALENTS

Les données récoltées par l'impédancemètre sont complexes à exploiter car chaque composant (électrode, électrolyte, connections électriques...) du dispositif de mesure possède une impédance. Pour extraire la valeur de l'impédance de l'électrolyte seul, le dispositif de mesure est modélisé comme un circuit électrique équivalent.

Théoriquement un circuit équivalent est composé d'éléments électriques simples comme les résistances R , les inductances L , les capacités C ou les impédances de diffusion W (élément de Warburg)²⁰³. Cependant on observe souvent une dispersion en fréquence des diagrammes d'impédance électrochimique qui ne peut être modélisée par un des éléments simples. Ce phénomène est décrit comme une variation de capacité et traduit électriquement en terme de CPE^{204,205}. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de l'apparition d'une dispersion de fréquence comme l'hétérogénéité de surface de l'électrode^{206,207} ou une distribution de courant non uniforme²⁰⁸. L'impédance équivalente associée à une CPE peut avoir différentes expressions mathématiques^{209,210}, celle retenue par l'équipe

[203] J.-B. Jorcin. *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale, caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu*. PhD thesis, INP Toulouse, 2007.

[204] H. Fricke. The theory of electrolytic polarization. *Philosophical Magazine*, 14, 310–318, 1932.

[205] K.S. Cole and R.H. Cole. Dispersion and absorption in dielectrics alternating current characteristics. *Journal of Chemical Physics*, 9, 341–351, 1941.

[206] Z. Kerner and T. Pajkossy. Impedance of rough capacitive electrodes, the role of surface disorder. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 448, 139–142, 1998.

[207] C.H. Kim, S.I. Pyun, and J.H. Kim. An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations. *Electrochimica Acta*, 48, 3455–3463, 2003.

[208] J. Newman. Frequency dispersion in capacity measurements at a disk electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 117, 198–203, 1970.

[209] A. Lasia. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Plenum, 1999.

[210] G.J. Brug, A.L.G. Van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J.H. Sluyters. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 176, 275–295, 1984.

d'électrochimistes avec laquelle nous collaborons est donnée par Zolotowski²¹¹ (relation 4.2) :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (4.2)$$

où $n > 1$, Q est un facteur exprimé en $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^n$. et ω la pulsation exprimée en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

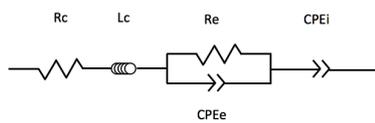


Figure 4.18 – Représentation schématique du circuit électrique équivalent au montage de la cellule de conductivité.

Les données fournies par l'impédancemètre peuvent prendre la forme de deux représentations : la représentation de Bode et la représentation de Nyquist. Celle de Bode présente le module de l'impédance $|Z|$ et le déphasage Φ en échelle logarithmique en fonction de la fréquence. Cette représentation permet d'observer le domaine complet de fréquence. La représentation de Nyquist

qui donne l'impédance en coordonnées cartésiennes du plan complexe (partie réelle en abscisse et partie imaginaire en ordonnée) est préférée dans notre étude. En effet, dans ce plan, la réponse des éléments du circuit prenant la forme de boucles et de droites caractéristiques sont directement observables.

Dans le cas de la cellule de conductivité, le circuit électrique équivalent (**figure 4.18**) est constitué :

- d'une résistance et d'une inductance des câbles électriques, notées R_c et L_c . Les connectiques ont une influence sur les mesures d'impédance surtout à hautes fréquences,
- d'une résistance et d'une pseudo-capacité ou CPE (*Constant Phase Element*) de l'électrolyte, notées R_e et CPE_e ,
- et d'une pseudo-capacité de l'interface électrolyte/électrode notée CPE_i

La **figure 4.19 (a)** montre, en représentation de Nyquist, les données de l'analyse par SIE à 60°C d'un POE de $35 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ dopé par du LiTFSI à $[\text{OE}]/[\text{Li}]$ de 25. Cette figure est séparée en deux zones : la boucle dans la zone 1 est caractéristique de la réponse électrique (conductivité ionique) et diélectrique (permittivité) de l'électrolyte mesurée à hautes fréquences. La deuxième zone est une droite caractéristique de la réponse diélectrique de l'interface entre l'électrolyte et l'électrode.

[211] P. Zolotowski. On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443, 149–154, 1998.

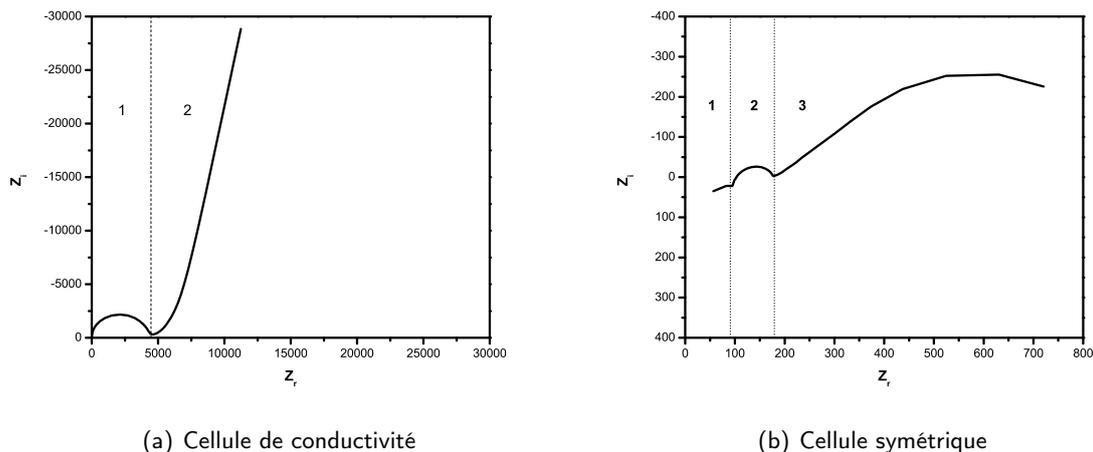


Figure 4.19 – Représentations de Nyquist de l'impédance (a) à 60°C d'un POE de 35 kg.mol⁻¹ dopé par du LiTFSI à [OE]/[Li] de 25 et (b) à 100°C d'un tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS (POE 20 kg.mol⁻¹ et 71% en POE) dopé par du LiTFSI à [OE]/[Li] de 30.

La **figure 4.19 (b)** illustre, en représentation de Nyquist, la mesure à 100°C par SIE d'un tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS (POE 20 kg.mol⁻¹ et 71% en POE) dopé par du LiTFSi à [OE]/[Li] de 30. A la différence de la figure précédente, trois zones séparant trois boucles sont observées. La boucle de la zone 1 est caractéristique de l'électrolyte. La boucle de la zone 2 donne des informations sur les phénomènes se produisant à l'interface électrolyte/électrode. La zone 3 est composée d'une boucle caractéristique de la diffusion des ions à faibles fréquences.

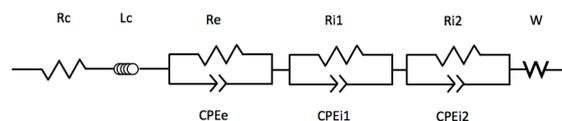


Figure 4.20 – Représentation schématique du circuit électrique équivalent au montage de la cellule symétrique.

Afin de prendre en compte ces nouveaux paramètres, le circuit électrique équivalent (**figure 4.20**) du montage de la cellule symétrique est donc différent de celui de la cellule de conductivité. Ce circuit est constitué :

- d'une résistance et d'une inductance des câbles électriques, notées R_c et L_c ,
- d'une résistance et d'une pseudo-capacité de l'électrolyte, notées R_e et CPE_e ,
- de deux groupes de résistances et de pseudo-capacités de l'interface en parallèle, notées R_{i1} et R_{i2} ; CPE_{i1} et CPE_{i2} ,
- et d'un élément de Warburg noté W . Cet élément est caractéristique des phénomènes de diffusion des ions à faibles fréquences.

Pour la cellule symétrique, les phénomènes à l'interface électrolyte/électrode sont plus complexes du fait des changements de structure chimique dans la couche de passivation de l'électrode au cours du temps. Robinet¹¹⁴ a montré que le circuit équivalent de la **figure 4.20** pouvait être utilisé en associant en série deux groupes de CPE et résistance en parallèle.

En représentation de Nyquist, la valeur permettant de remonter à la conductivité est la partie réelle de l'impédance complexe pour la boucle de conductivité. Cette valeur est la résistance de l'électrolyte R_e qui est reliée à la conductivité ionique de l'électrolyte par la **relation 4.3** :

$$\sigma = \frac{k}{R_e} \quad (4.3)$$

où k est la constante de cellule du montage.

4.4.2 CONDUCTIVITÉ DES ÉLECTROLYTES À BASE DE POE LINÉAIRE

Comme indiqué dans le **chapitre 1**, la conductivité ionique des POE linéaires constituant le bloc de conduction ionique des copolymères à blocs ne dépend pas de la masse molaire du POE. En effet, pour des masses molaires entre 10 et 35 kg.mol⁻¹, le mécanisme de conduction est celui de la région de De Gennes pour lequel existe un palier de conductivité à 3.10⁻⁴ S.cm⁻¹. C'est pourquoi dans le cas des électrolytes à base de POE linéaire, nous avons directement étudié des copolymères à blocs.

Les valeurs de conductivité mesurées à 40 et 85°C sur des films d'électrolytes à base de POE linéaire sont rassemblées dans le **tableau 4.5**. Comme attendu, la conductivité dépend du pourcentage de POE dans l'échantillon. Typiquement, plus l'électrolyte présente une proportion d'OE importante, plus la conductivité est élevée.

En revanche, la taille du bloc conducteur ne semble pas avoir une grande influence sur les valeurs de conductivité. A pourcentage POE constant, les triblocs à base de POE 10, 20 et 35 kg.mol⁻¹ présentent une conductivité similaire en accord avec le comportement de conduction observé pour un mécanisme de De Gennes.

De manière générale, un copolymère dibloc possède une conductivité (6,8.10⁻⁵ S.cm⁻¹ par exemple à un % OE de 61%) supérieure à celle de l'architecture tribloc (3,8.10⁻⁵ S.cm⁻¹) pour un pourcentage OE est équivalent. Cette différence est engendrée par le nombre de liaisons covalentes

[114] M. Robinet. *Thesis*. PhD thesis, Université de Provence, 2010.

CHAPITRE 4. EVALUATION DES PERFORMANCES DES COPOLYMÈRES EN TANT ÉLECTROLYTES

Tableau 4.5 – Résultat de conductivité ionique σ obtenus par SIE à 40 et 85°C pour différents copolymères à blocs à base de POE linéaire.

Architecture	Expérience	\overline{M}_n^{POE} en g.mol ⁻¹	\overline{M}_{ntot}^{PS} en g.mol ⁻¹	% ^a OE	σ à 40°C S.cm ⁻¹	σ à 85°C S.cm ⁻¹
Dibloc	DG417	10000	6300	61	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
Tribloc	DG406	10000	10000	50	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
	DG407		10400	49	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	DG455		5800	63	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
	DG405	3800	72	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	
	DG483	20000	6200	76	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
	DG482	35000	13600	72	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
DG416	9700		78	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	

^a molaire sur composition totale de l'électrolyte.

entre le bloc de POE et le ou les blocs de PS.

En effet, chaque interface induit une diminution de la mobilité des chaînes de POE localement qui peut être assimilée à un volume mort. Pour un tribloc, ce volume "mort" est deux fois plus important que celui d'un dibloc. Toutefois ces résultats préliminaires méritent d'être confirmés sur une série de dibloc à différentes pourcentage en OE.

En résumé, dans le cas d'un POE linéaire, les électrolytes qui présentent la meilleure conductivité sont ceux dont la phase POE est la plus grande et préférentiellement sous la forme d'une architecture dibloc (**figure 4.21**).

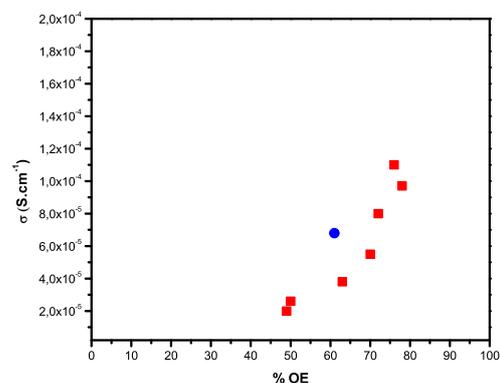


Figure 4.21 – Conductivité ionique des copolymères dibloc POE-b-PS (●) et triblocs PS-b-POE-b-PS (■) en fonction du pourcentage molaire de OE dans l'électrolyte à 40°C.

4.4.3 CONDUCTIVITÉ DES ÉLECTROLYTES À BASE DE POE SOUS FORME DE PEIGNE

MACROMONOMÈRES ET BLOCS CONDUCTEURS

Plusieurs macromonomères MAPEG commerciaux de masses molaires différentes ont été retenus pour la synthèse de copolymères à base de POE sous forme de peigne (**tableau 4.6**). Après analyse par SIE, le MAPEG de 2000 g.mol⁻¹ a été écarté car sa conductivité à 40°C était égale à la valeur minimale du cahier des charges soit $2 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹.

Tableau 4.6 – Résultats de conductivité ionique obtenus par SIE à 45 et 80°C pour différents macromonomères.

Macromonomère	Fournisseur	\overline{M}_{nPOE} en g.mol ⁻¹	σ à 40°C S.cm ⁻¹	σ à 85°C S.cm ⁻¹
MAPEG	Aldrich	500	4,9.10 ⁻⁴	1,8.10 ⁻³
	Aldrich	1000	2,8.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻³
	Arkema	2000	2,0.10 ⁻⁴	9,0.10 ⁻⁴

Le tableau 4.7 rassemble les données correspondant aux blocs conducteurs P(MAPEG-*alt*-S). D'une manière générale, les blocs conducteurs avec le comonomère BA possèdent une conductivité moins élevée du fait de la nature et de la composition du copolymère et ne sont pas décrits dans ce manuscrit.

Tableau 4.7 – Résultats de conductivité ionique obtenue par SIE à 45 et 80°C pour différents blocs conducteurs à base de POE sous forme de peigne en fonction de la masse molaire.

Expérience	Macromonomère	Comonomère	\overline{M}_{ntot} en g.mol ⁻¹	% _{MAPEG} ^a	σ à 40°C S.cm ⁻¹	σ à 85°C S.cm ⁻¹
DG168	MAPEG500	S	43800	93	0,8.10 ⁻⁴	5,6.10 ⁻⁴
DG126			41400	95	0,9.10 ⁻⁴	5,6.10 ⁻⁴
DG189	MAPEG1000	S	27000	95	1,2.10 ⁻⁴	6,3.10 ⁻⁴
DG190			80500	95	1,3.10 ⁻⁴	7,1.10 ⁻⁴
DG173			44600	96	1,4.10 ⁻⁴	8,6.10 ⁻⁴
DG174			39000	99	1,2.10 ⁻⁴	7,6.10 ⁻⁴

^a massique sur le bloc conducteur.

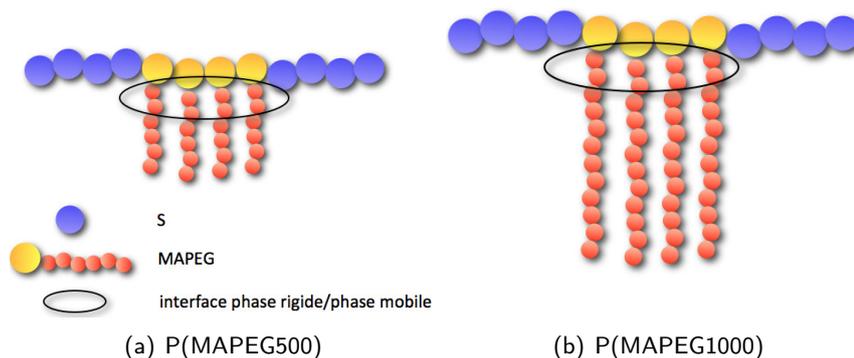


Figure 4.22 – Représentation schématique de l'interface phase mobile/phase rigide dans le cas de bloc conducteurs à base de (a) MAPEG500 et (b) MAPEG1000.

La conductivité des copolymères à base de MAPEG 1000 (1,3.10⁻⁴ S.cm⁻¹) est meilleure que celle d'un bloc conducteur constitué de MAPEG 500 (0,8.10⁻⁴ S.cm⁻¹). Cette différence peut paraître surprenante car la conductivité du MAPEG 500 (4,9.10⁻⁴ S.cm⁻¹) est plus élevée que celle

CHAPITRE 4. EVALUATION DES PERFORMANCES DES COPOLYMÈRES EN TANT ÉLECTROLYTES

du MAPEG 1000 ($2,8.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$). Toutefois, lorsqu'il est sous forme de monomères, le MAPEG de bas poids moléculaire possède un mécanisme de conduction typique de la région de Rouse. Par contre sous forme de polymères, la RMN du solide a prouvé l'existence d'un gradient de mobilité le long du greffon de POE induit par la rigidité de la chaîne principale. En supposant arbitrairement, par exemple, que les quatre premières unités OE du greffon possèdent une dynamique plus faible, le pourcentage d'unités OE moins conductrices sur la quantité totale de OE est de 33% dans le cas du MAPEG 500 et 16% dans le cas du MAPEG 1000 (**figure 4.22**). Cette différence de pourcentage pourrait donc expliquer les valeurs de conductivité.

En conclusion, le meilleur choix de bloc conducteur dans le cas du POE sous forme de peigne est un P(MAPEG1000-*alt*-S) avec une fraction massique de MAPEG d'environ 95%. Ce bloc conducteur doit posséder une masse molaire importante (environ $80-90 \text{ kg.mol}^{-1}$). Ainsi, à pourcentage BC d'environ 65% dans le copolymère, le bloc de PS est de taille suffisante (environ 30 kg.mol^{-1}) pour assurer une bonne tenue mécanique.

ELECTROLYTES À BASE DE POE GREFFÉ

Trois types d'architectures de copolymères à base de POE greffé ont été analysés par SIE :

- dibloc PS-BC synthétisé à partir d'un PS-SG1.
- tribloc BC-PS-BC synthétisé à partir d'un PS-diSG1.
- tribloc PS-BC-PS synthétisé à partir d'un P(MAPEG-*alt*-PS)-diSG1.

Tableau 4.8 – Résultats de conductivité ionique obtenus par SIE à 45 et 80°C pour différents blocs électrolytes à base de POE sous forme de peigne en fonction de la masse molaire.

Architecture	Expérience	Bloc conducteur	% Bloc conducteur ^a	σ à 40°C S.cm ⁻¹	σ à 85°C S.cm ⁻¹
PS-BC	DG319	MAPEG1000/S	64	$4,4.10^{-5}$	$2,6.10^{-4}$
	DG413		79	$6,8.10^{-5}$	$3,6.10^{-4}$
	DG329		73	$5,7.10^{-5}$	$3,4.10^{-4}$
BC-PS-BC	DG330	MAPEG1000/S	67	$4,9.10^{-5}$	$3,2.10^{-4}$
PS-BC-PS	DG399	MAPEG1000/S	62	$4,1.10^{-5}$	$3,8.10^{-4}$
	DG391		63	$4,2.10^{-5}$	$2,8.10^{-4}$
	DG484		67	$5,3.10^{-5}$	$3,8.10^{-4}$

^a molaire sur le copolymère final.

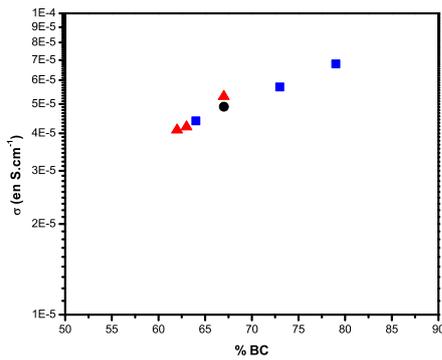


Figure 4.23 – (a) Conductivité ionique σ des dibloc (■), tribloc avec bloc conducteur central (▲) et tribloc avec le bloc de résistance mécanique central (●) en fonction du pourcentage BC.

L'étude des blocs conducteurs dont le comonomère est le BA n'a pas été détaillée dans cette section. En effet, ces architectures présentent une conductivité au mieux égale à celle des architectures dont le bloc conducteur possède un comonomère styrène. Les résultats des trois types d'électrolytes que nous avons testé sont rassemblés dans le **tableau 4.8**.

La **figure 4.23** décrit la conductivité en fonction du pourcentage massique en BC dans le copolymère à blocs. La conductivité ionique dépend uniquement de la proportion du ou des blocs conducteurs par rapport aux blocs de PS. A l'inverse des électrolytes à base de POE linéaire, l'architecture dibloc ou tribloc ne semble pas avoir une grande influence. En effet l'addition d'un ou deux blocs n'influe pas sur la dynamique des chaînes car les greffons de POE sont reliés à la chaîne principale et non aux blocs de PS. La conductivité est par conséquent simplement fonction de la proportion de phase conductrice sur le volume totale.

Ainsi la conductivité ionique n'est pas le critère qui permettra de choisir parmi les trois types d'architectures à base de MAPEG. Pour assurer la meilleure conductivité ionique possible, il faut que la proportion de BC dans l'électrolyte soit la plus haute possible.

4.4.4 BILAN SUR LA CONDUCTIVITÉ IONIQUE

L'objectif de cette étude sur l'analyse par SIE était de sélectionner les architectures à base de POE, sous forme linéaire ou de peigne, présentant les meilleures conductivités. La **figure 4.24** permet de comparer les différents électrolytes pour un ratio de bloc conducteur de 60% sur le matériau final. Le dibloc POE-*b*-PS possède la meilleure conductivité avec 7.10^{-5} S.cm⁻¹ à 40°C, toutes les autres architectures présentent une conductivité ionique de 4.10^{-5} S.cm⁻¹. Ainsi du point de vue de la conductivité ionique, le dibloc à base de POE linéaire est le meilleur candidat pour répondre au cahier des charges fixé au début de la thèse.

Toutefois cette comparaison est valide dans le cadre de l'extrapolation VTF des valeurs de conduc-

CHAPITRE 4. EVALUATION DES PERFORMANCES DES COPOLYMÈRES EN TANT ÉLECTROLYTES

tivité. L'étude par DSC a montré que les électrolytes à base de POE linéaire présentent une phase cristalline en dessous de 50-55°C qui a pour effet de diminuer la conductivité ionique. En effet, en prenant en compte le phénomène de cristallisation un dibloc POE-*b*-PS possède une conductivité de $7.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ et de $1.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour un tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS. Les électrolytes à base de POE greffé sont amorphes sur tout le domaine de températures étudiés. En conclusion, si le cahier des charges impose une température d'utilisation d'au moins 40°C, les électrolytes à base de POE linéaire ne pourront pas être utilisés.

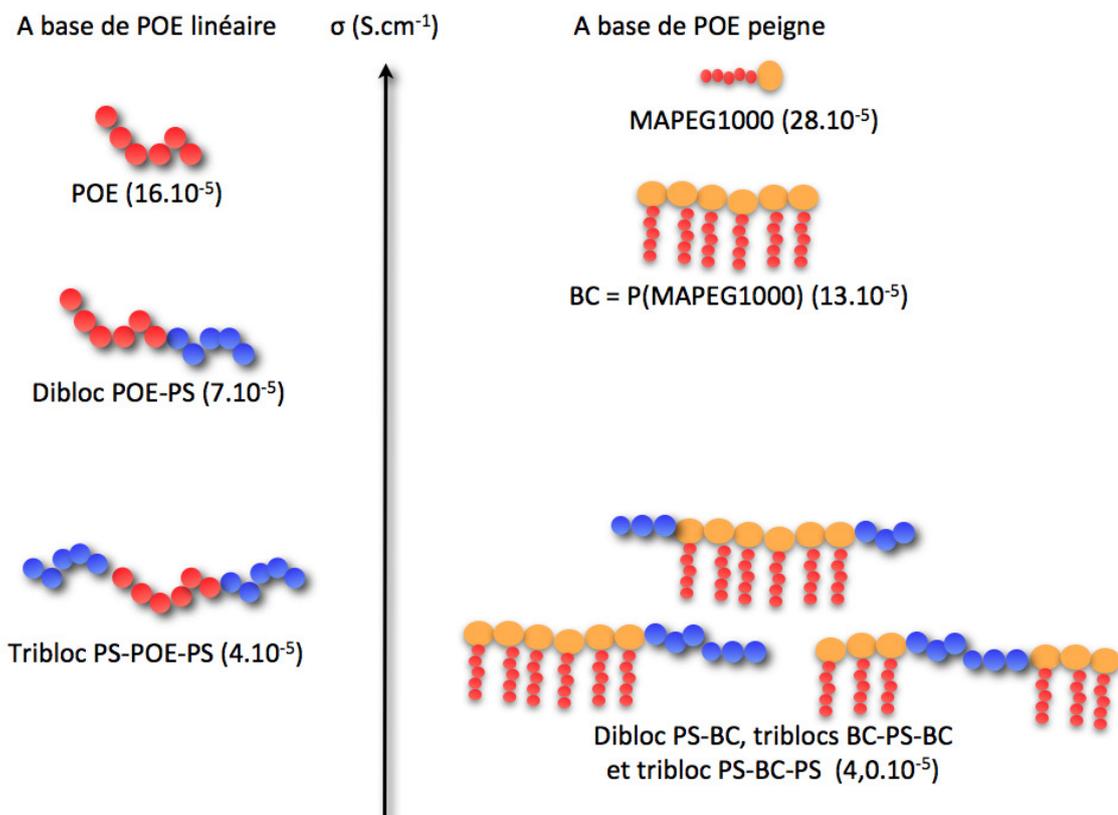


Figure 4.24 – Comparaison schématique des différents électrolytes pour la conduction ionique à 40°C, les copolymères à blocs possédant environ 60% molaire de bloc conducteur..

4.5 RÉSISTANCE MÉCANIQUE

La résistance mécanique de l'électrolyte est un critère fondamental pour évaluer la capacité du matériau à empêcher les dendrites de le traverser. Pour évaluer la résistance mécanique de nos matériaux, nous avons déterminé le module d'Young E des électrolytes par analyse mécanique dynamique ou DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*). Ce module relie la contrainte de traction à la déformation

du matériau. En plus du module d'Young, la valeur du module à la rupture R_m des électrolytes a également été mesurée. Cette valeur permet de connaître la valeur maximale de contrainte que peut supporter le matériau sans être déformé irréversiblement. Cette donnée importante est à prendre en compte pour l'étape de mise en forme de la cellule électrolytique.

La valeur du module d'Young imposée par le cahier des charges de la technologie LMP est de 30 MPa sur le domaine de températures d'étude (40 à 100°C). L'analyse a été réalisée sur des copolymères à blocs, dopés en sel de lithium à 60°C. A cette température, quelle que soit la nature du POE, l'échantillon est amorphe. A 60°C le module d'Young du PS est de 3300 MPa et celui du POE 100 kg.mol⁻¹ dopé en sel est de 0,01 MPa. L'étude des électrolytes par DMA est divisée en deux parties avec d'une part, les copolymères à base de POE linéaire et d'autre part, les copolymères à base de POE sous forme de peigne.

4.5.1 ELECTROLYTE À BASE DE POE LINÉAIRE

Les valeurs du module d'Young E et du module à la rupture R_m des copolymères à blocs à base de POE linéaire et dopés en sel de lithium sont rassemblées dans le **tableau 4.9**.

Tableau 4.9 – Résultats du module d'Young et du module à la rupture à 60°C pour différents copolymères à blocs à base de POE linéaire en fonction du ratio [OE]/[Li].

Expérience	\overline{M}_{nPOE}	\overline{M}_{ntotPS}	% ^a	E	R_m
		en g.mol ⁻¹	en g.mol ⁻¹	MPa	MPa
DG406		10000	50	7,3	1,2
DG407		10400	49	8,9	1,5
DG455	10000	5800	63	0,1	0,03
DG405		4500	72	0,01	0,007
DG483	20000	6200	76	0,02	0,08
DG482	35000	13600	72	0,3	0,01
DG416		9700	78	0,3	0,01

^a molaire sur composition totale de l'électrolyte.

Malheureusement, toutes les valeurs du module d'Young sont inférieures à la valeur imposée par le cahier des charges. On constate également que E dépend fortement du pourcentage de OE dans l'échantillon. Typiquement, lorsque la phase POE devient majoritaire (à partir de 65%) l'électrolyte possède une résistance mécanique de l'ordre de celle d'un homoPOE de 100 kg.mol⁻¹ (**figure 4.25 (a)**). Ainsi, pour améliorer la tenue mécanique de l'électrolyte, la phase PS doit être la plus volumi-

CHAPITRE 4. EVALUATION DES PERFORMANCES DES COPOLYMÈRES EN TANT ÉLECTROLYTES

neuse possible. De plus, les copolymères dont le bloc conducteur est un POE 35 kg.mol^{-1} possèdent une meilleure tenue mécanique. En effet, dans ce cas, à pourcentage POE constant, la masse totale du copolymère est plus grande, ce qui induit une meilleure résistance mécanique.

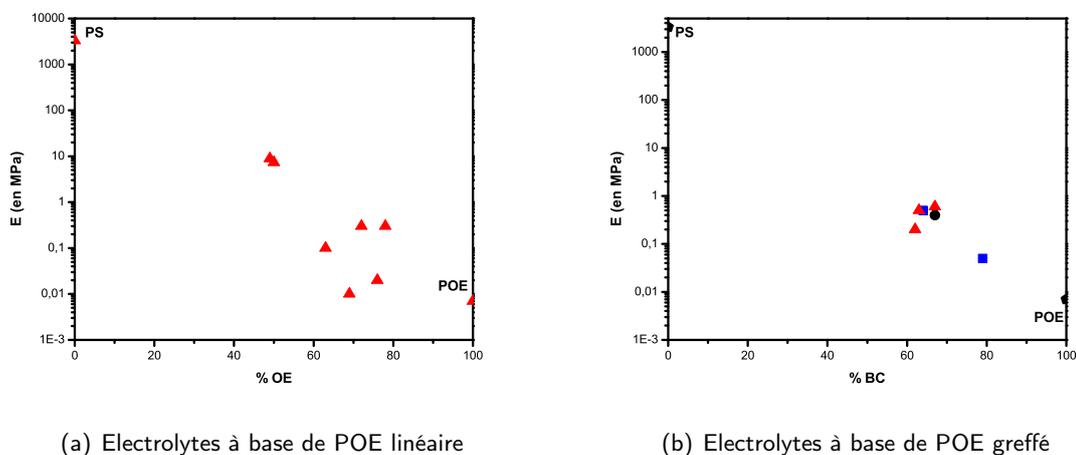


Figure 4.25 – Module d'Young (a) des triblocs PS-POE-PS et (b) dibloc (■), tribloc avec bloc conducteur central (▲) et tribloc avec le bloc de résistance mécanique central (●) dopés en sel de lithium à 60°C en fonction du taux de OE dans le copolymère.

4.5.2 ELECTROLYTES À BASE DE POE GREFFÉ

Les résultats des mesures de DMA pour les électrolytes à base de POE sous forme de peigne sont comparables à ceux obtenus pour les électrolytes à base de POE linéaire (tableau 4.10). En effet, le module d'Young ne dépend que du pourcentage massique de bloc conducteur sur le matériau final (figure 4.25 (b)).

Tableau 4.10 – Résultats du module d'Young et du module à la rupture à 60°C pour différents copolymères à blocs à base de POE sous forme de peigne en fonction du ratio $[\text{OE}]/[\text{Li}]$.

Architecture	Expérience	Bloc conducteur	% Bloc conducteur ^a	E MPa	R_m MPa
PS-BC	DG319	MAPEG1000/S	64	0,5	0,1
	DG413		79	0,05	0,02
BC-PS-BC	DG330	MAPEG1000/S	67	0,4	0,08
PS-BC-PS	DG399	MAPEG1000/S	62	0,2	0,3
	DG391		63	0,5	1,03
	DG484		67	0,6	1,5

^a molaire sur le copolymère final.

L'architecture dibloc ou tribloc n'influe pas le module d'Young. En effet, pour un pourcentage de

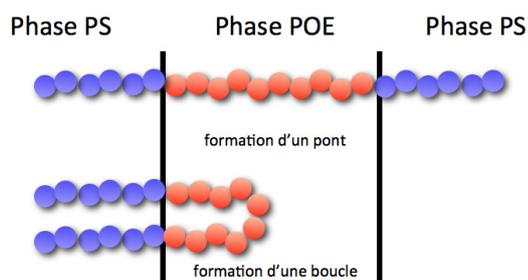


Figure 4.26 – Comparaison schématique de formation d'un pont ou d'une boucle lors de nanoséparation de phases d'un tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS.

BC à 63%, E vaut 0,5 MPa pour le dibloc ou le tribloc. Ce résultat peut paraître surprenant car un tribloc devrait avoir une meilleure résistance mécanique qu'un dibloc. En effet, dans un tribloc PS-*b*-BC-*b*-PS par exemple, les deux blocs de PS peuvent se trouver dans un même domaine (formation d'un pont en traversant un domaine de phase POE) ou se trouver dans des domaines

différents (formation d'une boucle) (figure 4.26)²¹².

Toutefois la comparaison dibloc/tribloc est réalisée à pourcentage BC constant. Ainsi la quantité totale de PS est identique pour les deux architectures et donc le bloc de PS d'un dibloc est deux fois plus grand qu'un bloc seul de PS d'un tribloc. Par conséquent, il semblerait, que cette différence de longueur de bloc nivelle la tenue mécanique entre les différentes architectures.

En conclusion, comme dans le cas de la conductivité ionique, les différentes architectures à base de MAPEG, à pourcentage massique de BC constant, présentent le même module d'Young. Pour posséder la meilleure résistance mécanique, l'électrolyte doit posséder une fraction massique en PS la plus grande possible.

4.5.3 BILAN SUR LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE

La tenue mécanique de l'électrolyte doit être assez élevée pour pouvoir empêcher les dendrites de traverser l'électrolyte. Malheureusement, aucune des architectures synthétisées, à base de POE linéaire ou de POE greffé, ne possède une valeur de module d'Young permettant de remplir le cahier des charges (figure 4.27).

Les architectures à base de MAPEG ont un module d'Young supérieur à celui des architectures à base de POE linéaire. Néanmoins, cette comparaison est réalisée à pourcentage de phase POE de 60%, or, le bloc conducteur à base de POE linéaire est au maximum de $35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ contre environ $80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un P(MAPEG-*alt*-S). Par conséquent, le ou les blocs de PS dans le cas d'un électrolyte à base de POE greffé sont plus grands que pour un PS-*b*-POE-*b*-PS, ce qui améliore la tenue mécanique.

[212] R. L. Lescanec, D.A. Hajduk, G.Y. Kim, Y. Gan, R. Yin, Gruner S.M., T.E. Hogen-Esch, and E.L. Thomas. Comparison of the lamellar morphology of microphase-separated cyclic block copolymers and their linear precursors. *Macromolecules*, 28, 3485–3489, 1995.

CHAPITRE 4. EVALUATION DES PERFORMANCES DES COPOLYMÈRES EN TANT ÉLECTROLYTES

D'après les évolutions du module d'Young en fonction du pourcentage de BC des figures 4.25 (a) et (b), pour satisfaire au cahier des charges et posséder un E de 30 MPa, le matériau devrait être constitué d'un pourcentage de POE inférieur à environ 35-40%.

Enfin, le module d'Young est le paramètre principal décrit dans cette partie, mais il est intéressant de comparer les électrolytes en fonction du module à la rupture. Le tribloc PS-*b*-P(MAPEG-*alt*-S)-*b*-PS possède le module à la rupture le plus élevé de toutes les architectures. Ce plus grand domaine de déformation élastique peut être un avantage lors de la mise en oeuvre du matériau.

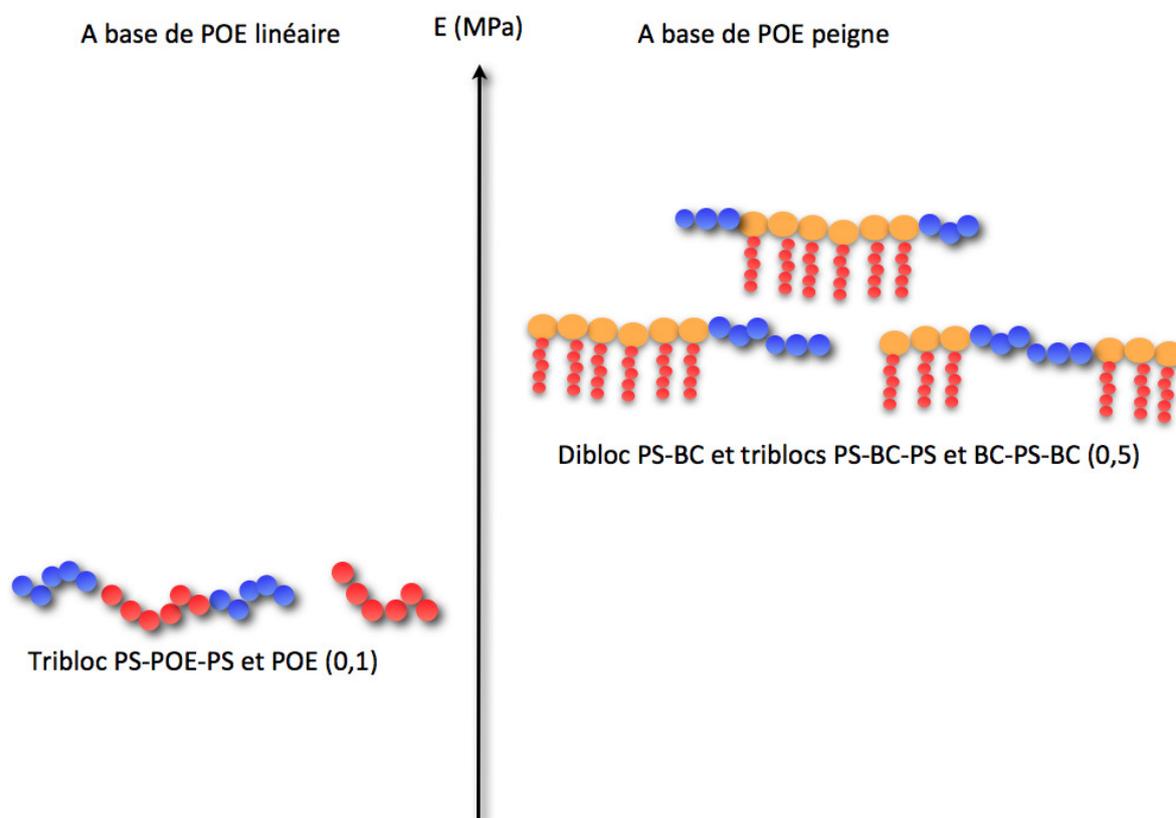


Figure 4.27 – Comparaison schématique des différents électrolytes pour le module d'Young à 60°C, les copolymères à blocs possédant environ 60% molaire de bloc conducteur.

4.6 CONCLUSION

Les analyses par RMN solide nous ont permis de corréler le mouvement des ions lithium à la mobilité des chaînes de POE et mettre en évidence la séparation des phases de POE et de PS. De plus, la caractérisation par DSC a montré que cette séparation de phases tout comme l'addition de sel de lithium permet de diminuer la cristallinité de la phase de POE et donc d'augmenter la conductivité

ionique. Plus précisément, dans le cas des électrolytes à base de POE sous forme de peigne, la phase conductrice est totalement amorphe ce qui permet d'obtenir des performances intéressantes sur l'ensemble du domaine de températures d'utilisation des électrolytes.

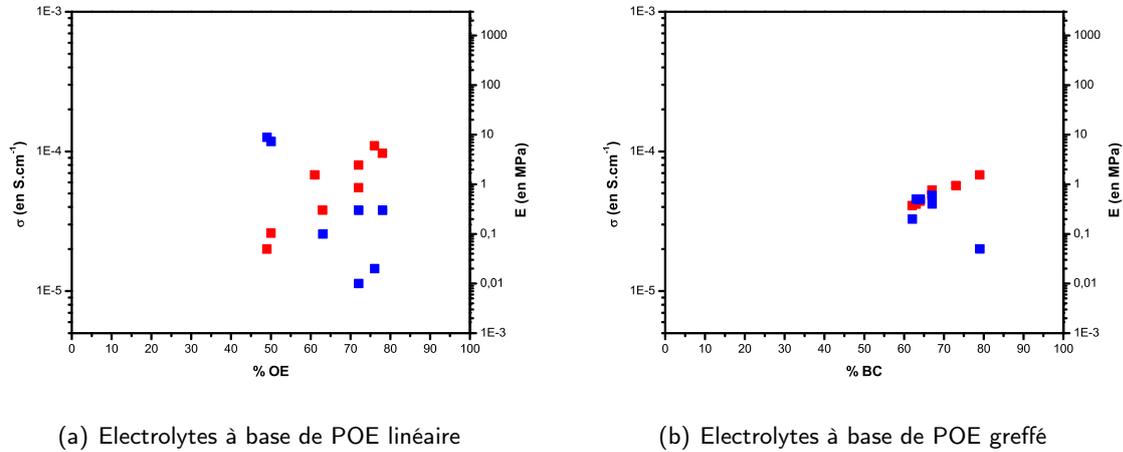


Figure 4.28 – Conductivité ionique à 40°C (■) et module d'Young à 60°C (■) des architectures à base de (a) POE linéaire et (b) POE greffé en fonction du pourcentage massique du bloc conducteur.

La détermination de la conductivité ionique et du module d'Young des cinq types d'architectures étudiés (POE-*b*-PS, PS-*b*-POE-*b*-PS, BC-*b*-PS, PS-*b*-BC-*b*-PS et BC-*b*-PS-*b*-BC) a mis en évidence la nécessité de réaliser un compromis sur le pourcentage de phase conductrice du copolymère. En effet, ces deux paramètres ont des évolutions antagonistes (**figure 4.28**).

Le meilleur compromis est d'avoir une proportion de POE ou de BC d'environ 60%. Dans ce cas, la conductivité est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 40°C et le module d'Young de 0,5 MPa. Ces deux valeurs sont en-dessous des objectifs fixés par le cahier des charges ($2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ et 30 MPa) mais constitue une avancée significative sur le plan de l'étude de l'influence de l'architecture et de la composition de différentes séries de copolymères à blocs sur la conductivité ionique et la résistance mécanique des électrolytes correspondants.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de la thèse était de préparer des copolymères à blocs pouvant être utilisés comme électrolytes polymères solides dans les batteries lithium polymère. Le cahier des charges établi conjointement par Arkema et Batscap en collaboration avec les équipes académiques était le suivant :

- Les électrolytes doivent présenter une **conductivité ionique de $2.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ dès 40°C** . Cette valeur de conductivité permet de concurrencer les performances d'un électrolyte liquide ($10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). De plus, la batterie doit pouvoir fonctionner sans diminution des performances électrochimiques à 40°C pour éviter de perdre une partie de l'énergie et donc une partie de l'autonomie de la batterie pour maintenir une température interne de 80°C par exemple.
- Le film d'électrolyte doit posséder un **module d'Young de 30 MPa** . En effet, pour des raisons de sécurité, il faut développer des électrolytes possédant une tenue mécanique suffisante pour empêcher les dendrites de traverser le film.
- Les électrolytes préparés ont été conçus pour une application dans des véhicules électriques dont le développement est en plein essor. Aussi, pour anticiper une demande en matériau importante, il fallait mettre au point un procédé de synthèse des films électrolytiques **extrapolable à l'échelle industrielle**.

Afin de répondre à ce cahier des charges particulièrement contraignant et ambitieux, nous avons choisi d'exploiter les propriétés des copolymères à blocs. Notre stratégie a consisté à synthétiser plusieurs séries de copolymères à blocs à base de POE et PS en combinant les techniques de NMP et d'addition radicalaire intermoléculaire de type 1,2. Deux voies de synthèse de ces copolymères à blocs par NMP ont été retenues :

- **par fonctionnalisation d'un polymère en macroalcoxyamine**

Cette voie a permis la préparation d'une série de diblocs POE-*b*-PS (avec un POE de 10 kg.mol^{-1}) et d'une série de triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS (avec un POE de 10, 20 ou 35 kg.mol^{-1})

dont le pourcentage massique de POE dans le copolymère à blocs est compris entre 50 et 85%. La première étape de ce procédé est la fonctionnalisation d'un POE-OH commercial en POE-acrylate via une réaction d'estérification par le chlorure d'acryloyle. Le POE-acrylate est ensuite utilisé dans une réaction d'IRA avec la MAMA-SG1 pour obtenir le POE-SG1 correspondant. La polymérisation du styrène à partir de cette macroalcoxyamine permet de préparer le copolymère à blocs à base de POE linéaire et de PS.

– **par addition séquentielle de monomères**

Plusieurs séries de diblocs PS-*b*-BC, de triblocs de type BC-*b*-PS-*b*-BC et de type PS-*b*-BC-*b*-PS ont été préparés par cette voie de synthèse. Pour les architectures de type triblocs symétriques, la préparation d'un amorceur difonctionnel a été réalisée par IRA de la MAMA-SG1 sur le BDA. Le bloc de tenue mécanique est, comme dans le cas précédent, composé de PS. Le bloc de conduction ionique est quant à lui, constitué de MAPEG dont le contrôle de la polymérisation est assuré par un comonomère homopolymérisable par NMP. Dans ce cas, les électrolytes préparés sont à base de POE greffé. Après l'étude de nombreux paramètres (nature et quantité du comonomère, taille du greffon, taille totale du BC), le BC retenu est un P(MAPEG1000-*alt*-S) constitué à 97% massique en MAPEG et de 80 kg.mol⁻¹. A partir de ce BC, différents copolymères à blocs (diblocs ou triblocs) ont été préparés et ces architectures possèdent un pourcentage massique de BC compris entre 50 et 80%.

Ainsi les performances de conductivité ionique et de tenue mécanique de cinq types d'architectures, dopées en sel de lithium, ont été évaluées (**figure 4.29**).

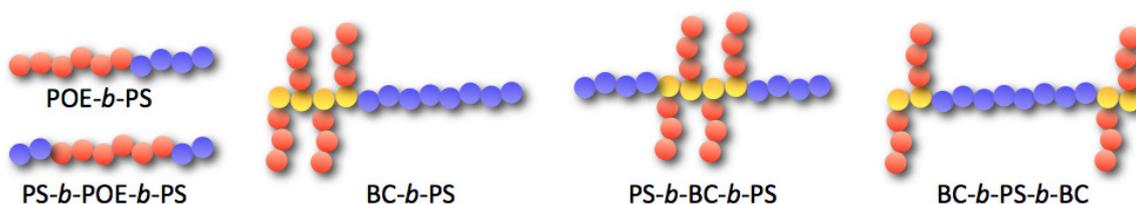


Figure 4.29 – Représentation schématique des architectures de copolymères à blocs à base de POE synthétisées par NMP.

L'analyse de ces électrolytes par spectroscopie d'impédance électrique a montré que toutes les architectures possèdent une conductivité de l'ordre de $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 40°C à l'exception du dibloc POE-*b*-PS à $7,0 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Ainsi toutes les valeurs obtenues sont inférieures à celle imposée par le cahier des charges. Enfin les valeurs obtenues pour les copolymères à base de POE linéaire ont été

extrapolées grâce à la loi VTF pour le domaine de températures compris entre 40 et 50°. En prenant en compte les phénomènes de cristallisation, la conductivité chute à $7,0 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 40°C. Ainsi, si l'application de la batterie nécessite de bonnes performances dès 40°C, le choix du copolymère se portera sur un électrolyte à base de POE greffé pour lequel tout phénomène de cristallisation a été éliminé.

Ce choix des architectures à base de POE greffé est confirmé d'une part par les résultats des tests mécaniques et d'autre part par le procédé de synthèse. En effet, ces architectures possèdent un module d'Young de 0,5 MPa contre 0,1 pour les architectures à base de POE linéaire. Toutefois, ces valeurs sont 60 fois inférieures à celle imposée par le cahier des charges de 30 MPa. Pour obtenir un module d'Young plus adapté au problème de croissance dendritique, le pourcentage en BC devrait être inférieur à 35% ce qui n'est pas envisageable d'un point de vue de la conduction.

Du point de vue de la synthèse, l'utilisation du chlorure d'acryloyle à l'échelle industrielle est un véritable inconvénient pour la synthèse de copolymères à blocs à base de POE linéaire. Par contre, il semble raisonnable de penser que la voie de synthèse des copolymères à blocs à base de POE greffé est extrapolable à l'échelle industrielle du moment que le bloc de PS est synthétisé en premier pour éviter l'étape délicate d'élimination du MAPEG résiduel. De plus, une synthèse monotope est envisageable car d'une part la DIAMINS peut être directement utilisée en solution dans l'éthanol et d'autre part le styrène résiduel de la formation du bloc de PS peut être utilisé pour contrôler la polymérisation du MAPEG lors de la préparation du bloc conducteur.

Ainsi, d'après nos études, il ressort que deux types de copolymères présentent le meilleur compromis en termes de conductivité, de tenue mécanique et de procédé de synthèse. Plus précisément, il s'agit des copolymères diblocs $\text{PS-}b\text{-P(MAPEG-}a/t\text{-S)}$ et triblocs $\text{P(MAPEG-}a/t\text{-S)-}b\text{-PS-}b\text{-P(MAPEG-}a/t\text{-S)}$ dont le bloc conducteur, d'environ 80 kg.mol^{-1} et composé de 97% massique de MAPEG, constitue environ 60% massique du copolymère à blocs.

Toutefois, même si ces deux paramètres seuls ont été retenus pour l'élaboration du cahier des charges, la conductivité ionique et la résistance mécanique ne sont pas les seuls paramètres à prendre en compte pour développer la meilleure batterie. En effet, il faut que l'électrolyte soit compatible avec les électrodes pour éviter toute diminution des performances à l'interface électrode-électrolyte. De plus, la batterie doit pouvoir subir de nombreux cycles (plusieurs centaines) sans se dégrader et sur ce point les résultats préliminaires effectués par le Madirel sur les électrolytes à base de POE greffé sont plutôt décevants. Enfin, la nature et la formulation des électrodes est également un levier important

pour moduler les performances des batteries. Afin d'optimiser la nature des copolymères à blocs et de se rapprocher au plus près du cahier des charges, il nous paraît pertinent d'explorer les trois axes de recherches suivants :

1. synthèse des copolymères

De nouveaux copolymères à blocs peuvent être synthétisés en utilisant l'APEG (acrylate de poly(éthylène glycol)) à la place du MAPEG comme motif conducteur. En effet, ce macromonomère permet de préparer un bloc conducteur sans comonomère et devrait ainsi rendre chaîne principale plus conductrice comparé à un copolymère de type P(MAPEG-*alt*-S). De plus, le bloc de tenue mécanique pourrait être amélioré en utilisant un monomère pouvant soit participer à la complexation des ions lithium soit améliorer le nombre de transport du lithium en immobilisant le contre-ion du lithium. Afin d'atteindre ces deux derniers objectifs nous pouvons envisager d'utiliser l'acrylonitrile et des monomères anions du type perfluorosulfones⁴⁶ ou du type acide méthacrylique déprotoné⁴⁷ pour préparer des polyélectrolytes.

2. caractérisation physico-chimique

Du point de vue de la caractérisation des copolymères à blocs, des efforts doivent être encore fournis pour analyser précisément la composition et l'architecture des matériaux synthétisés. Pour la caractérisation des POE sous forme de peigne, nous pensons que des travaux devraient être orientés sur le développement des techniques LCCC et GPEC. De son côté, la RMN DOSY pourrait apporter des informations sur la présence de diblocs dans les échantillons de triblocs. Enfin, un effort soutenu devra être consacré à l'analyse par AFM et SAXS des morphologies et de l'organisation au sein des films d'électrolytes dopés ou non.

3. électrochimie

Il est fondamental de mieux comprendre les phénomènes qui empêchent la bonne cyclabilité de la batterie. Les travaux préliminaires effectués sur ce sujet laissent penser que les présences des groupes acide carboxylique, apporté par le radical amorceur MAMA et des groupements SG1 pourraient être à l'origine du vieillissement prématuré de la batterie. Des essais sont actuellement en cours pour supprimer la présence de groupes fonctionnels.

[46] D. Benrabah, S. Sylla, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, and M. Armand. Perfluorosulfonate-polyether based single ion conductors. *Electrochimica Acta*, 40, 2259–2264, 1995.

[47] D. Sadoway, B. Huand, P.E. Trapa, P.P. Soo, P. Bannerjee, and A.M. Mayes. Self-doped block copolymer electrolytes for solid-state, rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 97–98, 621–623, 2001.

CHAPITRE 5

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Sommaire

5.1 Appareillages et mesures physicochimiques	161
5.1.1 Résonance Magnétique Nucléaire Liquide (RMNL)	161
5.1.2 RMN de diffusion (RMN DOSY)	161
5.1.3 Résonance Magnétique Nucléaire Solide (RMNS)	162
5.1.4 Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	162
5.1.5 Spectroscopie de masse après ionisation électronébuliseur (ESI-MS)	163
5.1.6 Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)	163
5.1.7 Chromatographie Liquide aux conditions critiques (LCCC)	165
5.1.8 Gradient Polymer Elution Chromatography (GPEC)	165
5.1.9 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	166
5.1.10 Spectroscopie d'impédance électrique (SIE)	166
5.1.11 Analyse mécanique dynamique (DMA)	167
5.2 Réactifs	167
5.3 Synthèse organique	167
5.3.1 Synthèse des acrylates de POE	167
5.3.2 Synthèse des POE-SG1	169
5.3.3 Synthèse de la DIAMINS	171
5.4 Polymérisation	173
5.4.1 Protocole général	173
5.4.2 Purification du polymère	174
5.5 Polymérisation du styrène	175
5.5.1 NMP du styrène à partir du POE-SG1	175
5.5.2 NMP du styrène à partir de la MAMASG1	178
5.5.3 NMP du styrène à partir de la DIAMINS	179
5.5.4 NMP du styrène à partir de la MONOAMINS et de la DIPHENYLAMINS	180
5.5.5 NMP du styrène à partir du BC-SG1	181
5.6 Polymérisation du MAPEG	182
5.6.1 NMP du MAPEG avec l'acrylate de butyle	182
5.6.2 NMP du MAPEG avec le styrène	185

5.6.3 NMP du MAPEG et du styrène à partir d'un PS-SG1 188

5.7 Etude théorique du caractère vivant de la NMP du MAPEG et du styrène 191

5.1 APPAREILLAGES ET MESURES PHYSICOCHIMIQUES

5.1.1 RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE LIQUIDE (RMNL)

Toutes les analyses spectroscopiques par RMN liquide ont été effectuées en solution dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) + 0,03 % de tétraméthylsilane (TMS) fourni par Eurisotop. Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm et les constantes de couplage J en Hz. Les multiplicités des signaux sont indiquées par s (singulet), d (doublet), dd (doublet dédoublé) t (triplet) et m (multiplet).

RMN ^1H

Les analyses par RMN ^1H ont été réalisées sur le spectromètre Bruker Avance III 300 MHz NanoBay (aimant de 7,05 T) équipé d'une sonde de mesure BBFO multi-noyaux de 5 mm de diamètre, avec gradient Z et lock ^2H avec une fréquence d'enregistrement à 300,000 MHz et le spectromètre Bruker Avance III 400 MHz Nanobay (aimant de 9,04 T) équipé d'une sonde de mesure BBFO mutli-noyaux de 5 mm de diamètre, avec gradient Z et lock ^2H avec une fréquence d'enregistrement à 400,000 MHz.

RMN ^{31}P

Les analyses par RMN ^{31}P ont été conduites sur le spectromètre Bruker Avance III 300 MHz NanoBay (aimant de 7,05 T) équipé d'une sonde de mesure BBFO multi-noyaux de 5 mm de diamètre, avec gradient Z et lock ^2H avec une fréquence d'enregistrement à 121,495 MHz et le spectromètre Bruker Avance III 400 MHz Nanobay (aimant de 9,04 T) équipé d'une sonde de mesure BBFO mutli-noyaux de 5 mm de diamètre, avec gradient Z et lock ^2H avec une fréquence d'enregistrement à 161,976 MHz.

5.1.2 RMN DE DIFFUSION (RMN DOSY)

Toutes les expériences de RMN DOSY ont été réalisées par le Dr.Stéphane Viel de l'ICR, Aix-Marseille Université .

5.1.3 RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE SOLIDE (RMNS)

Toutes les expériences de RMN du solide ont été réalisées par le Pr. Tito Bonagamba et le Dr. Eduardo de Azevedo de l'Institut de Physique de Sao Carlos, Université de Sao Paulo (Brésil).

5.1.4 RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

MATÉRIEL

Les analyses ont été réalisées sur des spectromètres Bruker ESP 300 ou Bruker EMX.

MESURE DU TAUX DE CHAÎNES VIVANTES

L'échantillon de polymère ou le milieu réactionnel de polymérisation est dissout dans le *tert*-butylbenzène à une concentration de 10^{-4} mol L⁻¹. 500 μ L de cette solution sont placés dans un tube en verre de 5 mm de diamètre. Une première mesure à température ambiante est réalisée, puis le tube est chauffé à 120°C pendant deux heures. Une seconde mesure est alors effectuée. Le taux de chaînes vivantes τ est donnée par la **relation 5.1** :

$$\tau = 100 \left(\frac{I_{\Delta} - I_0}{I_{\Delta}} \right) \quad (5.1)$$

où I_0 et I_{Δ} sont les intégrations des spectres RPE avant et après chauffage respectivement.

MESURE DE k_D

L'échantillon d'alcoxyamine est dissout dans le *tert*-butylbenzène à une concentration de 10^{-4} mol L⁻¹. 500 μ L de cette solution sont placés dans un tube en verre de 5 mm de diamètre. Une première mesure de l'échantillon à température ambiante est réalisée, puis la température est portée à 80°C. Un spectre est acquis toutes les 10 minutes jusqu'à l'obtention d'un palier en concentration de nitroxyde libéré. Le k_d est donnée alors par la **relation 5.2** suivante :

$$\ln \left(\frac{[\text{nitroxyde}]_{\infty} - [\text{nitroxyde}]_t}{[\text{nitroxyde}]_{\infty}} \right) = -k_d t \quad (5.2)$$

où $[\text{nitroxyde}]_{\infty}$ est la concentration en nitroxyde libéré à un temps infini exprimé en mol L⁻¹ et $[\text{nitroxyde}]_t$ est la concentration en nitroxyde libéré à un temps t exprimé en mol L⁻¹.

A partir du k_d , il est facile d'obtenir l'énergie d'activation car ces deux valeurs sont reliées par

l'expression d'Arrhénius (relation 5.3) :

$$k_d = Ae^{\frac{-E_{a,d}}{RT}} \quad (5.3)$$

où A est le facteur préexponentiel, $E_{a,d}$ est l'énergie d'activation de la constante de vitesse dissociation exprimée en J mol^{-1} , R la constante des gaz parfaits valant $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et T la température exprimée en K .

5.1.5 SPECTROSCOPIE DE MASSE APRÈS IONISATION ÉLECTRONÉBULISEUR (ESI-MS)

MATÉRIEL

Les analyses sont effectuées sur un spectromètre de masse QStar Elite (Applied Biosystems - SCIEX) équipé d'une source d'ionisation à pression atmosphérique (API) assistée pneumatiquement. L'échantillon est ionisé en mode électrospray positif dans les conditions suivantes : tension électrospray (ISV) : 5500 V ; tension d'orifice (OR) : 20 V et pression du gaz de nébulisation (air) : 20 psi. L'échantillon est également ionisé en mode électrospray négatif dans les conditions suivante ISV : -4200 V ; OR : 20 V et pression du gaz de nébulisation : 20 psi. Le spectre de masse haute résolution (MS) est obtenu avec un analyseur temps de vol (TOF).

MÉTHODE

L'échantillon est dissout dans 300 μL de dichlorométhane puis dilué au millième avec une solution de méthanol à 3 mM d'acétate d'ammonium. La solution est introduite dans la source d'ionisation par infusion (pompe pousse-seringue Harvard Apparatus) à un débit de 10 $\mu\text{L min}^{-1}$. Les adduits sodium ou potassium sont probablement dus à la présence d'ions sodium et potassium provenant de la verrerie de stockage des solvants.

5.1.6 CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STÉRIQUE (CES)

CES THF

MATÉRIEL

Les analyses sont effectuées avec une pompe Waters HPLC515, un injecteur automatique 717 Waters, un four pour colonne Waters, un détecteur Waters UV 2487 à 254 nm et un détecteur

Waters R1 2424 thermostaté à 40°C. Les colonnes utilisées sont deux PSS SDV Linear M (300*9mm) avec une précolonne Nucleogel Macherey et Nagel thermostatées à 40°C.

MÉTHODE

5 mg de l'échantillon sont dissout dans 2 mL d'un mélange filtré THF + 0,25%w de toluène et filtré sur un filtre seringue Alltech en PTFE de porosité 0,2 μm .. Le volume d'injection est de 20 μL et l'éluant est du THF filtré sur membrane Alltech en PTFE de porosité 0,2 μm . L'éluant est du THF filtré et le débit de la pompe est fixé à 1 mL min⁻¹.

La courbe d'étalonnage utilisée pour le calcul des masses molaires est construite à partir de l'élution de polystyrènes anioniques isomoléculaires de différentes masses fournis par Polymer Laboratories (kit EasyCal, Série A : $M_n = 1180, 4380, 19720, 96000$ et 377400 g/mol ; Série B : $M_n = 580, 2360, 9920, 46500$ et 188700 g/mol).

CES DMF

MATÉRIEL

Les analyses sont effectuées avec une PL-GPC120 avec vanne d'injection, four et détecteur RI thermostatés à 70°C et un injecteur automatique PL-AS MT thermostaté à 40°C. Les colonnes utilisées sont deux PL Résipore (800*3mm) avec une précolonne.

MÉTHODE

10 mg de l'échantillon sont dissous dans 4 mL d'un mélange filtré DMF + 0,01 mol L⁻¹ de LiBr + 0,25%w de toluène et filtré sur un filtre seringue Alltech en cellulose de porosité 0,2 μm . Le volume d'injection est de 20 μL et l'éluant est une solution filtrée de LiBr à 0,01 mol L⁻¹ dans du DMF. Le débit de la pompe est fixé à 0,7 mL min⁻¹.

La courbe d'étalonnage utilisée pour le calcul des masses molaires est construite à partir de l'élution de polystyrènes anioniques isomoléculaires de différentes masses fournis par Polymer Laboratories (kit EasyCal, Série A : $M_n = 1180, 4380, 19720, 96000$ et 377400 g/mol ; Série B : $M_n = 580, 2360, 9920, 46500$ et 188700 g/mol).

5.1.7 CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE AUX CONDITIONS CRITIQUES (LCCC)

CONDITIONS CRITIQUES PS

MATÉRIEL

Les analyses sont effectuées avec une PL-GPC120 Agilent avec vanne d'injection, four et détecteur RI thermostatés à 80°C et un injecteur automatique PL-AS MT thermostaté à 40°C. Les colonnes utilisées sont deux Nucléodure Gravity Macherey et Nagel C18 110Å- 3 μm et 5 μm (en 250*4,6 mm).

MÉTHODE

10 mg de l'échantillon sont dissous dans 4 mL de DMF filtré, et sont filtrés sur un filtre seringue Alltech en cellulose de porosité 0,2 μm . Le volume d'injection est de 20 μL , l'éluant est du DMF filtré et le débit de la pompe est fixé à 0,8 mL min⁻¹.

CONDITIONS CRITIQUES POE

MATÉRIEL

Les analyses sont effectuées avec une pompe Waters 600, avec un injecteur automatique Waters 717, un four Crocodil Cluzeau, un détecteur Waters UV 2487 à 254 nm et un détecteur ELS PL2100 ($T_{\text{évap}}^{\circ}\text{C}$ 70°C, $T_{\text{nbu}}^{\circ}\text{C}$ 40°C et débit d'azote 1,4 mL.min⁻¹). Les colonnes utilisées sont des Nucléosil Macherey et Nagel C8 100 Å 3 μ et Nucléosil VWR C8 120A 3 μ (en 250*4,6mm) thermostatées à 30°C.

MÉTHODE

5 mg de l'échantillon sont dissous dans 2 mL de CHCl₃ 58,05%/MeOH 6,45%/Heptane 35,5% (v/v/v). Le volume d'injection est de 20 μL , l'éluant est le même mélange de solvants et le débit de la pompe est fixé à 0,8 mL min⁻¹.

5.1.8 GRADIENT POLYMER ELUTION CHROMATOGRAPHY (GPEC)

MATÉRIEL

Les analyses ont été effectuées avec une pompe Waters 600, avec un injecteur automatique Waters 717, un four Crocodil Cluzeau, un détecteur Waters UV 2487 à 254 nm et un détecteur ELS PL2100

CHAPITRE 5. PARTIE EXPÉRIMENTALE

($T_{\text{évap}}$ °C 70°C, T_{nbu} °C 40°C et débit d'azote à 1,4 mL.min⁻¹). Les colonnes utilisées sont des Nucléosil Macherey et Nagel C8 100Å3 μ et Nucléosil VWR C8 120A 3 μ (en 250*4,6mm) thermostatées à 30°C.

MÉTHODE

5 mg de l'échantillon sont dissous dans 2 mL de CHCl₃ 90%/MeOH 10%(v/v). Le volume d'injection est de 20 μ L et l'éluant est un gradient de solvants (**tableau 5.1**). Le débit de la pompe est fixé à 0,8 mL min⁻¹.

Tableau 5.1 – Gradient de solvant utilisé en GPEC.

Temps en min	CHCl ₃ /MeOH (v/v)(90/10)	
	<i>n</i> -heptane en %	en %
0	100	0
20	0	100
35	0	100
38	100	0
45	100	0

5.1.9 CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE (DSC)

MATÉRIEL

Les analyses sont effectuées sur une DSC 2920 TA instruments.

MÉTHODE

10 mg d'échantillon sont placés dans un creuset en aluminium. Il est soumis à une rampe de température de 10°C.min⁻¹ de la température ambiante jusqu'à 120°C suivie d'une isotherme de 15 min puis d'une descente de température à 10°C.min⁻¹ jusqu'à -50°C avec une nouvelle isotherme de 15 min. Cette procédure permet d'effacer l'histoire thermique de l'échantillon.

La dernière montée en température jusqu'à 120°C permet de réaliser la mesure soit en mode rampe à 5°C.min⁻¹, soit en mode modulation à 5°C.min⁻¹ avec une modulation de 1°C toutes les minutes.

5.1.10 SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTRIQUE (SIE)

Toutes les expériences de SIE ont été réalisées par Didier Devaux du MADIREL, Aix-Marseille Université.

5.1.11 ANALYSE MÉCANIQUE DYNAMIQUE (DMA)

Toutes les expériences de DMA ont été réalisées par Didier Devaux du MADIREL, Aix-Marseille Université.

5.2 RÉACTIFS

La MAMASG1 a été fournie par Arkema et ne nécessite pas de purification particulière.

Tous les réactifs organiques ont été fournis par Aldrich et ne nécessitent pas de purification particulière.

Tous les solvants et les réactifs minéraux ont été fournis par SDS et ne nécessitent pas de purification particulière.

5.3 SYNTHÈSE ORGANIQUE

5.3.1 SYNTHÈSE DES ACRYLATES DE POE

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

La fonctionnalisation du POE par une fonction acrylate a été réalisée par estérification de la fonction hydroxyle terminale par le chlorure d'acryloyle (**figure 5.1**) en présence de triéthylamine dans le THF à 40°C.



Figure 5.1 – Estérification d'un POE par le chlorure d'acryloyle.

L'estérification a été réalisée sur plusieurs POE commerciaux mono ou dihydroxy de différentes masses molaires. Les conditions expérimentales ont été adaptées à chaque cas (**tableau 5.2**) en terme de nombre d'équivalent de chlorure d'acryloyle et de concentration, en fonction de la masse molaire du POE, afin d'éviter tout problème lié à la viscosité de la solution.

PROTOCOLE (CAS DU POE-MONOHYDROXY DE 10000 G.MOL⁻¹)

Dans un ballon tricol de 250 mL muni de septum, d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, 10,00 g (1,0 mmol) de POE monohydroxy sont pesés et dissous dans 75 mL de THF à 40°C. Le milieu

CHAPITRE 5. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tableau 5.2 – Conditions expérimentales de l'estérification de POE par le chlorure d'acryole en présence de triéthylamine dans le THF à 40°C pendant 15 heures sous atmosphère inerte, selon la masse molaire et la fonctionnalité du POE.

Expérience	POE	\overline{M}_{nPOE} en g.mol ⁻¹	[POE] ^a en mol.L ⁻¹	[AC] ^a en mol.L ⁻¹	[TEA] ^a en mol.L ⁻¹
DG411/439	monohydroxy	10000	0,013	0,333	0,333
DG390/432	dihydroxy	10000	0,013	0,667	0,667
DG478		20000	0,008	0,650	0,650
DG386/389/435/477		35000	0,004	0,380	0,380

^a calculé par rapport au volume de solvant seul.

réactionnel est désoxygéné par barbotage d'argon pendant 10 minutes. 2,53 g (25 mmol) de triéthylamine sont alors ajoutés et le barbotage est de nouveau effectué pendant 5 minutes supplémentaires. 2,26 g (25 mmol) de chlorure d'acryole sont ajoutés au goutte à goutte. Il se produit une fumée qui s'estompe en quelques minutes et il y a formation d'un précipité. Après 15 heures de réaction, le milieu réactionnel est filtré à chaud sur un fritté de porosité 4 et rincé au THF. La solution est concentrée à l'évaporateur rotatif puis précipitée dans l'éther diéthylique. Le solide obtenu est séché sous pression réduite à température ambiante puis solubilisé dans 75 mL de dichlorométhane. La phase organique est lavée avec deux fois 50 mL d'une solution saturée en NaHCO₃ puis trois fois avec 50 mL d'eau. La phase organique est séchée avec du MgSO₄ et la solution est concentrée à l'évaporateur rotatif. Le polymère est précipité dans de l'éther diéthylique froid et filtré sur fritté de porosité 4 puis séché sous pression réduite à température ambiante.

RMN ¹H (δ, CDCl₃) : 3,48 (s, 3H), 3,64 (m, 904H), 4,30 (t, 2H), 5,86 (dd, H₁), 6,17 (dd, H₂) et 6,41 (dd, H₃) avec $J_{(H_1,H_2)}=9,6$ Hz ; $J_{(H_2,H_3)}=16,8$ Hz et $J_{(H_1,H_3)} = 2,7$ Hz.

CALCUL

Le taux de couplage est calculé à partir des spectres RMN ¹H du produit purifié. Ce taux τ est calculé par la **relation 5.4**.

$$\tau = 100 \times \frac{I_{acrylate}}{3n} \quad (5.4)$$

où $I_{acrylate}$ est la somme des intégrations des pics à 5,8 ; 6,2 et 6,4 ppm, correspondant aux protons

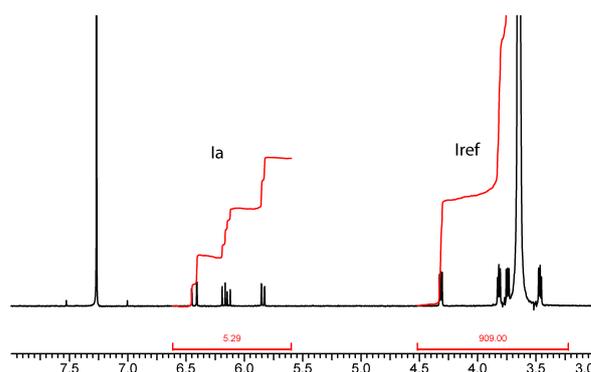


Figure 5.2 – Spectre RMN¹H d'un POE-acrylate.

vinyliques des acrylates, lorsque l'intégration I_{ref} des pics entre 3,2 et 4,4 ppm, correspondant aux protons de la chaîne de POE, sont normés en fonction de leur masse molaire, et n la fonctionnalité du POE égale à 1 pour le monohydroxy et 2 pour le dihydroxy (**figure 5.2**).

RÉSULTATS

La réaction d'estérification est quasi-quantitative (**tableau 5.3**). Les POE-acrylates obtenus sont utilisés par une réaction d'addition radicalaire 1,2 avec la MAMASG1 dans le but de préparer les macroalcoxyamines POE-SG1.

Tableau 5.3 – Résultats de l'estérification de POE par le chlorure d'acryloyl en présence de triéthylamine dans le THF à 40°C pendant 15 heures sous atmosphère inerte, selon la masse molaire et la fonctionnalité du POE.

Expérience	POE	\overline{M}_n^{POE} en g.mol ⁻¹	I_{POE}^a	$I_{acrylate}$	Couplage en %
DG411/439	monohydroxy	10000	909	2,8	94
DG390/432	dihydroxy	10000	909	5,8	97
DG478		20000	1818	5,8	97
DG386/389/435/477		35000	3181	5,9	99

^a normé en fonction de la masse molaire \overline{M}_n donnée par les fournisseurs.

5.3.2 SYNTHÈSE DES POE-SG1

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

La fonctionnalisation du POE-acrylate par un nitroxyde a été réalisée par addition radicalaire 1,2 de la MAMASG1 sur la fonction acrylate terminale (**figure 5.3**) dans l'éthanol à 80°C.

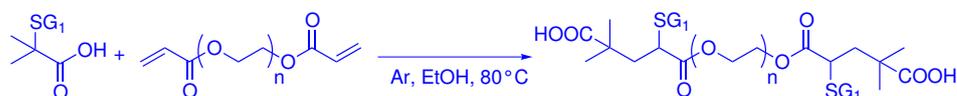


Figure 5.3 – Addition radicalaire 1,2 de la MAMASG1 sur le POE-acrylate.

L'addition 1,2 radicalaire a été réalisée sur plusieurs POE acrylates et diacrylates de différentes masses molaires. Les conditions expérimentales sont adaptées à chaque cas (**tableau 5.4**) en terme de nombre d'équivalent de MAMASG1 et de concentration, en fonction de la masse molaire du POE, pour éviter tout problème lié à la viscosité de la solution.

CHAPITRE 5. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tableau 5.4 – Conditions expérimentales de l'addition radicalaire 1,2 de la MAMASG1 sur le POE acrylate dans l'éthanol à 80°C pendant 4 heures sous atmosphère inerte, selon la masse molaire et la fonctionnalité du POE.

Expérience	POE	\overline{M}_{nPOE} en g.mol ⁻¹	[POE] ^a en mol.L ⁻¹	[MAMASG1] ^a en mol.L ⁻¹
DG414	monoacrylate	10000	0,025	0,250
DG 398/438	diacrylate	10000	0,025	0,500
DG 480		20000	0,012	0,250
DG 394/408/441/479		35000	0,007	0,140

^a calculé par rapport au volume de solvant seul.

PROTOCOLE (CAS DU POE-MONOACRYLATE DE 10000 G.MOL⁻¹)

Dans un ballon tricol de 50 mL muni de septum, d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, 5,00 g (0,5 mmol) de POE monoacrylate sont pesés et dissous dans 10 mL d'éthanol à 40°C. Le mélange est refroidi à température ambiante. 1,91 g (5,0 mmol) de MAMASG1 sont alors ajoutés. Le milieu réactionnel est désoxygéné par barbotage d'argon pendant 10 min puis porté à reflux pour une durée de 4 heures. En fin de réaction, le milieu réactionnel est refroidi sous atmosphère inerte puis précipité dans l'éther diéthylique. Le solide blanc est récupéré sur fritté de porosité 4 et séché sous pression réduite à température ambiante.

CALCUL

Le taux de couplage est calculé à partir des spectres RMN¹H du produit purifié. Ce taux τ est calculé par la **relation 5.5**.

$$\tau = 100 \times \frac{I_{acrylate\ i} - I_{acrylate\ f}}{I_{acrylate\ i}} \quad (5.5)$$

où $I_{acrylate\ i}$ et $I_{acrylate\ f}$ sont les sommes des intégrations des pic à 5,8 ; 6,2 et 6,4 ppm, correspondant aux protons vinyliques de l'acrylate en début et en fin de réaction, lorsque l'intégration I_{ref} des pics entre 3,2 et 4,4 ppm, correspondant aux protons de la chaîne de POE, sont normés en fonction de leur masse molaire.

RÉSULTATS

La réaction d'addition 1,2 est quantitative dans la limite de précision de la caractérisation de la RMN (**tableau 5.5**). De plus, les analyses par RMN³¹P confirment la disparition du pic (à 27,7 ppm) correspondant à la MAMASG1 et l'apparition du pic (à 25,0 ppm) correspondant à l'adduit.

Tableau 5.5 – Résultats de l'addition radicalaire 1,2 de la MAMASG1 sur le POE acrylate dans l'éthanol à 80°C pendant 4 heures sous atmosphère inerte, selon la masse molaire et la fonctionnalité du POE.

Expérience	POE	\overline{M}_n^{POE} en g.mol ⁻¹	I_{POE}^a	$I_{acrylate\ i}$	$I_{acrylate\ f}$	Couplage en %
DG414	monoacrylate	10000	909	2,8	≈ 0	≈ 100
DG 398/438	diacrylate	10000	909	5,8	≈ 0	≈ 100
DG 480		20000	1818	5,8	≈ 0	≈ 100
DG 394/408/441/479		35000	3181	5,9	≈ 0	≈ 100

^a normé en fonction de la masse molaire \overline{M}_n donnée par les fournisseurs.

5.3.3 SYNTHÈSE DE LA DIAMINS

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

La réaction d'addition 1,2 de la MAMASG1 sur le BDA a été réalisée dans l'éthanol à reflux pendant 4 heures (**figure 5.4**).

**Figure 5.4** – Addition radicalaire 1,2 de la MAMASG1 sur le BDA.

Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le **tableau 5.6**.

Tableau 5.6 – Conditions expérimentales de l'addition radicalaire 1,2 de la MAMASG1 sur le BDA dans l'éthanol à 80°C pendant 4 heures sous atmosphère inerte.

Expérience	[BDA] ^a en mol.L ⁻¹	[MAMASG1] ^a en mol.L ⁻¹
DG132/166/200/246/385/397/433/436	0,600	1,250

^a calculé par rapport au volume de solvant seul.

PROTOCOLE

Dans un ballon tricol de 100 mL muni de septum, d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant, 4,70 g (23,7 mmol) de BDA et 19,02 g (49,9) de MAMASG1 sont pesés et dissous dans 45 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est désoxygéné par barbotage d'argon pendant 15 min, puis porté à reflux pendant 4 heures. En fin de réaction, le milieu est refroidi puis le solvant est évaporé sous pression réduite pour obtenir une huile jaune. Cette huile jaune est reprise avec du pentane puis placée

à -20°C jusqu'à totale précipitation d'un solide blanc qui est filtré et séché sous vide pour obtenir une poudre blanche.

Remarque : L'alcoxyamine peut être utilisée directement en solution dans l'éthanol, cependant lors de la conservation de la solution à $+4^{\circ}\text{C}$ il y a formation d'un précipité. Pour des raisons de reproductibilité, l'alcoxyamine est purifiée par le traitement décrit ci-dessus.

RMN ^1H (δ , CDCl_3) : 1,09 (s, 18H), 1,17 (s, 18H), 1,25-1,40 (m, 24H), 1,73 (m, 4H), 3,28 (d, $J_{(H,P)}=25,87$ Hz, 2H), 3,65-4,60 (m, 18H).

RMN ^{31}P (δ , CDCl_3) : 24,58.

CALCUL

Le taux de couplage est calculé à partir des spectres RMN ^1H et ^{31}P des prélèvements du milieu réactionnel en début et fin de réaction. Ce taux τ est calculé par la **relation 5.6** pour la RMN ^1H en utilisant comme référence la diéthylphosphite et par la **relation 5.7** pour la RMN ^{31}P .

$$\tau = 100 \times \frac{I_{ai} - I_{af}}{I_{ai}} \quad (5.6)$$

où I_{ai} et I_{af} sont les sommes des intégrations des pics à 5,8; 6,2 et 6,4 ppm, correspondant aux protons vinyliques du BDA en début et en fin de réaction, lorsque que l'intégration I_{ref} du pic à 5,6 ppm, correspondant à un des doublets du proton porté par le phosphore de la diéthylphosphite, est normé arbitrairement à 100 (**figure 5.5 (a)**).

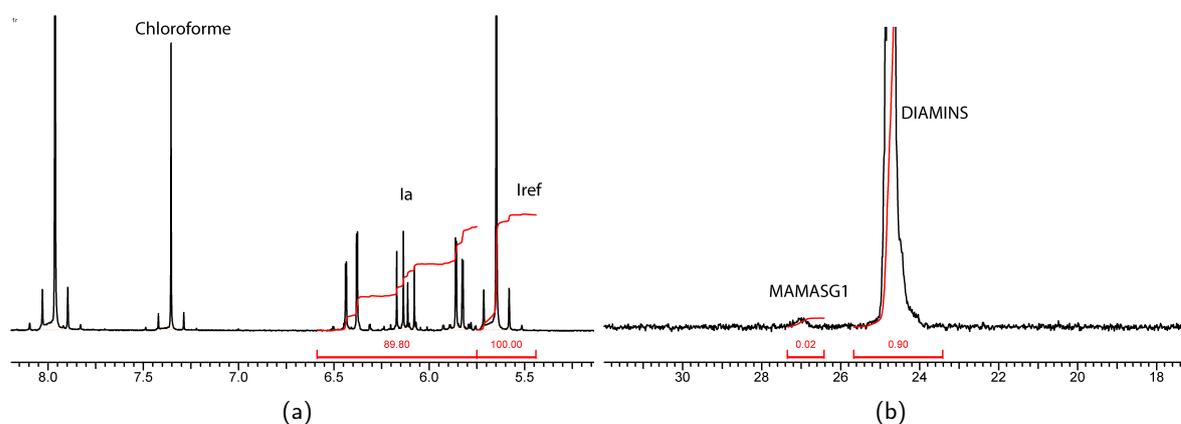


Figure 5.5 – Spectres RMN (a) ^1H et (b) ^{31}P de la DIAMINS

$$\tau = 100 \times \frac{I_d}{I_d + 2I_m} \quad (5.7)$$

où I_d est l'intégration du massif à 24,5 ppm, correspondant aux deux atomes de phosphore de la DIAMINS et I_m est l'intégration du massif vers 27,0 ppm, correspondant à l'atome de phosphore de la MAMASG1 (figure 5.5 (b)).

RÉSULTATS

L'analyse par RMN ^1H du brut réactionnel montre un taux de couplage de 95% (tableau 5.7). La RMN ^1H confirme la présence de fonctions acrylates n'ayant pas réagi et la RMN ^{31}P montre qu'il subsiste de la MAMASG1 en très faible quantité. La RMN ^{31}P montre la présence de différents pics probablement dûs à la présence de différents diastéréoisomères et des produits d'additions multiples (figure 5.5 (b)).

Tableau 5.7 – Résultats de l'addition radicalaire 1,2 de la MAMASG1 sur le BDA dans l'éthanol à 80°C pendant 4 heures sous atmosphère inerte.

Expérience	RMN ^1H			RMN ^{31}P		
	I_{ai}^a	I_{af}^a	Couplage en %	I_p	I_r	Couplage en %
DG 132/166/200/246/385/397/433/436	0,76	0,04	95	1	0,04	92

^a calculé par rapport à la référence diéthylphosphite.

5.4 POLYMÉRISATION

5.4.1 PROTOCOLE GÉNÉRAL

Les réactions de polymérisation ont été réalisées dans un ballon tricol de 50, 100 ou 250 mL selon la quantité de polymère désirée. On veillera à ne pas remplir le ballon au-delà des deux tiers de son volume pour faciliter l'évacuation de l'exothermie. Le ballon est muni de deux septum, d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique. La plaque de chauffage du bain d'huile étant contrôlée par une sonde de température plongeant dans le milieu réactionnel à travers un septum. Le haut du réfrigérant est bouché par un septum traversé par un ballon rempli d'argon servant de réserve de gaz inerte en cas de fuites du montage.

L'amorceur, le ou les monomères, et dans certains cas le solvant, sont pesés directement dans le ballon. Celui-ci est alors adapté au montage décrit. Le milieu réactionnel est alors désoxygéné par

barbotage d'argon pendant 15 minutes si le mélange des réactifs est homogène. Si certains réactifs ne sont pas solubles à température ambiante, on peut soit effectuer trois cycles congélation/décongélation si on travaille en masse ; soit le mélange des réactifs et du solvant est réalisé sans l'amorceur. Le milieu réactionnel est alors chauffé alors jusqu'à dissolution complète en limitant tout de même la température pour éviter l'autoamorçage thermique de la polymérisation pour certains monomères, le mélange est refroidi jusqu'à température ambiante, l'amorceur est additionné. Enfin le bullage d'argon est réalisé pour désoxygéner le milieu.

Après élimination de l'oxygène, le milieu réactionnel est chauffé de la température ambiante jusqu'à la température de consigne avec une rampe de température d'environ $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour les cinétiques, le chronomètre est déclenché quand la température est à 5°C de la température de consigne. Au cours de la réaction, une augmentation de la viscosité due à la conversion est observée généralement et une coloration en jaune du milieu réactionnel apparaît du fait de la libération de SG1 libre. En fin de réaction le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à température ambiante, toujours sous atmosphère inerte.

5.4.2 PURIFICATION DU POLYMÈRE

POLYMÉRISATION SANS MACROMONOMÈRE

Dans ce cas, aucun macromonomère n'est utilisé pour la polymérisation. C'est le cas des homopolymères de PS, précipités dans l'éthanol et le cas des copolymères à blocs POE-*b*-PS et PMAPEG-*b*-PS (dont le bloc de PS est synthétisé en dernier), précipités dans l'éther diéthylique. Le milieu réactionnel est directement précipité dans le non-solvant (environ 10 fois le volume du milieu réactionnel) sous agitation magnétique. Le précipité est récupéré après filtration sur fritté de porosité 4 puis séché sous rampe à vide à température ambiante. Si, après analyse, l'échantillon contient encore un peu de monomère, l'échantillon est dissous dans du DCM (environ 10 % massique) et la même procédure précipitation est renouvelée.

POLYMÉRISATION AVEC MACROMONOMÈRE

Dans ce cas, soit pour la synthèse des blocs conducteurs en PMAPEG, soit des copolymères à blocs PS-*b*-PMAPEG (dont le bloc de PS est synthétisé en premier), le non solvant sera l'éther diéthylique. En fin de réaction le milieu réactionnel est repris avec du non solvant (environ 10 fois le volume du milieu réactionnel) à température ambiante sous agitation magnétique. Après arrêt de

l'agitation, une "pâte" décanse au fond du bécher. Le surnageant, qui contient le macromonomère, est éliminé et la pâte est reprise par de l'éther diéthylique froid (même volume que la première fois). Il se forme alors un précipité blanc qui est filtré sur fritté et séché sous rampe à vide à température ambiante. Si, comme dans le cas des blocs conducteurs à base de MAPEG500, il n'est pas possible d'obtenir une poudre, la pâte est directement séchée sous rampe à vide à température ambiante. Si après analyse, l'échantillon contient encore un peu de macromonomères, les différentes étapes de purification sont renouvelées.

5.5 POLYMÉRISATION DU STYRÈNE

5.5.1 NMP DU STYRÈNE À PARTIR DU POE-SG1

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

La polymérisation du styrène à partir d'un POE-SG1 est conduite en solution dans l'éthylbenzène à 100°C (figure 5.6).

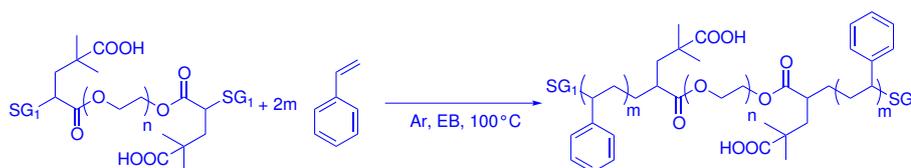


Figure 5.6 – Polymérisation du styrène par NMP à partir d'un POE-diSG1.

La polymérisation du styrène a été réalisée à partir de plusieurs POE-SG1 ou diSG1 de différentes masses molaires. Les conditions expérimentales sont adaptées à chaque cas (tableau 5.8) en fonction de la masse totale du copolymère visée $\overline{M}_{ntot\ visé}$.

En fin de réaction, le POE-*b*-PS est obtenu par précipitation dans l'éther diéthylique.

CALCUL

La conversion est calculée à partir des spectres RMN¹H des prélèvements du milieu réactionnel selon la relation 5.8.

$$X = \frac{I - 6 I_{styrène} - 5}{I - I_{styrène} - 5} \quad (5.8)$$

où I et $I_{styrène}$ sont les intégrations des pics entre 6,25 et 7,75 ppm correspondant aux protons aromatiques du monomère (avec, de plus, un des ses protons vinyliques), du polymère et du solvant et du pic à 5,25 ppm correspondant à un des trois protons vinyliques du monomère respectivement, lorsque

CHAPITRE 5. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tableau 5.8 – Conditions expérimentales de la polymérisation du styrène par NMP à partir de POE-SG1 dans l'éthylbenzène à 100°C pendant 4 heures sous atmosphère inerte, selon la masse molaire et la fonctionnalité du POE.

Expérience	POE	\overline{M}_{nPOE} en g.mol ⁻¹	$\overline{M}_{ntot\ visé}$ en g.mol ⁻¹	[POE] ^a en mol.L ⁻¹	[Styrène] ^a en mol.L ⁻¹
DG415	monoSG1	10000	20000	0,044	4,183
DG417			40000	0,022	6,274
DG401	diSG1	10000	20000	0,044	4,183
DG405			30000	0,029	5,577
DG406			40000	0,022	6,274
DG407			60000	0,015	6,971
DG455			70000	0,012	7,170
DG482	diSG1	20000	60000	0,015	5,577
DG400/DG483	diSG1	35000	70000	0,012	4,183
DG412/DG416			1000000	0,008	5,577

^a calculé par rapport au volume de solvant seul

l'intégration I_{ref} du pic à 2,65 ppm, correspondant aux -CH₂- du solvant est normé à 2 (**figure 5.7**).

Le degré de polymérisation DP_n et la masse molaire théorique en nombre \overline{M}_{nth} sont calculés par les relations 5.9 et 5.10.

$$DP_n = X \frac{n_{styrene0}}{n_{amorceur0}} \quad (5.9)$$

où $n_{styrene0}$ et $n_{amorceur0}$ sont les quantités de matière en début de réaction en styrène et en amorceur en mol.

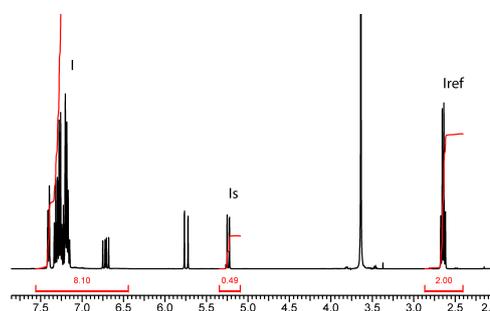


Figure 5.7 – Spectre RMN¹H de la polymérisation du styrène à partir d'un POE-SG1.

$$\overline{M}_{nth} = DP_n M_{styrène} \quad (5.10)$$

où $M_{styrène}$ est la masse molaire du styrène valant 104 g mol⁻¹.

Les conversions calculées à partir des prélèvements du milieu réactionnel permettent de suivre la cinétique de polymérisation mais la méthode de calcul utilise comme référence le solvant de la réaction ce qui peut induire une imprécision de calcul. En fin de réaction la proportion de POE et de PS dans l'échantillon est calculée à partir des données RMN¹H du produit purifié (**relation 5.11**).

$$\overline{M}_{nPS} = \frac{I_{PS} M_{styrene}}{5} \quad (5.11)$$

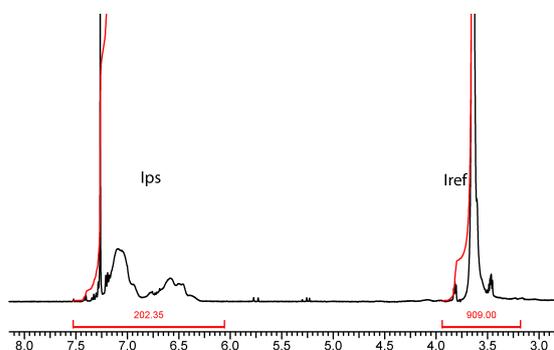


Figure 5.8 – Spectre RMN¹H d'un POE-*b*-PS.

où I_{PS} est l'intégration du pic entre 6,25 et 7,75 ppm correspondant aux protons aromatiques du polymère, lorsque l'intégration I_{ref} des pics entre 3,2 et 4,4 ppm, correspondant aux protons de la chaîne de POE, sont normés en fonction de leur masse molaire (figure 5.8).

RÉSULTATS

Les conversions X de la polymérisation après quatre heures de réaction sont données dans le tableau 5.9. Il y a une bonne adéquation entre les masses obtenues par les relations 5.8 et 5.11.

Tableau 5.9 – Résultats de la polymérisation du styrène par NMP à partir de POE-SG1 dans l'éthylbenzène à 100°C pendant 4 heures sous atmosphère inerte, selon la masse molaire et la fonctionnalité du POE.

Expérience	Polymère	\overline{M}_{nPOE} en g.mol ⁻¹	X^a	\overline{M}_{nPSth}^a en g.mol ⁻¹	I_{POE}^b	I_{PS}	\overline{M}_{nPS}^c en g.mol ⁻¹	
DG415	POE- <i>b</i> -PS	10000	0,23	2400	909	90	1900	
DG417			0,20	6300	909	305	6300	
DG401	PS- <i>b</i> -POE- <i>b</i> -PS	10000	0,29	3000	909	167	3500	
DG405			0,19	3800	909	217	4500	
DG406			0,31	9400	909	480	10000	
DG407			0,19	9700	909	501	10400	
DG455			0,06	3800	909	280	5800	
DG482			20000	0,10	4000	1818	230	4800
DG400/DG483			35000	0,31	11000	3181	522	10800
DG412/DG416			0,16	11400	3181	463	9700	

^a calculé par la relation (5.8). ^b normé en fonction de la masse molaire \overline{M}_n donnée. ^c calculé par la relation (5.11).

5.5.2 NMP DU STYRÈNE À PARTIR DE LA MAMASG1

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

La polymérisation du styrène par NMP à partir de la MAMASG1 est réalisée en masse à 120°C en utilisant une rampe de température de la température ambiante à la températures de consigne sous atmosphère inerte (**figure 5.9**).

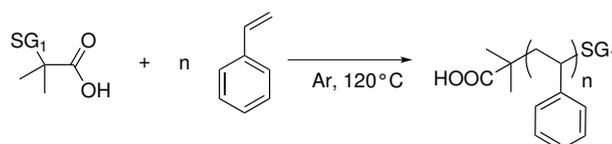


Figure 5.9 – Polymérisation du styrène par NMP à partir de la MAMASG1.

Les conditions expérimentales sont adaptées à la masse molaire visée $\overline{M}_{n\text{visé}}$ (**tableau 5.10**).

Tableau 5.10 – Conditions expérimentales de la polymérisation du styrène par NMP à partir de la MAMASG1 en masse à 120°C pendant 2 heures sous atmosphère inerte.

Expérience	$\overline{M}_{n\text{visé}}$ en g.mol ⁻¹	m MAMASG1 ^a en g	m styrène ^a en g
DG345/DG383	20000	0,191	9,809
DG231/DG303/DG324	40000	0,095	9,905
DG402	50000	0,076	9,924
DG311	60000	0,064	9,936
DG312/DG332	80000	0,048	9,952

^a calculée pour 10 g de PS.

En fin de réaction, le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à température ambiante et le PS-SG1 est obtenu par précipitation dans le méthanol.

CALCUL

La conversion X est calculée à partir des spectres RMN¹H des prélèvements du milieu réactionnel selon la **relation 5.12**.

$$X = \frac{l - 6}{l - 1} \quad (5.12)$$

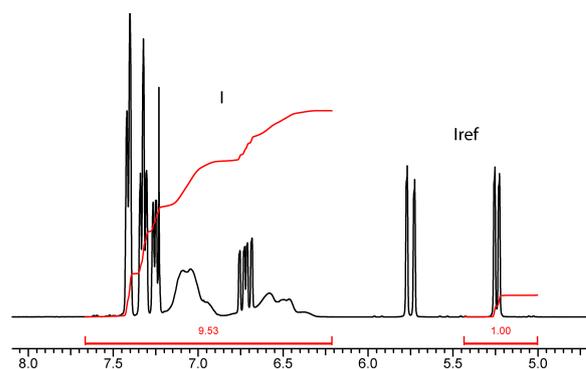


Figure 5.10 – Spectre RMN¹H de la polymérisation du styrène.

où I est l'intégration du pic entre 6,25 et 7,75 ppm correspondant aux protons aromatiques du monomère (avec, de plus, un des ses protons vinyliques) et du polymère lorsque l'intégration I_{ref} du pic à 5,25 ppm correspondant à un des trois protons vinyliques du monomère est normé à 1 (**figure 5.10**).

A partir de la conversion, la masse molaire moyenne en nombre théorique \overline{M}_{nth} est calculée. Cette masse peut être comparée à la masse molaire moyenne en nombre expérimentale \overline{M}_{nexp} obtenue par analyse CES THF avec une étalonnage PS.

RÉSULTATS

Les résultats après deux heures de polymérisation sont rassemblés dans le **tableau 5.11**.

Tableau 5.11 – Résultats de la polymérisation du styrène par NMP à partir de la MAMASG1 en masse à 120°C pendant 2 heures sous atmosphère inerte.

Expérience	$\overline{M}_{nvisé}$ en g.mol ⁻¹	X^a	\overline{M}_{nth}^a en g.mol ⁻¹	\overline{M}_{nexp}^b en g.mol ⁻¹	\mathcal{D}^b
DG345/DG383	20000	0,60	12200	12300	1,10
DG231/DG303/DG324	40000	0,50	19900	21500	1,10
DG402	50000	0,48	24000	24300	1,18
DG311	60000	0,46	28000	28900	1,17
DG312/DG332	80000	0,34	29000	29300	1,14

^a calculé à partir des données RMN¹H. ^b calculé à partir des données CES THF étalonnage PS.

5.5.3 NMP DU STYRÈNE À PARTIR DE LA DIAMINS

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les conditions expérimentales utilisées pour la polymérisation du styrène par NMP à partir de la DIAMINS sont identiques à celle utilisées en présence de MAMASG1 (**figure 5.11**).

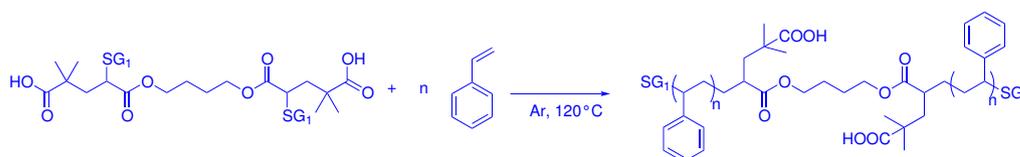


Figure 5.11 – Polymérisation du styrène par NMP à partir de la DIAMINS

Les conditions expérimentales sont adaptées à la masse molaire visée $\overline{M}_{nvisé}$ (**tableau 5.12**), le traitement du milieu réactionnel et la caractérisation des masses molaires par RMN¹H et CES THF

CHAPITRE 5. PARTIE EXPÉRIMENTALE

sont identiques au cas du PS-SG1 amorcé par la MAMASG1.

Tableau 5.12 – Conditions expérimentales de la polymérisation du styrène par NMP à partir de la DIAMINS en masse à 120°C pendant 2 heures sous atmosphère inerte.

Expérience	$\overline{M}_{nvisé}$ en g.mol ⁻¹	m MAMASG1 ^a en g	m styrène ^a en g
DG139/300	20000	0,480	9,520
DG124/131/198	30000	0,320	9,680
DG043/046/177/208/323	40000	0,240	9,760
DG265/403	50000	0,192	9,808

^a calculée pour 10 g de PS.

RÉSULTATS

Les résultats sont rassemblés dans le **tableau 5.13**.

Tableau 5.13 – Résultats de la polymérisation du styrène par NMP à partir de la DIAMINS en masse à 120°C pendant 2 heures sous atmosphère inerte.

Expérience	$\overline{M}_{nvisé}$ en g.mol ⁻¹	X ^a	\overline{M}_{nth}^a en g.mol ⁻¹	\overline{M}_{nexp}^b en g.mol ⁻¹	Đ ^b
DG139/300	20000	0,57	11400	15500	1,27
DG124/131/198	30000	0,63	18900	20000	1,38
DG043/046/177/208/323	40000	0,55	22000	26000	1,21
DG265/403	50000	0,60	30000	43400	1,29

^a calculé à partir des données RMN¹H. ^b calculé à partir des données CES THF étalonnage PS.

5.5.4 NMP DU STYRÈNE À PARTIR DE LA MONOAMINS ET DE LA DIPHENYLAMINS

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les polymérisations du styrène amorcées par la MONOAMINS et la DIPHENYLAMINS ont été conduites dans les mêmes conditions que précédemment (**tableau 5.14**).

RÉSULTATS

Les résultats sont rassemblés dans le **tableau 5.15**.

Tableau 5.14 – Conditions expérimentales de la polymérisation du styrène par NMP à partir de la MONOAMINS et la DIPHENYLAMINS en masse à 120°C pendant 2 heures sous atmosphère inerte.

Expérience	Alcoxyamine	$\overline{M}_{n\text{visé}}$ en g.mol ⁻¹	$m_{\text{alcoxyamine}}^a$ en g	$m_{\text{styrène}}^a$ en g
DG129	MONOAMINS	30000	0,170	9,830
DG130	DIPHENYLAMINS	30000	0,279	9,721

^a calculée pour 10 g de PS.

Tableau 5.15 – Résultats de la polymérisation du styrène par NMP à partir de la MONOAMINS et la DIPHENYLAMINS en masse à 120°C pendant 2 heures sous atmosphère inerte.

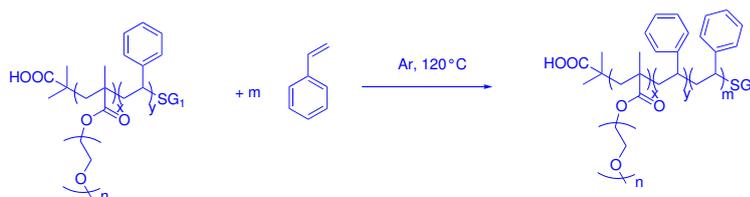
Expérience	$\overline{M}_{n\text{visé}}$ en g.mol ⁻¹	X ^a	\overline{M}_{nth}^a en g.mol ⁻¹	\overline{M}_{nexp}^b en g.mol ⁻¹	\overline{D}^b
DG129	30000	0,75	22600	23100	1,17
DG130	30000	0,78	23600	24200	1,13

^a calculé à partir des données RMN¹H. ^b calculé à partir des données CES THF étalonnage PS.

5.5.5 NMP DU STYRÈNE À PARTIR DU BC-SG1

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

La première étape de la synthèse des copolymères à blocs BC-*b*-PS et PS-*b*-BC-*b*-PS consiste en la synthèse des blocs conducteurs dans l'éthylbenzène. Ensuite la polymérisation du styrène à partir de cette macroalcoxyamine est menée en masse à 120°C (**figure 5.12**). Les conditions expérimentales sont données dans le **tableau 5.16**.

**Figure 5.12** – Polymérisation du styrène par NMP à partir d'un P(MAPEG-*alt*-S)-SG1.

En fin de réaction, le milieu réactionnel est précipité dans l'éther diéthylique pour former un solide blanc qui est filtré et séché sous vide à température ambiante. Avec ce traitement, le styrène résiduel est facilement éliminé. Par contre les P(MAPEG-*alt*-S) n'ayant pas amorcé la polymérisation ne sont pas éliminés de l'échantillon. La conversion en styrène est calculée comme dans le cas de l'homopolymérisation du styrène à partir de la MAMASG1. En effet l'erreur de calcul engendré par la présence de styrène dans le bloc conducteur est largement négligeable (inférieure à 2%).

CHAPITRE 5. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tableau 5.16 – Conditions expérimentales de la polymérisation du styrène par NMP à partir d'un P(MAPEG-alt-S)-SG1 en masse à 120°C pendant 2 heures sous atmosphère inerte.

Expérience	$\overline{M}_{nP(MAPEG-alt-S)-SG1}$ en g.mol ⁻¹	$\overline{M}_{ntot\ visé}$ en g.mol ⁻¹	F_{MAPEG}	$m_{P(MAPEG-alt-S)-SG1}^a$ en g	m_s^a en g
DG384 ^b	52000	104000	0,76	5,000	5,000
DG391/393 ^c	80000	170000	0,75	4,721	5,279
DG399 ^c	80000	260000	0,75	3,090	6,910

^a calculé pour une masse visée de 10 g de copolymère à blocs. ^bSG1. ^cdiSG1

RÉSULTATS

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.17.

Tableau 5.17 – Résultats de la polymérisation du styrène par NMP à partir d'un P(MAPEG-alt-S)-SG1 en masse à 120°C pendant 2 heures sous atmosphère inerte.

Expérience	$\overline{M}_{nP(MAPEG-alt-S)-SG1}$ en g.mol ⁻¹	χ^a	\overline{M}_{nPS}^a en g.mol ⁻¹	\overline{M}_{ntot}^b en g.mol ⁻¹	\mathcal{D}^b	% Bloc PMAPEG/PS ^b
DG384	52000	0,48	25600	74000	1,68	68/32
DG391/393	80000	0,33	32100	85800	1,30	72/28
DG399	80000	0,24	44000	78500	1,48	65/35

^a calculé à partir des données RMN¹H. ^b calculé à partir des données CES THF.

5.6 POLYMERISATION DU MAPEG

5.6.1 NMP DU MAPEG AVEC L'ACRYLATE DE BUTYLE

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Typiquement, la copolymérisation est conduite dans l'éthylbenzène à 115°C sous atmosphère inerte (figure 5.13). Différentes conditions expérimentales ont été étudiées de manière à faire varier la taille du greffon de POE, la fraction de macromonomère et la masse totale visée du bloc de conduction (tableau 5.18).

Tableau 5.18 – Conditions expérimentales de la copolymérisation du MAPEG et de l'acrylate de n-butyle par NMP à partir de la DIAMINS dans l'éthylbenzène à 115°C pendant 5 heures sous atmosphère inerte, selon la masse molaire du MAPEG, de la $\overline{M}_{n\text{tot visé}}$ et de la f_{MAPEG} .

MAPEG	Expérience	$\overline{M}_{n\text{tot visé}}$	f_{MAPEG} en g.mol ⁻¹	[DIAMINS] ^a en mol.L ⁻¹	[MAPEG] ^a en mol.L ⁻¹	[BA] ^a en mol.L ⁻¹
MAPEG500	DG063/095/108	20000	0,25	0,058	1,175	3,524
	DG098		0,40	0,058	1,479	2,218
	DG062/110/113		0,50	0,058	1,619	1,619
	DG097		0,60	0,058	1,727	1,151
	DG059/061/092/093/ 109/112		0,75	0,058	1,852	0,617
	DG096/099		0,80	0,058	1,886	0,471
	DG094	25000	0,50	0,058	0,537	0,179
	DG076/089	50000	0,25	0,023	1,210	3,631
	DG018/019/024/026/ 028/053/074/075		0,50	0,023	1,637	1,637
	DG020/022/052/068		0,75	0,023	1,908	0,636
	DG125/149/156		0,80	0,023	2,199	0,550
	DG070	80000	0,25	0,014	1,219	3,657
	DG065		0,50	0,014	1,680	1,680
DG064	0,75		0,014	1,922	0,641	
DG154	100000	0,80	0,013	2,220	0,555	
MAPEG1000	DG107	20000	0,20	0,058	0,740	2,219
	DG067/106		0,25	0,058	0,740	2,219
	DG066/102/116/117		0,50	0,058	0,894	0,894
	DG058/101/115		0,75	0,058	0,961	0,320
	DG105	25000	0,40	0,046	0,858	1,287
	DG104		0,60	0,046	0,935	0,624
	DG103	30000	0,80	0,038	0,986	0,246
	DG079	50000	0,25	0,023	0,762	2,286
	DG025/029/055/078		0,50	0,023	0,921	0,921
	DG151/152		0,70	0,023	1,108	0,475
	DG077		0,75	0,023	0,990	0,330
	DG073	80000	0,25	0,014	0,767	2,302
	DG069		0,75	0,014	0,997	0,333
DG153	100000	0,70	0,011	0,989	0,424	
DG334/347	120000	0,70	0,010	0,990	0,424	

^a calculé par rapport au volume de solvant seul.

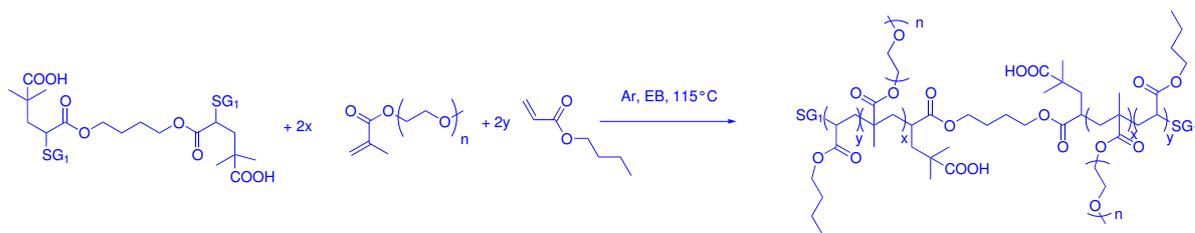


Figure 5.13 – Copolymérisation par NMP du MAPEG avec l'acrylate de *n*-butyle à partir de la DIAMINS

CALCUL

Les conversions en acrylate X_B et en MAPEG X_M sont calculées à partir des spectres RMN¹H effectués sur les prélèvements du milieu réactionnel selon la **relation 5.13**.

$$X_A = \frac{I_{A,0} - I_{A,t}}{I_{A,0}} \quad \text{et} \quad X_M = \frac{I_{M,0} - I_{M,t}}{I_{M,0}} \quad (5.13)$$

où $I_{A,0}$ et $I_{A,t}$ sont les intégrations d'un proton vinylique de l'acrylate de butyle à 5,80 ppm et $I_{M,0}$ et $I_{M,t}$ les intégrations d'un proton vinylique du MAPEG à 5,60 ppm en début et en fin de réaction respectivement lorsque l'intégration I_{ref} des signaux compris entre 3,30 et 4,30 ppm, correspondant aux protons des unités OE et du méthyle terminal des greffons, ainsi que les protons en alpha de la fonction acrylate de l'acrylate de *n*-butyle sous forme monomérique ou polymérique, sont arbitrairement normés à 1000 (**figure 5.14**).

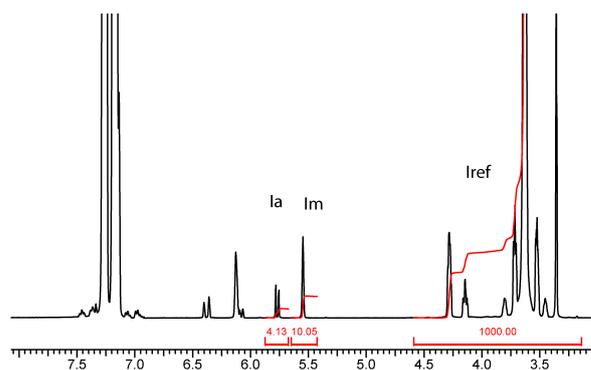


Figure 5.14 – Spectre RMN¹H de la copolymérisation du MAPEG et du BA.

La conversion globale est donnée alors par la **relation 5.14**.

$$X = X_A f_{A0} + X_M f_{M0} \quad (5.14)$$

où f_{A0} et f_{M0} sont les fractions molaires initiales en BA et en MAPEG

Les degrés de polymérisation DP_{nA} et DP_{nB} sont déduits de la **relation 5.15**.

$$DP_{nA} = X_A \frac{n_{A0}}{n_{I0}} \quad \text{et} \quad DP_{nM} = X_M \frac{n_{M0}}{n_{I0}} \quad (5.15)$$

n_{A0} , n_{M0} et n_{I0} sont les quantités molaires initiales de BA, de MAPEG et d'amorceur.

Les fractions molaires en BA et M, f_{BA} et f_M dans le mélange de monomères sont données par la **relation 5.16**.

$$f_A = \frac{(1 - X_A)n_{A0}}{(1 - X_A)n_{A0} + (1 - X_M)n_{M0}} \quad \text{et} \quad f_M = \frac{(1 - X_M)n_{M0}}{(1 - X_A)n_{A0} + (1 - X_M)n_{M0}} \quad (5.16)$$

Les fractions molaires en BA et M, F_{BA} et F_M dans le polymère sont estimées par la **relation 5.17**.

$$F_A = \frac{X_A n_{A0}}{X_A n_{A0} + X_M n_{M0}} \quad \text{et} \quad F_M = \frac{X_M n_{M0}}{X_A n_{A0} + X_M n_{M0}} \quad (5.17)$$

Les fractions massiques en BA et M, F_{wBA} et F_{wM} dans le polymère sont calculées par la **relation 5.18**.

$$F_{wA} = \frac{M_A f_A}{M_A f_A + M_M f_M} \quad \text{et} \quad F_{wM} = \frac{M_M f_M}{M_A f_A + M_M f_M} \quad (5.18)$$

où M_A est la masse molaire du BA en g mol^{-1} et M_M est la masse molaire du MAPEG en g mol^{-1} .

Enfin, la masse molaire théorique en nombre \overline{M}_{nth} est donnée par la **relation 5.19**.

$$\overline{M}_{nth} = DP_{nA}M_A + DP_{nM}M_M \quad (5.19)$$

RÉSULTATS

Les principaux résultats des différentes copolymérisations sont rassemblés dans le **tableau 5.19**.

5.6.2 NMP DU MAPEG AVEC LE STYRÈNE

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Comme précédemment, les conditions expérimentales sont adaptées pour l'étude des trois paramètres : taille du POE, taille du BC et fraction molaire de MAPEG (**tableau 5.20**) pour la copolymérisation du MAPEG et du S (**figure 5.15**).

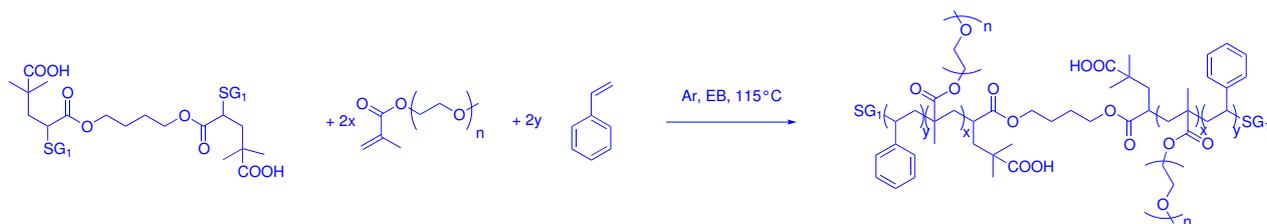


Figure 5.15 – Copolymérisation par NMP du MAPEG avec le styrène à partir de la DIAMINS.

CHAPITRE 5. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tableau 5.19 – Résultats de la copolymérisation du MAPEG et de l'acrylate de n-butyle par NMP à partir de la DIAMINS dans l'éthylbenzène à 115°C pendant 5 heures sous atmosphère inerte, selon la masse molaire du MAPEG, de la $\bar{M}_{ntot\ visé}$ et de la f_{MAPEG} .

MAPEG	Expérience	$\bar{M}_{ntot\ visé}$	f_{MAPEG} en g.mol ⁻¹	χ^a	\bar{M}_n^a en g.mol ⁻¹	F_M^a
MAPEG500	DG063/095/108	20000	0,25	0,73	14500	0,36
	DG098		0,40	0,96	19200	0,48
	DG062/110/113		0,50	0,77	15400	0,59
	DG097		0,60	0,97	19800	0,66
	DG059/061/092/093/ 109/112		0,75	0,97	19800	0,78
	DG096/099		0,80	0,98	19900	0,83
	DG094	25000	0,50	0,80	20000	0,64
	DG076/089	50000	0,25	0,64	32100	0,36
	DG018/019/024/026/ 028/053/074/075		0,50	0,77	38300	0,60
	DG020/022/052/068		0,75	0,88	44200	0,79
	DG125/149/156		0,80	0,94	47200	0,82
	DG070	80000	0,25	0,53	42100	0,41
	DG065		0,50	0,48	38600	0,60
DG064	0,75		0,69	55100	0,77	
DG154	100000	0,80	0,82	81600	0,81	
MAPEG1000	DG107	20000	0,20	0,99	20000	0,23
	DG067/106		0,25	0,96	19100	0,26
	DG066/102/116/117		0,50	0,98	19600	0,52
	DG058/101/115		0,75	0,99	19900	0,69
	DG105	25000	0,40	0,86	21400	0,42
	DG104		0,60	0,91	22700	0,60
	DG103	30000	0,80	0,96	28800	0,79
	DG079	50000	0,25	0,88	43800	0,29
	DG025/029/055/078		0,50	0,94	46800	0,53
	DG151/152		0,70	0,86	42800	0,66
	DG077		0,75	0,75	37300	0,79
	DG073	80000	0,25	0,53	42300	0,41
	DG069		0,75	0,80	63900	0,84
DG153	100000	0,70	0,72 ^b	72400 ^b	0,66 ^b	
DG334/347	120000	0,70	0,63 ^b	75800 ^b	0,71 ^b	

^a calculé à partir des données RMN¹H. ^b après 2 heures de réaction.

Tableau 5.20 – Conditions expérimentales de la copolymérisation du MAPEG et du styrène par NMP à partir de la DIAMINS dans l'éthylbenzène à 115°C pendant 5 heures sous atmosphère inerte, selon la masse molaire du MAPEG, de la $\overline{M}_{ntot\ visé}$ et de la f_{MAPEG} .

MAPEG	Expérience	$\overline{M}_{ntot\ visé}$ en g.mol ⁻¹	f_{MAPEG}	[DIAMINS] ^a en mol.L ⁻¹	[MAPEG] ^a en mol.L ⁻¹	[S] ^a en mol.L ⁻¹
MAPEG500	DG192	30000	0,70	0,043	2,124	0,910
	DG170	50000	0,10	0,026	0,861	7,752
	DG169		0,30	0,026	1,616	3,767
	DG165		0,50	0,026	1,957	1,957
	DG126/168		0,75	0,026	2,189	0,730
	DG167		0,90	0,026	2,279	0,253
	DG193	100000	0,70	0,013	2,174	0,932
MAPEG1000	DG189	30000	0,70	0,043	1,103	0,473
	DG171	50000	0,10	0,026	0,628	5,627
	DG177		0,30	0,026	0,953	2,224
	DG172		0,50	0,026	1,063	1,063
	DG207		0,70	0,026	1,128	0,483
	DG173		0,75	0,026	1,128	0,377
	DG174		0,90	0,026	1,151	0,128
	DG279 ^b	80000	0,85	0,007	0,516	0,091
	DG190	100000	0,70	0,013	1,129	0,484
	DG328	120000	0,80	0,004	0,511	0,128
	DG378 ^b	110000	0,80	0,007	0,699	0,175
	DG381			0,007	0,695	0,174
	DG387/404	120000	0,80	0,006	0,695	0,174
	DG392 ^b	135000	0,80	0,006	0,699	0,175

^a calculé par rapport au volume de solvant seul. ^b alcoxyamine Blocbuilder.

CALCUL

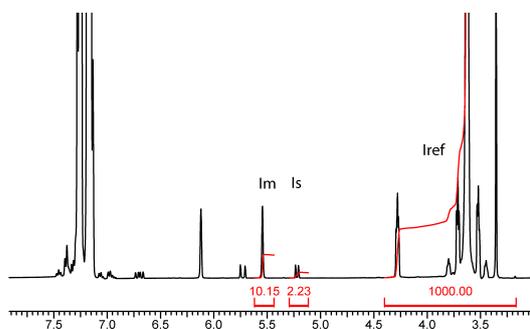


Figure 5.16 – Spectre RMN¹H d'un P(MAPEG-stat-S).

Les calculs des conversions, des masses molaires et des fractions molaires ou massiques sont calqués sur ceux de la copolymérisation du MAPEG et du BA en remplaçant les valeurs du comonomère BA par celles du comonomère S. La seule différence réside dans le calcul de la conversion en

styrène à partir des données de RMN¹H. Pour ce copolymère, X_S est calculé par la **relation 5.20** :

$$X_S = \frac{I_{S,0} - I_{S,t}}{I_{S,0}} \quad (5.20)$$

où $I_{S,0}$ et $I_{S,t}$ sont les intégrations d'un proton vinylique du styrène à 5,20 ppm et $I_{M,0}$ et $I_{M,t}$ l'intégration d'un proton vinylique du MAPEG à 5,60 ppm en début et en fin de réaction respectivement lorsque l'intégration I_{ref} des signaux compris entre 3,30 et 4,30 ppm, correspondant aux protons des unités OE et du méthyle terminal des greffons sont arbitrairement normés à 1000 (**figure 5.16**).

RÉSULTATS

Les principaux résultats de la copolymérisation sont rapportés dans le **tableau 5.21**.

5.6.3 NMP DU MAPEG ET DU STYRÈNE À PARTIR D'UN PS-SG1

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Le premier bloc synthétisé est un PS-SG1 ou PS-diSG1 selon que l'amorceur choisi est la MA-MASG1 ou la DIAMINS. Après précipitation dans l'éthanol, le polymère est obtenu sous forme d'une poudre. Le monomère styrène est ainsi complètement éliminé et, dans les conditions expérimentales choisies, le taux de chaînes vivantes est de l'ordre de 80-85%. La synthèse du copolymère PS-*b*-P(MAPEG-*a/t*-S) est réalisée par copolymérisation du MAPEG avec le styrène à partir d'un PS-SG1 par NMP (**figure 5.17**) en solution dans l'éthylbenzène à 115°C. Le MAPEG1000 a été utilisé avec une fraction f_{MAPEG} de 0,80 (**tableau 5.22**).

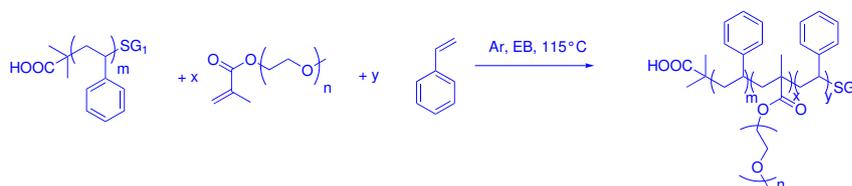


Figure 5.17 – Copolymérisation du MAPEG et du styrène par NMP à partir d'un PS-SG1.

En fin de réaction, le PS "mort" n'ayant pas amorcé la polymérisation et une grande partie du macromonomère MAPEG résiduel sont éliminés par précipitation dans l'éther diéthylique à température ambiante. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche qui est séchée sous rampe à vide à température ambiante.

Tableau 5.21 – Résultats de la copolymérisation du MAPEG et du styrène par NMP à partir de la DIAMINS dans l'éthylbenzène à 115°C pendant 5 heures sous atmosphère inerte, selon la masse molaire du MAPEG, de la $\overline{M}_{n\text{tot visé}}$ et de la f_{MAPEG} .

MAPEG	Expérience	$\overline{M}_{n\text{tot visé}}$ en g.mol ⁻¹	f_{MAPEG}	X^a	\overline{M}_n^a en g.mol ⁻¹	F_{MAPEG}^a
MAPEG500	DG192	30000	0,70	0,84	26400	0,76
	DG170	50000	0,10	0,68	39000	0,28
	DG169		0,30	0,77	40200	0,36
	DG165		0,50	0,93	45800	0,54
	DG126/168		0,75	0,84	41400	0,77
	DG167		0,90	0,84	41800	0,90
	DG193	100000	0,70	0,75	75000	0,70
MAPEG1000	DG189	30000	0,70	0,91	26900	0,67
	DG171	50000	0,10	0,67	38900	0,13
	DG177		0,30	0,88	46700	0,32
	DG172		0,50	0,96	47300	0,48
	DG207		0,70	0,90	43300	0,67
	DG173		0,75	0,92	44600	0,68
	DG174		0,90	0,77	39100	0,90
	DG279 ^b	80000	0,85	0,52	35300	0,71
	DG190	100000	0,70	0,87	80500	0,65
	DG328	120000	0,80	0,66	71900	0,70
	DG378 ^b	110000	0,80	0,50	52100	0,76
	DG381			0,80	83900	0,75
	DG387/404	120000	0,80	0,72	80500	0,74
	DG392 ^b	135000	0,80	0,58	76300	0,78

^a calculé à partir des données RMN¹H. ^b alcoxyamine Blocbuilder.

CALCUL

Les calculs des conversions et des fractions en monomères sont obtenus de la même façon que ceux de la synthèse d'un P(MAPEG-*alt*-S). La masse théorique du bloc conducteur est calculée par RMN.

Il est possible de calculer le pourcentage massique d'unités OE sur la masse totale de copolymère (en excluant le comonomère et la chaîne principale du bloc conducteur). Cette valeur est importante car elle correspond au pourcentage massique de phase réellement conductrice de l'échantillon et elle sert de paramètre de comparaison entre les différents copolymères. Ce pourcentage τ_{OE} est donnée

CHAPITRE 5. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tableau 5.22 – Conditions expérimentales de la copolymérisation du MAPEG1000 et d'un comonomère par NMP à partir de PS-SG1 dans l'éthylbenzène à 115°C pendant 7 heures sous atmosphère inerte.

Expérience	$\overline{M}_{nPS-SG1}$ en g.mol ⁻¹	$\overline{M}_{ntot\ visé}$ en g.mol ⁻¹	f_{MAPEG}	[PS-SG1] ^a en mol.L ⁻¹	[MAPEG1000] ^a en mol.L ⁻¹	[S] ^a en mol.L ⁻¹
DG316 ^b	13000	39000	0,80	0,034	0,773	0,193
DG314 ^b	21000	64000	0,80	0,020	0,773	0,193
DG329 ^b	22000	88000	0,80	0,014	0,864	0,217
DG413 ^b	25000	100000	0,80	0,013	0,864	0,217
DG318 ^b	29000	87000	0,80	0,015	0,773	0,193
DG319 ^b	35000	105000	0,80	0,012	0,773	0,193
DG322 ^c	20000	60000	0,80	0,022	0,773	0,193
DG330 ^c	23000	92000	0,80	0,014	0,869	0,217

^a calculé par rapport au volume de solvant seul. ^b PS-SG1. ^c PS-diSG1.

par la relation 5.21 suivante :

$$TOE = \frac{M_{OE\ MAPEG}}{M_{MAPEG} + M_S \frac{I}{5}} \quad (5.21)$$

où $M_{OE\ MAPEG}$ est la masse molaire du POE du macromonomère (1000 g.mol⁻¹ dans le cas du MAPEG 1000), M_{MAPEG} est la masse molaire du MAPEG (1100 g.mol⁻¹) dans le cas du MAPEG 1000), M_S la masse molaire du styrène et I l'intégration du massif compris entre 6,2 et 7,3 ppm correspondant aux protons vinyliques du PS lorsque l'intégration du massif compris entre 3,2 et 4,5 ppm correspondant aux protons du greffon de POE sont normés en fonction du nombre d'unités OE du greffon (figure 5.18).

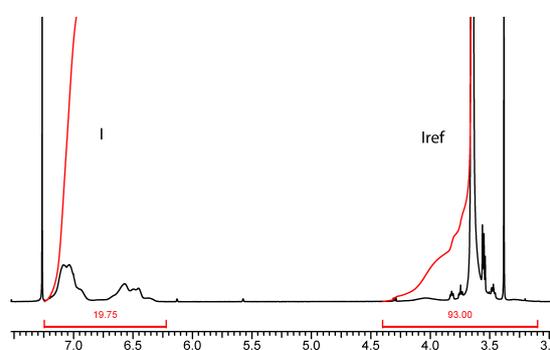


Figure 5.18 – Spectre RMN¹H d'un copolymère PS-b-P(MAPEG-alt-S).

RÉSULTATS

Les résultats sont rassemblés dans le **tableau 5.23**.

5.7. ETUDE THÉORIQUE DU CARACTÈRE VIVANT DE LA NMP DU MAPEG ET DU STYRÈNE

Tableau 5.23 – Résultats de la copolymérisation du MAPEG1000 et d'un comonomère par NMP à partir de PS-SG1 dans l'éthylbenzène à 115°C pendant 7 heures sous atmosphère inerte.

Expérience	$\overline{M}_{nPS-SG1}$ en g.mol ⁻¹	$\overline{M}_{ntot\ visé}$ en g.mol ⁻¹	χ^a	\overline{M}_n^a en g.mol ⁻¹	$F_{MAPEG}^{a,f}$	% Bloc PS/PMAPEG
DG316 ^b	13000	39000	0,85	33700	0,77	38/62
DG314 ^b	21000	64000	0,63	48100	0,77	44/56
DG329 ^b	22000	88000	0,86	77600	0,77	28/72
DG413 ^b	25000	100000	0,71	75600	0,74	33/67
DG318 ^b	29000	87000	0,58	64800	0,77	45/55
DG319 ^b	35000	105000	0,78	77600	0,78	45/55
DG322 ^c	23000	92000	0,92	57300	0,79	35/65
DG330 ^c	23000	92000	0,89	78900	0,76	29/71

^a calculé à partir des données RMN¹H. ^b PS-SG1. ^c PS-diSG1

5.7 ETUDE THÉORIQUE DU CARACTÈRE VIVANT DE LA NMP DU MAPEG ET DU STYRÈNE

L'objectif est de déterminer l'évolution du taux de chaînes vivantes en fonction de la conversion globale en monomères pour la copolymérisation du MAPEG et du styrène. L'utilisation du logiciel PREDICI permet d'atteindre cet objectif en modélisant cette copolymérisation en différentes étapes élémentaires (**figure 5.19**) comme dans le cas de la copolymérisation du MAM et du styrène à 90°C²⁰⁰. Dans ce modèle penultième, R[•] est le radical 2-(hydroxycarbonyl)prop-2-yle, N[•] le nitroxyde SG1, RN le Blocbuilder, Mⁱ et M^{•i} un monomère et son radical, Pⁱ et P^{•i} un polymère et son macroradical.

Les coefficients de vitesse des différentes réactions du modèle cinétique sont rapportés dans le **tableau 5.24** et sont obtenus soit directement dans la littérature en ce qui concerne des réactions largement étudiées ou soit par estimation de la valeur en fonction des modèles théoriques qui peuvent exister.

– Initiation

La **réaction 5.22** est la dissociation homolytique de la MAMASG1 en nitroxyde et en un radical 2-(hydroxycarbonyl)prop-2-yle. Cette réaction a été largement étudiée¹⁵¹ et l'expression

[200] J. Nicolas, L. Mueller, C. Dire, K. Matyjaszewski, and B. Charleux. Comprehensive modeling study of nitroxide-mediated controlled/living radical copolymerization of methyl methacrylate with a small amount of styrene. *Macromolecules*, 42, 4470–4478, 2009.

[151] D. Bertin, D. Gimes, S. Marque, and P. Tordo. Polar, steric, and stabilization effects in alkoxyamines C-ON bond homolysis, A multiparameter analysis. *Macromolecules*, 38, 2638–2650, 2005.

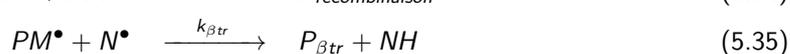
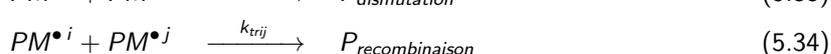
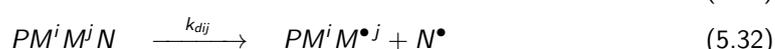
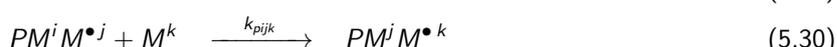
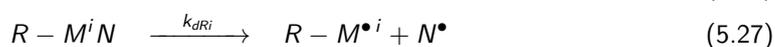


Figure 5.19 – Réactions élémentaires proposées dans le modèle cinétique de la copolymérisation du MAPEG avec le styrène.

d'Arrhénius du coefficient de vitesse a une énergie d'activation d'environ $110,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La **réaction 5.23** est la réaction de recombinaison du nitroxyde avec le radical alkyle. Comme la réaction précédente, les valeurs des coefficients sont bien connues²¹³. Lors de la mise en place de l'effet radical persistant, les radicaux alkyles peuvent se recombinaison entre eux dans une **réaction de terminaison 5.24**²¹⁴. Les **réactions 5.25** sont les réactions d'additions du radical 2-(hydroxycarbonyl)prop-2-yle sur l'un ou l'autre monomère. Cette réaction est différente des réactions de propagation. Les coefficients ont été estimés à partir des études de Fischer^{215,224}. Les valeurs des coefficients de vitesse de recombinaison des radicaux adduits précédents avec

[213] F. Chauvin, P.-E. Dufils, D. Gigmes, Y. Guillaneuf, S. Marque, P. Tordo, and D. Bertin. Nitroxide-mediated polymerization, The pivotal role of the kd value of the initiating alkoxyamine and the importance of the experimental conditions. *Macromolecules*, 39, 5238–5250, 2006.

[214] J. Sobek, R. Martschke, and H. Fischer. Entropy control of the cross-reaction between carbon-centered and nitroxide radicals. *Journal of American Chemical Society*, 123(2849), 2857 2001.

[215] H. Fischer and L. Radom. Factors controlling the addition of carbon-centered radicals to alkenes an experimental and theoretical perspective. *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 1340–1371, 2001.

[224] H. Fischer and H. Paul. Rate constants for some prototype radical reactions in liquids by kinetic electron spin resonance. *Accounts of chemical research*, 20, 200–206, 1987.

5.7. ETUDE THÉORIQUE DU CARACTÈRE VIVANT DE LA NMP DU MAPEG ET DU STYRÈNE

Tableau 5.24 – Différentes valeurs des coefficients de vitesse des réactions élémentaires du modèle de cinétique de copolymérisation du MAPEG et du styrène à 80°C.

Réaction	Coefficients	Valeur
5.22 ¹⁵¹	k_{d0}	$3,4 \cdot 10^{-2}$
5.23 ²¹³	k_{c0}	$5,0 \cdot 10^6$
5.24 ²¹⁴	k_{t0}	$2,0 \cdot 10^9$
5.25 ²¹⁵	k_{p0M}/k_{p0S}	$1,9 \cdot 10^4/2,6 \cdot 10^4$
5.26 ²¹⁴	k_{cRM}/k_{cRS}	$1,1 \cdot 10^6/4,6 \cdot 10^6$
5.27 ^{216, 217}	k_{dRM}/k_{dRS}	$1,2/3,4 \cdot 10^{-3}$
5.28 ²¹⁴	$k_{tMM}/k_{tMS}/k_{tSS}$	$2,0 \cdot 10^9$
5.29 ^{172, 176}	$k_{pRMM}/k_{pRMS}/k_{pRSM}/k_{pRSS}$	$1,6 \cdot 10^3/3,3 \cdot 10^3/6,6 \cdot 10^2/3,2 \cdot 10^2$
5.30 ^{172, 176}	$k_{pMMM}/k_{pSSS}/k_{pMMS}/k_{pMSM}$ $k_{pMSS}/k_{pSMM}/k_{pSMS}/k_{pSSM}$	$1,6 \cdot 10^3/9,0 \cdot 10^2/3,3 \cdot 10^3/6,6 \cdot 10^2$ $3,2 \cdot 10^2/9,9 \cdot 10^2/2,0 \cdot 10^3/1,8 \cdot 10^3$
5.31 ^{216, 218}	k_{CM}/k_{CS}	$1,4 \cdot 10^4/4,5 \cdot 10^5$
5.32 ^{216, 217, 219, 220}	$k_{dMM}/k_{dMS}/k_{dSM}/k_{dSS}$	$1,2/3,4 \cdot 10^{-3}/6,9 \cdot 10^{-2}/2,5 \cdot 10^{-4}$
5.33 ^{221, 222}	$k_{tdMM}/k_{tdMS}/k_{tdSS}$	$2,8 \cdot 10^7/1,8 \cdot 10^7/1,9 \cdot 10^6$
5.34 ^{221, 222}	$k_{trMM}/k_{trMS}/k_{rSS}$	$6,5 \cdot 10^6/1,8 \cdot 10^7/3,3 \cdot 10^7$
5.35 ²²³	$k_{\beta tr}$	$1,7 \cdot 10^3$

le nitroxyde SG1 dans les **réactions 5.26** ont été estimées à partir des travaux de Sobek²¹⁴ sur les radicaux méthoxycarbonyl-2-propyle et 1-phenylethyle. Les réactions de dissociation des alcoxyamines précédentes lors de la **réaction 5.27** ont été mises en analogie avec celle du PMMA-SG1 de Guillauneuf²¹⁶ et du MMA-S-SG1 de Bertin²¹⁷. La **réaction 5.28** de la phase d'initiation est celle de terminaison entre deux radicaux monomériques. Tous les coefficients de vitesse de ces réactions sont égaux.²¹⁴

– Propagation

La première équation de propagation est la **réaction 5.29** qui est l'addition du radical monomérique primaire sur un ou l'autre des monomères. En négligeant les effets dûs au poids moléculaire, les coefficients de vitesse de ces réactions peuvent être assimilés à celles de propagation de la

[216] Y. Guillauneuf, D. Gimes, S. Marque, P. Tordo, and Berti. Nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate using an sg1-based alkoxyamine, How the penultimate effect could lead to uncontrolled and unliving polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207, 1278–1288, 2006.

[217] D. Bertin, P.-E. Dufils, I. Durand, D. Gimes, B. Giovanetti, Y. Guillauneuf, S. Marque, T.N.T. Phan, and P. Tordo. Effect of the penultimate unit on the c–on bond homolysis in sg1-based alkoxyamines. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209, 220–224, 2008.

réaction 5.30 avec un macroradical portant un méthacrylate en unité penultième^{172,176}. Il existe huit **réactions 5.30** de propagation dans le modèle penultième. Les coefficients des homopolymérisations ont été déterminés par Beuermann.¹⁷² Les autres sont déduits à partir de ceux-ci par les relations données dans la **figure 5.20** en pondérant par les valeurs des rapports de réactivités des monomères et des radicaux²⁰⁰.

$$k_{pSMM} = s_{MS}k_{pMMM} \quad \text{et} \quad k_{pMSS} = s_{SM}k_{pSSS} \quad (5.36)$$

$$k_{pMMS} = \frac{k_{pMMM}}{r_{MS}} \quad \text{et} \quad k_{pSMS} = \frac{k_{pSMM}}{r_{MS}} \quad (5.37)$$

$$k_{pMSM} = \frac{k_{pMSS}}{r_{SM}} \quad \text{et} \quad k_{pSSM} = \frac{k_{pSSS}}{r_{SM}} \quad (5.38)$$

Figure 5.20 – Constantes de vitesse des réactions de propagation où r_{MS} et r_{SM} les rapports de réactivité des deux monomères, s_{MS} et s_{SM} les rapports de réactivité des deux radicaux..

Guillaneuf^{216,218} a étudié la **réaction 5.31** de recombinaison des macroradicaux en croissance avec le nitroxyde SG1. Cette réaction est basée sur un modèle terminal. En revanche, pour la **réaction 5.32** de dissociation des macroalcoxyamines, les coefficients ont été évalués par Nicolas et Beaudoin^{219,220} dans un modèle penultième.

– Terminaison

Pour les réactions de terminaison, le modèle terminal est choisi en négligeant l'effet de la masse molaire. La valeur du coefficient global des réactions de terminaison est donnée à $3,5 \cdot 10^7$

[172] S. Beuerman and M. Buback. Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments. *Progress in Polymer Science*, 27, 191–254, 2002.

[176] M.L. Coote, L.P.M. Johnston, and T.P. Davis. Copolymerization propagation kinetics of styrene and methyl methacrylate-revisited. 2. kinetic analysis. *Macromolecules*, 30, 8191–8204, 1997.

[200] J. Nicolas, L. Mueller, C. Dire, K. Matyjaszewski, and B. Charleux. Comprehensive modeling study of nitroxide-mediated controlled/living radical copolymerization of methyl methacrylate with a small amount of styrene. *Macromolecules*, 42, 4470–4478, 2009.

[218] Y. Guillaneuf, D. Bertin, P. Castignolles, and B. Charleux. New experimental procedure to determine the recombination rate constants between nitroxides and macroradicals. *Macromolecules*, 38, 4638–4646, 2005.

[220] J. Nicolas, C. Dire, L. Mueller, J. Belleneq, B. Charleux, S. Marque, D. Bertin, S. Magnet, and L. Couvreur. Living character of polymer chains prepared via nitroxide-mediated controlled free-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of a small amount of styrene at low temperature. *Macromolecules*, 39, 8274–8282, 2006.

5.7. ETUDE THÉORIQUE DU CARACTÈRE VIVANT DE LA NMP DU MAPEG ET DU STYRÈNE

$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ²²¹. Pour différencier la **dismutation 5.33** et la **recombinaison 5.34**, les valeurs de k_{td}/k_{tc} pour le PS est de 0,057 et 4,4 pour le PMMA, et une valeur arbitraire de 1 pour la terminaison croisée²²². La réaction entre un macroradical en croissance et un polymère possédant une double liaison terminale due à la dismutation²²⁵ a été négligée. Par contre la **réaction 5.35** de transfert à l'hydrogène entre un macroradical portant un méthacrylate terminal et un nitroxyde SG1 a été prise en compte²²³.

-
- [221] O.F. Olaj, M. Zoder, P. Vana, and G. Zifferer. Chain length dependent termination in free radical copolymerization. 1. the copolymerization system styrene-methyl methacrylate in bulk at 25 °c. *Macromolecules*, 37, 1544–1550, 2004.
- [222] M.D. Zammit, T.P. Davis, D.M. Haddleton, and K.G. Suddaby. Evaluation of the mode of termination for a thermally initiated free-radical polymerization via matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry. *Macromolecules*, 30, 1915–1920, 1997.
- [225] J. Krstina, G. Moad, E. Rizzardo, C.L. Winzor, C.T. Berge, and M. Fryd. Narrow polydispersity block copolymers by free-radical polymerization in the presence of macromonomers. *Macromolecules*, 28, 5381–5385, 1995.
- [223] C. Dire, J. Belleney, J. Nicolas, D. Bertin, S. Magnet, and B. Charleux. b-hydrogen transfer from poly(methyl methacrylate) propagating radicals to the nitroxide sg1, Analysis of the chain-end and determination of the rate constant. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 46, 6333–6345, 2008.

Résumé

Dans le contexte d'un développement durable, les véhicules électriques apparaissent comme une solution incontournable dans le futur. Parmi les dernières évolutions sur les batteries, les systèmes constitués d'une électrode au lithium (technologie lithium métal) présente des performances remarquables en termes de densité d'énergie. L'inconvénient majeur de cette méthodologie est lié à la formation de dendrites lors de la recharge susceptibles d'occasionner des courts-circuits conduisant à l'explosion de la batterie. C'est dans cet axe que s'inscrit mon sujet de thèse dont l'objectif est de développer un électrolyte polymère solide présentant une conductivité ionique élevée ($2 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 40°C) et une tenue mécanique suffisante (30 MPa) pour limiter les phénomènes de croissance dendritique. Pour cela, la polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP) a été utilisée pour synthétiser des copolymères à blocs avec un bloc possédant des groupes d'oxyde d'éthylène $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ permettant la conduction des ions lithium et un bloc de polystyrène assurant la tenue mécanique de l'électrolyte final. Le bloc assurant la conduction ionique des architectures ainsi synthétisées sont constituées soit de POE sous forme linéaire soit de POE sous forme de peigne.

Mots clés

Polymérisation Contrôlée par les Nitroxydes - Copolymère à Blocs - Electrolyte Polymère Solide - Batterie Lithium Métal Polymère - POE - PS - MAPEG.

Abstract

In the context of sustainable development, electric vehicles appear to be a major solution for the future. Among the latest technologies, the Lithium Metal Polymer battery has presented very interesting performances in terms of energy density. The main drawback of this system is the formation of lithium dendrites during the refill of the battery that could cause short circuits leading to the explosion of the battery. The aim of my PhD is to develop a Solid Polymer Electrolyte showing a high ionic conductivity ($2 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ at 40°C) and a high mechanical strength (30 MPa) to prevent dendritic growth. For that purpose, Nitroxide Mediated Polymerization is used to synthesize block copolymers with a PEO moiety for ionic conduction $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ and polystyrene for mechanical strength. Different kind of architectures have been synthesized : block copolymer with linear PEO moiety or with grafted PEO moiety.

Key words

Nitroxide Mediated Polymerization - Block Copolymer - Solid Polymer Electrolyte - Lithium Metal Polymer Battery - PEO - PS - MAPEG.