Institut de Chimie Radicalaire – UMR 7273

Ecole Doctorale des Sciences Chimiques de Marseille ED250

THESE

Soutenance prévue le 20 juillet 2015 par :

Bérengère PELLETIER

En vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université d'Aix-Marseille, Mention Sciences

Caractérisation approfondie de copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS utilisés en tant qu'Electrolytes Polymères Solides pour les batteries Lithium-Métal-Polymère.

Directeur de thèse : Pr. Denis BERTIN

Jury :

Dr. P. CASTIGNOLLES	University of Western Sydney (Australie)	Rapporteur
Pr. B. GRASSL	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
Dr. F. D'AGOSTO	Université Claude Bernard Lyon 1	Examinateur
Pr. D. BERTIN	Université d'Aix-Marseille	Directeur de thèse
Dr. E. BEAUDOUIN	Université Paris-Sud	Examinateur
Dr. D. GIGMES	Université d'Aix-Marseille	Examinateur
Dr. S. MARIA	Université d'Aix-Marseille	Examinateur

Table des matières

Introduction générale **1**

Chapitre 1 : Intérêt et méthodes de caractérisation chimique des copolymères à blocs **5**

1 Les copolymères à blocs 8

1.1 Intérêt des copolymères à blocs 8

1.1.1 Généralités 8

1.1.2 Nanostructuration des copolymères à blocs à l'état solide 10

- Les copolymères diblocs AB : 12
- Les copolymères triblocs ABA : 13
- Les copolymères triblocs ABC : 14

1.1.3 Nanostructuration des copolymères à blocs en présence de solvant sélectif 14

1.2 Les voies de synthèse des copolymères à blocs 16

1.2.1 Polymérisation anionique 16

1.2.2 Polymérisation radicalaire contrôlée 18

- Polymérisation radicalaire par transfert d'atome ATRP 20
- Transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible RAFT 21
- Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes NMP 23

1.3 Perspectives industrielles des copolymères à blocs 25

2 Caractérisation chimique des copolymères à blocs : 27

2.1 Résonance Magnétique Nucléaire 27

2.1.1 RMN du proton classique : 27

2.1.2 RMN DOSY (« Diffusion Ordered Spectroscopy ») 28

2.2 Spectrométrie de masse 29

2.3 Chromatographie liquide 31

3 Intérêt des copolymères à blocs en vue d'une application électrolytes polymères solides (SPE) 34

3.1 La batterie Lithium-Métal-Polymère (LMP) : 34

3.2 Les électrolytes polymères solides (SPE) : 37

3.3 Les copolymères à blocs à base de POE pour les SPE : 39

3.4 Etude des paramètres influençant les performances des SPE 41

3.4.1 Masse molaire du bloc conducteur 42

3.4.2 Composition : 43
- Influence de la composition des PS-*b*-POE-*b*-PS sur la conductivité : 44
- Influence de la composition des PS-*b*-POE-*b*-PS sur les propriétés mécaniques : 45
3.4.3 Dispersité et présence d'homopolymère résiduel 47
- Dispersité 47
- Présence d'homopolymère résiduel : 48
3.4.4 Nanostructure 50
3.4.5 Nombre de transport 52
4 Conclusions 53

Chapitre 2 : Synthèse et étude chromatographique des PS-*b*-POE-*b*-PS 61
1 Synthèse des copolymères à blocs 63
1.1 Synthèse 63
1.1.1 Fonctionnalisation du POE-diOH en POE-diacrylate 64
1.1.2 Formation de la macroalcoxyamine bi-fonctionnelle 65
1.1.3 Polymérisation du styrène par NMP 65
2 Comparaison des différentes techniques de chromatographie liquide pour l'étude de la composition chimique des PS-*b*-POE-*b*-PS 67
2.1 Introduction 67
2.2 Chromatographie d'exclusion stérique SEC 68
2.3 Chromatographie liquide aux conditions critiques LCCC 69
2.3.1 Principe de la méthode 69
2.3.2 Chromatographie liquide aux conditions critiques du PS 71
2.3.3 Chromatographie liquide aux conditions critiques du POE 74
2.4 Chromatographie liquide aux conditions limites de désorption LC LCD 78
2.4.1 Principe de la méthode 78
2.4.2 Recherche des conditions 80
2.4.3 Détermination des limites de la méthode 86
2.4.4 Optimisation de la méthode 89
3 Application de la LC LCD pour l'optimisation des conditions de synthèses 93
3.1 Cas de l'homoPS auto-amorcé 93
3.2 Cas de l'homoPOE résiduel 96
4 Conclusion 99

Chapitre 3 : Caractérisation physico-chimique et électrochimique des PS-*b*-POE-*b*-PS dans le contexte SPE 103

1 Introduction 106
2 Etude de la nanostructuration 106
2.1 Introduction 106
2.2 Diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) 108
2.2.1 Principe 108
2.2.2 Résultats 110
2.3 Microscopie à Force Atomique (AFM) 116
2.3.1 Principe de la mesure 116
2.3.2 Résultats 117
2.4 Microscopie Electronique en Transmission (TEM) 120
2.4.1 Principe de la mesure 120
2.4.2 Résultats 121
2.5 Conclusion sur la nanostructuration 123
3 Propriétés thermiques 123
3.1 Introduction 123
3.2 Principe de la DSC et méthode d'analyse 124
3.3 Résultats 126
3.3.1 Influence de la composition 126
3.3.2 Influence du rapport [OE]/[Li] 133
3.3.3 Influence de la purification : 137
3.4 Conclusion sur les propriétés thermiques 140
4 Propriétés mécaniques 141
4.1 Introduction 141
4.2 Méthode d'analyse 141
4.3 Résultats 142
4.3.1 Influence de la composition 143
4.3.2 Influence du rapport [OE]/[Li] 145
4.4 Conclusions sur les propriétés mécaniques des matériaux 146
5 Etude de la conductivité 147
5.1 Principe de la mesure 147
5.2 Résultats 153
5.2.1 Influence de la composition sur la conductivité ionique 153
5.2.2 Influence du rapport [OE]/[Li] sur la conductivité ionique 157
6 Conclusions 159

Conclusion générale et perspectives **165**

Chapitre 4 : Partie expérimentale **169**

1 Synthèse 171
1.1 Matériel 171
1.2 Analyses RMN ^{1}H 171
1.3 Méthode 171
1.3.1 Estérification du POE-diOH en POE-diacrylate : 171
1.3.2 Addition radicalaire 1,2-intermoléculaire conduisant au macroamorceur POE-di MAMA-SG1 174
1.3.3 Polymérisation du styrène par NMP 175
2 Caractérisation en chromatographie liquide 177
2.1 Matériel 177
2.2 SEC 177
2.2.1 Appareillage 177
2.2.2 Méthode 178
2.3 LC CC 178
2.3.1 LC CC du PS 178
2.3.2 LC CC du POE 179
2.4 LC LCD 179
3 Caractérisation physico-chimique 180
3.1 Préparation des échantillons 180
3.2 Etude de la nanostructuration : AFM, TEM et SAXS 183
3.2.1 Mesures AFM 183
3.2.2 Mesures TEM 183
3.2.3 Mesures SAXS 183
3.3 Analyses DSC 184
3.3.1 Préparation des échantillons 184
3.3.2 Mesures DSC 184
3.4 Analyses DMA 185
3.4.1 Préparation des échantillons 185
3.4.1 Mesures DMA 185

Liste des abréviations

AFM : Microscopie à force atomique « Atomic Force Microscopy »

ARGET : Activation régénérée par transfert d'électron « Activation ReGenerated by Electron Transfert »

ATRP : Polymérisation radicalaire par transfert d'atome « Atom Transfer Radical Polymerization »

CLB : 1-chlorobutane

***Đ* :** Dispersité

DMA : Analyse mécanique dynamique « Dynamical Mechanical Analysis »

DMF : Diméthylformamide

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage « Differential Scanning Calorimetry »

E_r : Contrainte à la rupture (Pa)

ESI : Ionisation par électronébuliseur « ElectroSpray Ionization »

E_y : Module d'Young (Pa)

HPLC : Chromatographie liquide à haute performance « High Performance Liquid Chromatography »

IC : Chromatographie d'interaction « Interaction chromatography »

LC CC : Chromatographie liquide aux conditions critiques « Liquid Chromatography at Critical Condition »

LC LCD : Chromatographie liquide aux conditions limites de désorption « Liquid Chromatography under Limiting Condition of Desorption »

LiTFSI : Lithium bis-trifluorométhane sulfonimide

LMP : Lithium-Métal-Polymère

MALDI : Ionisation par désorption laser assistée par matrice « Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization »

MAMA-SG1 : Acide 2-méthyl-2-[N-tert-butyl-N-[1-diethylphosphono-(2,2-dimethylpropyl)aminoxy]-propanoïque

Mc : Masse molaire critique ($g.mol^{-1}$)

MMA : Métacrylate de méthyle

***M_n* :** Masse molaire moyenne en nombre ($g.mol^{-1}$)

MS : Spectrométrie de masse « Mass spectrometry »

M_w **:** Masse molaire moyenne en poids ($g.mol^{-1}$)

NMP : Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes « Nitroxide Mediated Polymerization »

PDMS : Poly(diméthylsiloxane)

PE : Poly(éthylène)

PI : Poly(imide)

PMMA : Poly(méthacrylate de méthyle)

POE : Poly(oxyde d'éthylène)

POP : Poly(oxyde de propylène)

PS : Poly(styrène)

PRC : Polymérisation radicalaire contrôlée

PtBMA : Poly(méthacrylate de t-butyle)

PVC : Poly(chlorure de vinyle)

P2VP : Poly(2-vinyl pyridine)

RAFT : Transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible « Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer »

RMN ^{1}H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton

RMN DOSY : Spectroscopie RMN par mesure de diffusion « Diffusion Ordered NMR Spectroscopy »

σ : Conductivité ionique ($S.cm^{-1}$)

SAXS : Diffraction des rayons X aux petits angles « Small Angle X-Ray Scattering »

SBS : Styrène-Butadiène-Styrène

SEC : Chromatographie d'exclusion stérique « Size Exclusion Chromatography »

SEC-ADA : SEC- assistée par adsorption

SG1 : Nitroxyde N-tert-butyl-N-[1-diethylphosphono-(2,2-dimethylpropyl)]

SPE : Electrolyte Polymère Solide « Solid Polymer Electrolyte »

TEA : Triéthylamine

TEM : Microscopie électronique en transmission « Transmission Electron Microscopy »

T_f **:** Température de fusion (°C)

T_g **:** Température de transition vitreuse (°C)

THF : Tétrahydrofurane

Xc : Degré de cristallinité

Introduction générale

Aujourd'hui, les polymères occupent une place majeure dans de nombreux secteurs d'activité : pharmaceutique, cosmétique, électronique, automobile, bâtiment… en tant que matériaux de structure ou additifs. En effet, les polymères possèdent de nombreux atouts notamment la possibilité de moduler aisément leurs propriétés mécaniques, leur faible coût de revient ou encore leur facilité de mise en forme. Ainsi, en raison de son importance économique et dans le but de répondre à des cahiers des charges de plus en plus exigeants, l'industrie des polymères a généré une multitude de travaux de recherche et stimulé, en amont, un effort intense en recherche académique. De ce fait, dans l'optique d'améliorer constamment les performances des matériaux polymères, de nombreux travaux sont consacrés à la mise au point de méthodologies pour la synthèse de polymères aux propriétés innovantes.

Depuis ces trente dernières années, le développement des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée ainsi que la mise au point de stratégies de couplage du type « click chemistry », a permis de multiplier les possibilités d'obtention et faciliter l'accès à des matériaux aux propriétés avancées. Parmi ceux-ci, les copolymères à blocs représentent une classe de matériaux particulièrement intéressante. En effet, afin d'obtenir de nouvelles propriétés au sein d'un matériau polymère donné, il pourrait être envisagé de mélanger simplement des homopolymères apportant chacun une propriété particulière. Cependant, la majorité des polymères présentant des propriétés physico-chimiques différentes ne sont pas miscibles entre eux. Ainsi, leur simple mélange conduit généralement à une séparation de phase et le matériau hétérogène qui en résulte présente souvent des propriétés inférieures aux homopolymères qui le constituent. Afin de surmonter cet inconvénient, une des approches les plus pertinentes consiste à préparer des copolymères à blocs, c'est à dire en liant de manière covalente les chaînes de 2 homopolymères de nature différente. Dans ce cas, même si les blocs ne sont pas miscibles, la présence de la liaison covalente les contraint à rester à proximité l'un de l'autre évitant ainsi une macroséparation de phase. Dans le cas idéal, à partir de copolymères à blocs le matériau est hétérogène à l'échelle nanométrique mais homogène à l'échelle macroscopique et la synergie des propriétés entre deux homopolymères est alors effective.

Ainsi, les copolymères à blocs possèdent des propriétés spécifiques, de hautes performances et sont utilisés aujourd'hui pour de nombreuses applications telles que les surfactants (Pluronic® par exemple), élastomères thermoplastiques (SBS) ou encore des compatibilisants (« PS choc »). Cependant, malgré les avancées scientifiques réalisées ces dernières années en ingénierie macromoléculaire, la demande industrielle en polymère à architecture et composition contrôlées ne connait pas encore un franc succès. En effet, le coût des produits utilisés pour les synthèses, les étapes de purification ou encore la difficulté à obtenir une caractérisation détaillée des matériaux synthétisés sont autant de facteurs qui limitent l'essor commercial des matériaux polymères aux propriétés avancées. Ainsi, afin d'améliorer l'équilibre coût/performance, il est nécessaire de développer de nouveaux agents de polymérisation peu onéreux et d'optimiser les techniques de synthèse dans le but de limiter les étapes de purification.

Afin d'accompagner au mieux ces développements, il est fondamental de déterminer systématiquement les relations structure macromoléculaire/performance des matériaux. C'est précisément dans ce contexte que s'inscrit mon travail de thèse.

Plus particulièrement, nous nous intéresserons à l'utilisation des copolymères à blocs comme électrolytes polymères solides (SPE) utilisés dans les batteries au lithium métallique (LMP). Afin d'atteindre cet objectif, une caractérisation détaillée des matériaux synthétisés a été réalisée au moyen de techniques d'analyse puissantes.

Dans le cas des batteries au lithium métallique, la difficulté réside dans la mise au point d'un SPE qui combine au sein du même matériau une conductivité élevée, un nombre de transport proche de 1 et des propriétés mécaniques suffisantes pour éviter l'électrodéposition irrégulière du lithium à la surface de l'électrode lors des cycles charge-décharge de la batterie. Dans cet optique, le poly(oxyde d'éthylène) POE, polymère de choix assurant une bonne conductivité ionique, sera combiné au polystyrène (PS) pour apporter la résistance mécanique et donc le renfort de l'électrolyte.

De nombreuses études ont déjà été publiées sur les copolymères diblocs POE-*b*-PS et triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS, notamment les travaux de thèses de M. Robinet, D. Glé et D. Devaux. D'après les derniers résultats obtenus, le copolymère tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS avec un bloc POE de 35 000 $g.mol^{-1}$ semble être un candidat prometteur pour une utilisation en tant que SPE. Cependant, afin d'optimiser encore la performance de ces SPE, une rationalisation précises des paramètres clés responsables de leur efficacité semble indispensable. Ainsi, au cours de ces travaux de thèse, nous chercherons à obtenir des corrélations entre la

composition chimique, la nanostructuration et les performances électrochimiques d'une série de copolymères à blocs de type PS-*b*-POE-*b*-PS. Plus particulièrement, ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique. Dans un premier temps, ce chapitre présente l'intérêt des copolymères à blocs ainsi que leurs différentes voies de synthèse. L'état de l'art sur les différentes méthodes pour caractériser précisément la composition chimique des copolymères à blocs est ensuite discuté. Enfin, une description des différentes technologies de batterie électrique déjà existante est réalisée. Plus particulièrement, dans le cadre de la technologie Lithium Métal Polymère (LMP), les Electrolytes Polymères Solides à base de POE feront l'objet d'une attention particulière.

Le second chapitre décrit la synthèse de copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxydes (NMP) du styrène à partir de macroamorceurs de POE de 35 000 $g.mol^{-1}$. Dans le but d'obtenir une caractérisation détaillée de la composition chimique des triblocs préparés, une comparaison des techniques de chromatographie liquide (chromatographie d'exclusion stérique, chromatographie liquide aux conditions critiques et chromatographie liquide aux conditions limites de désorption) a ensuite été réalisée. Enfin, la chromatographie liquide aux conditions limites de désorption a été utilisée afin d'améliorer les conditions de synthèse et tenter d'obtenir des matériaux de hautes puretés.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation physico-chimique des matériaux préparés en vue de leur utilisation en tant qu'Electrolytes Polymères Solides. La première étape consiste à obtenir des informations précises sur la nanostructuration des copolymères à blocs PS-*b*-POE-*b*-PS. Ensuite, nous avons cherché à établir des relations entre les propriétés analysées (tenue mécanique, thermodynamique et conductivité ionique) et la présence d'homoPOE résiduel, la composition ou encore la concentration en sel de lithium.

Enfin, le quatrième chapitre présente l'ensemble des conditions expérimentales. La synthèse des copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS est détaillée ainsi que les méthodes de préparation des films (« spin coating » et « solvent cast »). Ensuite, les appareillages utilisés pour caractériser les échantillons (SEC, LC CC, LC LCD, SAXS, TEM, AFM, DSC et DMA) ainsi que les méthodes d'analyse utilisées sont décrits.

Chapitre 1 :

Intérêt et méthodes de caractérisation chimique des copolymères à blocs

Ce chapitre présente dans un premier temps et d'une façon générale l'intérêt des copolymères à blocs, leur synthèse ainsi que les méthodes pour caractériser précisément leur composition chimique. Dans un second temps ce chapitre est consacré plus particulièrement aux propriétés des copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS en vue d'une application en tant que SPE.

Contenu

1 Les copolymères à blocs 8

1.1 Intérêt des copolymères à blocs 8

1.1.1 Généralités 8

1.1.2 Nanostructuration des copolymères à blocs à l'état solide 10

- Les copolymères diblocs AB 12
- Les copolymères triblocs ABA 13
- Les copolymères triblocs ABC 14

1.1.3 Nanostructuration des copolymères à blocs en présence de solvant sélectif 14

1.2 Les voies de synthèse des copolymères à blocs 16

1.2.1 Polymérisation anionique 16

1.2.2 Polymérisation radicalaire contrôlée 18

- Polymérisation radicalaire par transfert d'atome ATRP 20
- Transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible RAFT 21
- Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes NMP 23

1.3 Perspectives industrielles des copolymères à blocs 25

2 Caractérisation chimique des copolymères à blocs 27

2.1 Résonance Magnétique Nucléaire 27

2.1.1 RMN du proton classique 27

2.1.2 RMN DOSY (« Diffusion Ordered Spectroscopy ») 28

2.2 Spectrométrie de masse 29

2.3 Chromatographie liquide 31

3 Intérêt des copolymères à blocs en vue d'une application électrolytes polymères solides (SPE) 34

3.1 La batterie Lithium-Métal-Polymère (LMP) 34

3.2 Les électrolytes polymères solides (SPE) 37

3.3 Les copolymères à blocs à base de POE pour les SPE 39

3.4 Etude des paramètres influençant les performances des SPE 41

3.4.1 Masse molaire du bloc conducteur 42

3.4.2 Composition 43

- Influence de la composition des PS-*b*-POE-*b*-PS sur la conductivité 44
- Influence de la composition des PS-*b*-POE-*b*-PS sur les propriétés mécaniques 45

3.4.3 Dispersité et présence d'homopolymère résiduel 47

- Dispersité 47
- Présence d'homopolymère résiduel 48

3.4.4 Nanostructure 50

3.4.5 Nombre de transport 52
4 Conclusions 53
5 Références 55

1 Les copolymères à blocs

1.1 Intérêt des copolymères à blocs

1.1.1 Généralités

Les copolymères sont des polymères qui possèdent au moins deux types d'unités monomériques différents. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se trouver sous différentes architectures (linéaire, greffé, étoilé…) et compositions (statistique, alterné, à blocs) (cf. Figure 1).

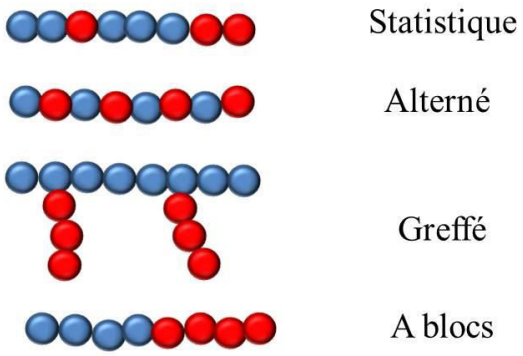


Figure 1 : Différents types de copolymères.

Les copolymères à blocs sont des macromolécules où au moins deux homopolymères A et B sont reliés entre eux par une liaison covalente. Un copolymère à blocs avec deux blocs distincts A et B est noté copolymère A-*b*-B. Il est également possible d'obtenir des triblocs A-*b*-B-*b*-A et des systèmes multiblocs -(A-*b*-B)$_n$-. Les mêmes systèmes peuvent être obtenus avec la présence d'un troisième bloc de nature différente (Figure 2).

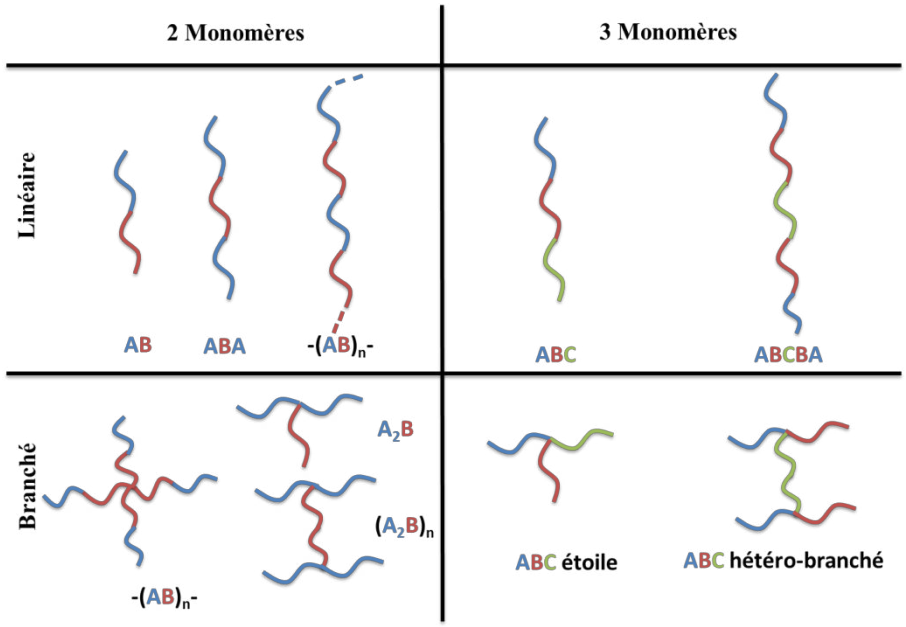


Figure 2 : Représentation des copolymères à blocs obtenus à partir de 2 et 3 blocs de natures différentes

Les copolymères à blocs suscitent un vif intérêt de la part des scientifiques du monde académique et industriel. En effet, ces copolymères à blocs permettent d'élaborer des matériaux avec des propriétés inédites et ayant des applications dans des secteurs variés tels que la santé, l'automobile, l'environnement. D'une manière générale, pour combiner au sein d'un même matériau polymère plusieurs propriétés, l'approche la plus pratique consisterait à simplement mélanger deux homopolymères dans des proportions différentes. Cependant, généralement, les polymères qui possèdent des propriétés différentes ne sont pas miscibles entre eux et leur mélange peut conduire à une macroséparation de phase donnant lieu à la coexistence de deux macrophases. Dans ce cas, on ne peut pas espérer obtenir une synergie entre les propriétés apportées par chacun des blocs. Dans le cas des copolymères à blocs, même si les deux homopolymères ne sont pas miscibles, la présence de la liaison chimique entre les deux blocs limite cette macroséparation de phase. Dans ce cas, des microdomaines ou nanodomaines sont formés et le matériau est hétérogène à l'échelle nanométrique mais homogène à l'échelle macroscopique.

Parmi les copolymères à blocs, les copolymères à blocs amphiphiles sont particulièrement intéressants. Ces copolymères à blocs sont formés d'un bloc hydrophile et d'un bloc hydrophobe. Par exemple dans le cadre de cette thèse, les copolymères à blocs étudiés sont composés d'un bloc de poly(oxyde d'éthylène) (POE) hydrophile et d'un bloc de polystyrène (PS) hydrophobe. Ces copolymères à blocs ont la capacité de s'auto-assembler à

l'état solide ou en présence de solvant sélectif. Cette capacité est décrite dans les paragraphes suivants.

1.1.2 Nanostructuration des copolymères à blocs à l'état solide

Dans certaines conditions, les copolymères à blocs peuvent s'auto-assembler à l'état solide. Ceci permet d'obtenir des matériaux avec des morphologies bien définies aussi bien à l'échelle nanométrique qu'à l'échelle macroscopique. L'obtention de ces morphologies est régit par deux contributions fondamentales :

- La **contribution enthalpique** qui se traduit par le paramètre d'interaction entre les deux unités monomériques des blocs A et B (χ_{AB}) appelé paramètre d'interaction de Flory-Huggins[1,2,3]. Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins est donné par l'équation suivante :

$$\chi_{AB} = (Z/k_BT)[\varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB})/2] \quad \textbf{Équation 1}$$

Avec :

Z, nombre de voisins proches d'un monomère

k_B, constante de Boltzmann

ε, énergie d'interaction (J)

Lorsque χ_{AB} est supérieur à 0, il existe une répulsion entre les unités monomères des blocs A et B, en revanche, lorsque ce paramètre est inférieur à 0, il y a miscibilité entre les deux blocs.

- La **contribution entropique** : inversement proportionnelle au nombre total de motifs de répétition N.

Le produit $\chi_{AB}N$ permet de définir le pouvoir de ségrégation du système.
Typiquement, la ségrégation est catégorisée en trois régimes :

- Le régime désordonné $\chi_{AB}N$ <10,25
- Le régime de ségrégation faible où $\chi_{AB}N$ ~10,25
- Le régime de ségrégation forte où $\chi_{AB}N$ >100

Dans le régime de faible ségrégation, les interactions défavorables entre les blocs sont de faible amplitude de sorte que les chaînes individuelles sont peu perturbées et conservent une statistique gaussienne.[4]

Dans le régime de ségrégation forte, les copolymères à blocs s'ordonnent pour former des structures périodiques sphériques, cylindriques ou encore lamellaires.

La zone intermédiaire entre faible et forte ségrégation a été étudiée par Matsen et Bates[5]. Ils définissent une zone de stabilité de morphologies complexes telles que les morphologies bicontinues (par exemple gyroïde) et obtiennent alors un diagramme de phase complet et très proche des résultats expérimentaux. La Figure 3 représente le diagramme de phase obtenu dans le cas d'un copolymère tribloc ABA.

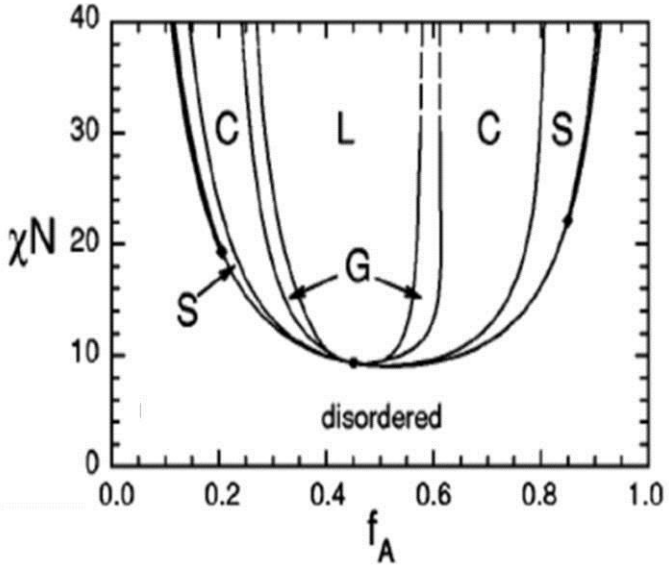


Figure 3 : Diagramme de phase obtenu pour un copolymère tribloc ABA; L : Lamellaire, C : Cylindrique, S : Sphérique, G : Gyroïde.[6]

En reportant les données de ségrégation χN et la fraction volumique f, il est possible de connaître la morphologie adoptée par les copolymères à blocs. Les différentes morphologies observées pour les copolymères à blocs AB, ABA et ABC sont décrites dans la suite de ce document.

- **Les copolymères diblocs AB**

Dans le cas d'un copolymère dibloc AB symétrique (fraction volumique des blocs A et B identiques $f_A=f_B=1/2$), les répulsions entre les deux blocs contraignent les chaînes à s'organiser en nanodomaines distincts de manière à minimiser les interactions entre les chaînes de nature différente. La liaison chimique située entre les deux blocs se localise à l'interface entre les domaines tandis que les autres parties de la chaîne polymérique tentent de s'en éloigner. Les blocs A et B se déploient ainsi perpendiculairement à l'interface afin qu'elle soit la plus réduite possible. Dans ce cas, l'équilibre entre répulsion/étirement conduit à une morphologie de type lamellaire (Figure 4).

Dans le cas d'un copolymère dissymétrique ($f_A>1/2$), les blocs sont étirés de façon égale afin de conserver une interface plane. Plus le bloc A sera grand par rapport au bloc B, plus les contraintes entropiques pour l'étirer seront grandes. Afin de limiter ces contraintes et autoriser plus de conformations aux blocs A, l'interface se courbe donnant lieu à d'autres morphologies comme la morphologie de type sphérique présentée sur la figure ci-dessous.

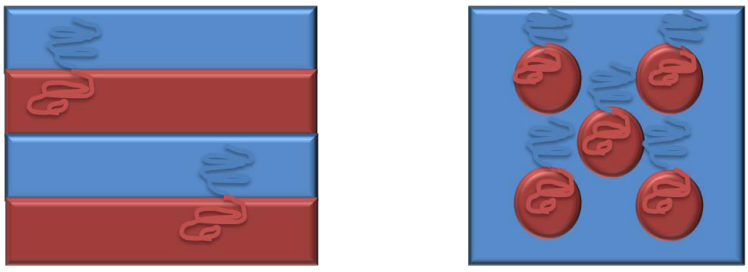


Figure 4 : Morphologies adoptées en fonction de f_A ; $f_A=1/2$ morphologie de type lamellaire, $f_A>1/2$ morphologie de type sphérique.

Selon la composition des copolymères à blocs, il est alors possible pour des copolymères à blocs AB d'observer les différentes morphologies suivantes :

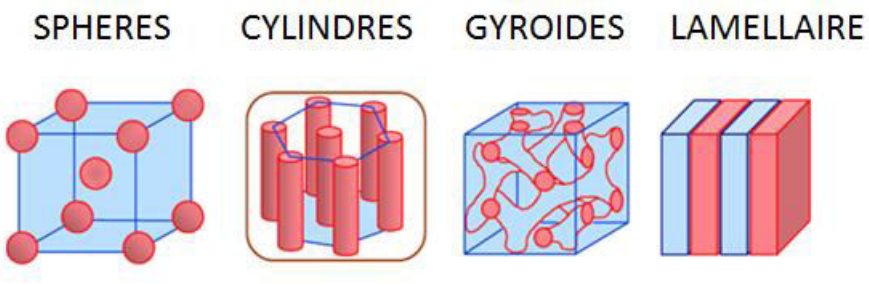


Figure 5 : Représentation des différentes morphologies obtenues pas les copolymères AB et ABA à l'état solide[7].

- **Les copolymères triblocs ABA**

Les copolymères triblocs ABA adoptent des morphologies similaires à celles des diblocs AB (Figure 5).

Il existe cependant une différence entre les deux types de copolymère. En effet, la configuration moléculaire des blocs lors de la micro-séparation de phase[8,9](Figure 6) est différente. Les chaînes adoptent une conformation « queue » dans les systèmes diblocs qui relie le domaine A avec le domaine B. Dans les copolymères triblocs deux types de systèmes peuvent se présenter : le système « boucle » si les deux blocs terminaux se trouvent dans le même domaine A ou le système « pont » qui relie différents domaine A.

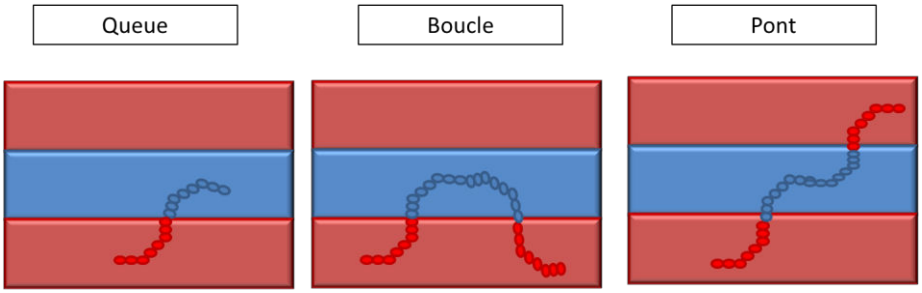


Figure 6 : Schéma des différents systèmes adoptés par les diblocs AB et les triblocs ABA

Ces différences d'architecture moléculaire jouent un rôle important dans la cohésion des nanodomaines et par conséquent influencent significativement la viscoélasticité et la résistance mécanique du matériau final. Cette résistance mécanique est particulièrement recherchée dans l'application des électrolytes polymères solides (SPE).

- **Les copolymères triblocs ABC**

Comparé au tribloc symétrique ABA, l'addition d'un troisième bloc de nature chimique différente induit un nombre de morphologies observables plus important (Figure 7). Le type de morphologie dépend des fractions volumiques de chaque bloc, des trois paramètres d'interaction (χ_{AB}, χ_{BC} et χ_{AC}) et enfin de l'ordre des blocs (ABC/ACB/BAC).

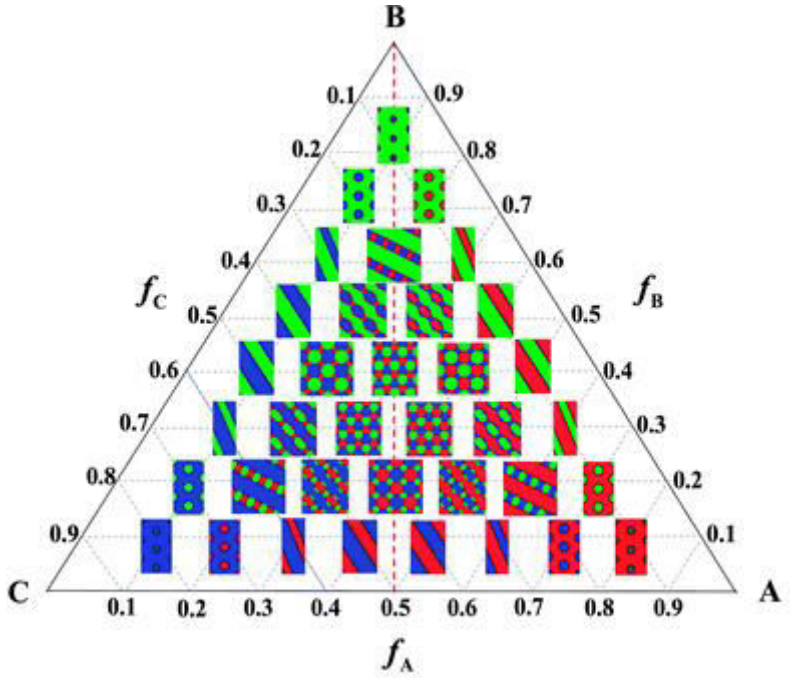


Figure 7 : Différents types de morphologie adoptés par les copolymères triblocs ABC en fonction des fractions volumiques[10].

Grâce à leur aptitude à s'auto-organiser à l'échelle nanométrique, les copolymères à blocs sont utilisés pour de nombreuses applications telles que les comptabilisants, les élastomères thermoplastiques[11,12], les membranes[13,14] ou encore pour la nanolithographie[15,16]. Les copolymères à blocs peuvent également s'auto-assembler en présence de solvant sélectif.

1.1.3 Nanostructuration des copolymères à blocs en présence de solvant sélectif

En présence de solvants sélectifs, les copolymères à blocs amphiphiles sont également capables de s'auto-organiser sous forme de nano-objets, tels que les micelles (Figure 8) ou les vésicules. Un solvant est dit sélectif lorsqu'il est bon solvant pour un bloc et non solvant pour

l'autre bloc. Ainsi, les micelles de copolymères à blocs peuvent être divisées en deux catégories : des micelles dites « directes » ou des micelles dites « inverses ». Dans un solvant polaire et protique tel que l'eau, les micelles sont dites « directes » et correspondent à un système micellaire possédant un cœur hydrophobe et une couronne hydrophile. A l'opposé, les micelles dites « inverses » sont formées dans des solvants non polaires. La localisation des blocs est ainsi inversée, les blocs hydrophobes constituent la couronne et les blocs hydrophiles forment le cœur micellaire.

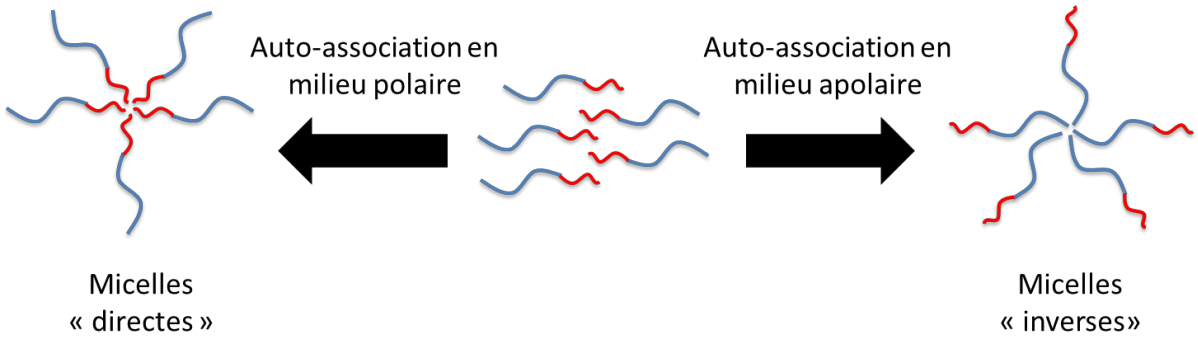


Figure 8 : Représentation des micelles « inverses » et « directes » avec le bloc hydrophobe (en bleu) et le bloc hydrophile (en rouge).

Les micelles sont caractérisées par leur forme, leur taille mais également par le nombre d'agrégation c'est-à-dire le nombre moyen de chaînes polymériques formant une micelle[17]. La masse molaire des micelles, et donc leur nombre d'agrégation est fonction :

- Des caractéristiques du copolymère : masse molaire, composition et structure.
- Des différents paramètres dont dépendent les interactions polymère/solvant comme par exemple la température.

Ces micelles sont utilisées pour différentes applications comme des systèmes pour la délivrance des médicaments (« Drug delivery »)[18, 19] ou encore des surfactants[20, 21].

Depuis ces dernières années, les progrès réalisés en synthèse de polymères à architecture et composition complexes ont véritablement donné une nouvelle impulsion à la synthèse et l'utilisation des copolymères à blocs.

1.2 Les voies de synthèse des copolymères à blocs

Il existe différentes voies de synthèse des copolymères à blocs : polymérisation par ouverture de cycle, polycondensation, polymérisation anionique ou cationique, ou la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC). Même si la polymérisation anionique permet d'obtenir des copolymères à blocs depuis de nombreuses années, il faut cependant préciser que les techniques de PRC ont largement contribué à la synthèse de copolymères à blocs d'intérêt pour l'élaboration de nouveaux matériaux.

Après une brève description des principes généraux de la polymérisation anionique et de la PRC, les principales techniques PRC tels que l'ATRP (« Atom Transfer Radical Polymerization » et la RAFT (« Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer ») seront décrites. Enfin, une attention particulière sera portée sur la NMP (« Nitroxide Mediated Polymerization ») qui sera utilisée pour la synthèse des copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS étudiés au cours de ce travail de thèse.

1.2.1 Polymérisation anionique

Découverte dans les années 1950, la polymérisation anionique est une technique puissante pour la préparation de polymères bien définis c'est-à-dire avec une faible dispersité et des caractéristiques moléculaires contrôlées (masse molaire, composition, microstructure et architecture). Cette capacité à obtenir des matériaux bien définis, est principalement due à l'absence de réaction de terminaison et de transfert de chaîne dans des conditions de synthèse appropriées[22,23].

La polymérisation anionique est une polymérisation en chaîne pour laquelle le centre actif, est le plus souvent un anion associé à un contre-ion métallique. La polymérisation anionique est qualifiée de vivante car elle peut se dérouler dans des conditions telles que les réactions de désactivation et de transfert ne se produisent pas spontanément. Le processus ne comporte alors que deux étapes : la réaction d'amorçage et la réaction de propagation.

L'amorçage de la polymérisation est généralement obtenu par addition nucléophile sur un monomère. Cette étape permet de former un carbanion stable. Les amorceurs en polymérisation anionique, peuvent être des bases de lewis fortement nucléophiles telles que

les alkyllithiens, notamment les isomères du butyllithium, des nucléophiles moins forts comme des anions alcoolates ou hydroxyde, le plus souvent avec des contre-ions sodium ou potassium, ou bien des amorceurs par transfert électronique, tel que le naphtalène en présence de sodium qui donne un anion radical. Le choix de l'amorceur dépend de la nature du monomère à polymériser. Il est à noter que les amorceurs utilisés sont généralement extrêmement réactifs et peuvent réagir violemment avec l'eau.

Lorsque tout le monomère a réagi, les polymères sont généralement désactivés (terminés) par l'addition d'un agent de terminaison tel qu'un alcool. Dans le cas où la chaîne n'est pas désactivée, une nouvelle addition de monomère (le même ou un autre) peut conduire, suivant les conditions expérimentales, à l'amorçage et à la polymérisation de ce deuxième monomère. Ainsi il est possible de synthétiser des copolymères à blocs.

Les copolymères diblocs AB sont les structures les plus simples à synthétiser. Un grand nombre de copolymères diblocs a ainsi pu être synthétisé (PS-*b*-POE, PS-*b*-PMMA, PS-*b*-P2VP …)[24, 25, 26, 27, 28].

Les conditions les plus importantes à respecter pour la synthèse des diblocs sont :

- Le nouveau carbanion formé suite à l'addition sur le second monomère doit être plus ou aussi stabilisé que celui obtenu par le premier monomère (addition séquentielle des monomères dans le sens croissant de leur électroaffinité).
- Afin d'obtenir un copolymère à blocs avec une structure bien définie, la vitesse d'amorçage du deuxième bloc par réaction du carbanion (issu du premier monomère) sur le second monomère doit être plus rapide que la vitesse de propagation du second monomère.
- La pureté du second monomère doit être élevée.

Pour la synthèse des copolymères triblocs ABA, il existe trois types de procédure possible :

- Par addition séquentielle de monomères : le premier monomère est polymérisé suivi par la polymérisation du second monomère. Enfin, après consommation complète du second monomère, une quantité égale du premier monomère est ajoutée au mélange réactionnel conduisant à la formation d'un copolymère tribloc ABA[29].
- Par couplage de la chaîne vivante AB : un agent de couplage c'est-à-dire un composé formé de deux groupes fonctionnels capables de réagir avec les anions actifs et de former des liaisons covalentes, est utilisé pour connecter deux chaînes du dibloc AB et donner ainsi le tribloc ABA désiré[30].

- Par utilisation d'un initiateur bi fonctionnel : un composé organométallique formé de 2 sites anioniques capables d'amorcer la polymérisation est utilisé. Le bloc central B est d'abord synthétisé suivi par la polymérisation des blocs A conduisant au tribloc ABA[31,32].

Ainsi, grâce à ces trois méthodes, un grand nombre de copolymères triblocs ABA a pu être synthétisé[33, 34, 35] tels que des PI-*b*-PS-*b*-PI, POE-*b*-PI-*b*-POE ou encore PE-*b*-PDMS-*b*-PE.

La polymérisation anionique permet aujourd'hui de synthétiser un grand nombre de copolymères à blocs avec une structure bien définie. Cependant, la synthèse de copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS est difficile. Contrairement au dibloc POE-*b*-PS, le tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS ne peut pas être préparé directement en additionnant le styrène sur le POE obtenu par polymérisation anionique. En effet, l'anion alkoxyde utilisé pour polymériser l'oxyde d'éthylène n'est pas suffisamment réactif pour amorcer la polymérisation du styrène[36,37]. Ainsi, d'autres stratégies alternatives ont été reportées pour la synthèse des PS-*b*-POE-*b*-PS tels que le couplage entre un PS fonctionnalisé et un POE α,ω-téléchélique[38,39] ou encore l'utilisation d'agent de couplage comme le diisocyanate[40,41]. Cependant, l'ensemble de ces stratégies conduit à des copolymères à blocs avec une dispersité élevée notamment dû aux réactions non désirées pendant les réactions de couplage. Par conséquent, afin d'obtenir des copolymères à blocs avec une dispersité plus faible il est nécessaire d'utiliser les méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée pour synthétiser des triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS.

1.2.2 Polymérisation radicalaire contrôlée

La polymérisation radicalaire contrôlée permet, comme la polymérisation ionique, d'accéder à des architectures complexes, tout en conservant les avantages de la polymérisation radicalaire conventionnelle.

Ainsi, contrairement aux polymérisations ioniques sensibles aux espèces électrophiles, les avantages principaux de la polymérisation radicalaire sont liés à sa facilité de mise en œuvre, sa tolérance vis-à-vis des conditions expérimentales et sa compatibilité avec de nombreux procédés de polymérisation (en masse, en solution, en émulsion ou encore en suspension). Une large gamme de monomères peut ainsi être contrôlée facilement.

Le principe de la polymérisation radicalaire contrôlée repose sur un équilibre dynamique d'activation/désactivation entre une petite fraction de radicaux libres et un excès d'espèces dormantes. Cet équilibre rapide, fortement déplacé vers la formation des espèces dormantes, permet de diminuer les réactions de terminaison et de transfert irréversible permettant la croissance homogène des chaînes polymères. De plus, les extrémités de chaînes du polymère, sous leur forme dormante, restent réamorçables à tout moment de la polymérisation.

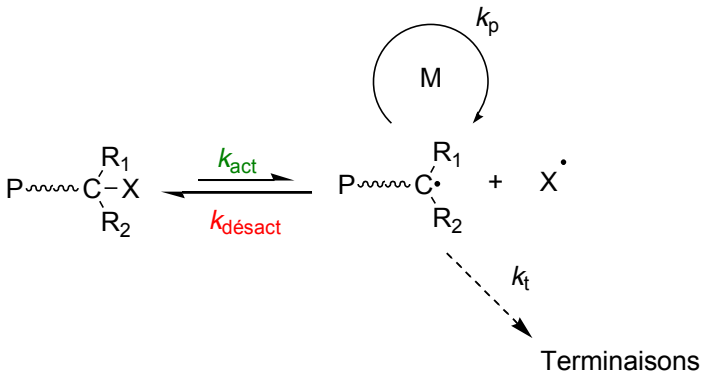


Figure 9 : Schéma général de la polymérisation radicalaire contrôlée basée sur un mécanisme de terminaison réversible.

Une polymérisation radicalaire contrôlée idéale implique :

- Une évolution linéaire de ln[1/(1-conversion)] en fonction du temps, c'est-à-dire une cinétique d'ordre 1 par rapport au monomère, ce qui implique une concentration constante des radicaux, autrement dit un faible taux de réaction de terminaison.
- Une augmentation linéaire de la masse molaire moyenne en nombre M_n avec la conversion du monomère.
- Une faible dispersité $Đ$
- Une fonctionnalisation des bouts de chaînes quasi-quantitative
- Une polymérisation quasi-vivante c'est-à-dire la possibilité pour les chaînes polymériques de croître encore lorsqu'un autre monomère est introduit, permettant ainsi de synthétiser des copolymères à blocs.

Depuis les premiers travaux réalisés par Otsu et al.[42,43], de nombreuses techniques de PRC ont vu le jour. Toutefois, les trois techniques les plus utilisées actuellement sont la

RAFT (« Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer »), l'ATRP (« Atom Transfer Radical Polymerization ») et la NMP (« Nitroxide Mediated Polymerization »). Ces trois techniques seront particulièrement décrites dans ce document. Toutefois, il existe d'autres méthodes de PRC moins utilisées telles que la RITP (« Reverse iodine transfer polymerization »)[44,45], la CMRP (Cobalt-mediated radical polymerization)[46,47,48], la TERP (« Tellerium-mediated radical polymerization »)[49,50] ou encore la SBRP (organostibine-mediated radical polymerization »[51,52]. Toutes ces méthodes de PRC donnent accès à des architectures macromoléculaires mieux définies, avec un contrôle sur la masse molaire, la dispersité et la fonctionnalité des extrémités de chaînes. Il est maintenant possible de synthétiser des copolymères à blocs, tout en conservant les principaux avantages caractéristiques de la polymérisation radicalaire classique.

- **Polymérisation radicalaire par transfert d'atome ATRP**

L'ATRP (« Atom Transfer Radical Polymerization » ou polymérisation radicalaire par transfert d'atome)[53,54] est basée sur un équilibre impliquant un transfert d'atome permettant la croissance uniforme des chaînes polymériques.

En ATRP, un complexe de métal de transition réagit sur un amorceur halogéné pour donner de manière réversible par transfert d'halogène un complexe à l'état d'oxydation supérieur (espèce dormante) et un radical. Cet équilibre est rapide et fortement déplacé vers l'espèce dormante. La croissance des chaînes se fait par simple addition du radical sur le monomère.

Cette méthode permet de contrôler la topologie des chaînes (étoiles, branchées), la composition (bloc, alterné, statistique) et la fonctionnalité des bouts de chaînes pour de nombreux monomères. La figure suivante représente le mécanisme général de l'ATRP :

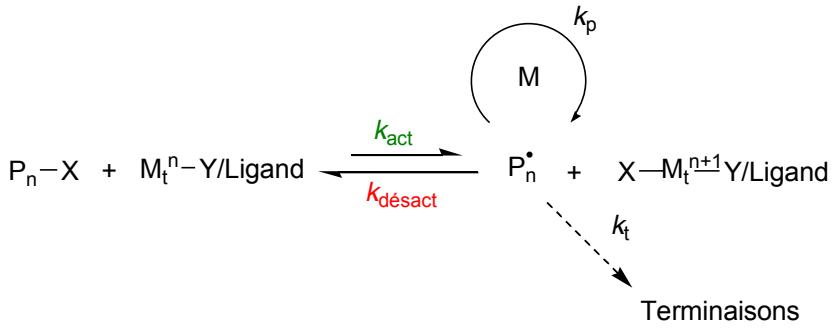


Figure 10 : Mécanisme général de l'ATRP

Bien que cette technique possède de nombreux avantages (faible température de réaction, introduction facile de fonctionnalité en bout de chaînes), l'inconvénient majeur de l'ATRP concerne l'utilisation du complexe métal de transition/ligand qui pour des applications environnementales ou médicales doit être éliminé. Ceci nécessite une ou plusieurs étapes de purification après la polymérisation qui peuvent être difficiles à mettre en place au niveau industriel. Néanmoins, des méthodes plus récentes basées sur l'ATRP comme l'ICAR ATRP[55](« Initiators for Continuous Activator Regeneration ») ou encore l'ARGET[56] (« Activators Regenerated by Electron Transfer »), permettent de réduire à quelques ppm la quantité de catalyseur de cuivre nécessaire pour la réaction de polymérisation.

- **Transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible RAFT**

La RAFT (« Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer » ou transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible) est la technique la plus récente de polymérisation radicalaire contrôlée. Celle-ci repose sur un équilibre d'activation/désactivation de type transfert réversible. C'est Zard[57] et Rizzardo[58] en 1998 qui ont réalisés les premiers travaux sur la RAFT.

Le principe de la RAFT est basé sur l'utilisation d'un agent de transfert de chaîne thiocarbonylthio (agent RAFT) (Figure 11) dans un système de polymérisation radicalaire conventionnelle.

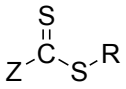


Figure 11 : Formule générale de l'agent de transfert utilisé en RAFT. Z = aryl, alkyl, NR'$_2$, OR', SR' et R = groupe partant homolytiquement de l'agent RAFT.

Comme avec l'ATRP, la RAFT peut être utilisée sur un large choix de monomères (styréniques, (méth)acrylates, esters vinyliques…) mais aussi dans différentes conditions de réactions (masse, solution, émulsion ou suspension).

Afin d'assurer le contrôle de la polymérisation, le choix de cet agent de transfert est une étape importante. Le groupement R doit facilement être libérable sous forme de radical R$^{\bullet}$, qui doit ensuite préférentiellement s'additionner sur le monomère[59]. Le groupement Z doit permettre d'activer la double liaison pour l'addition du radical en croissance[60].

Le processus de polymérisation RAFT est décrit dans la Figure 12 :

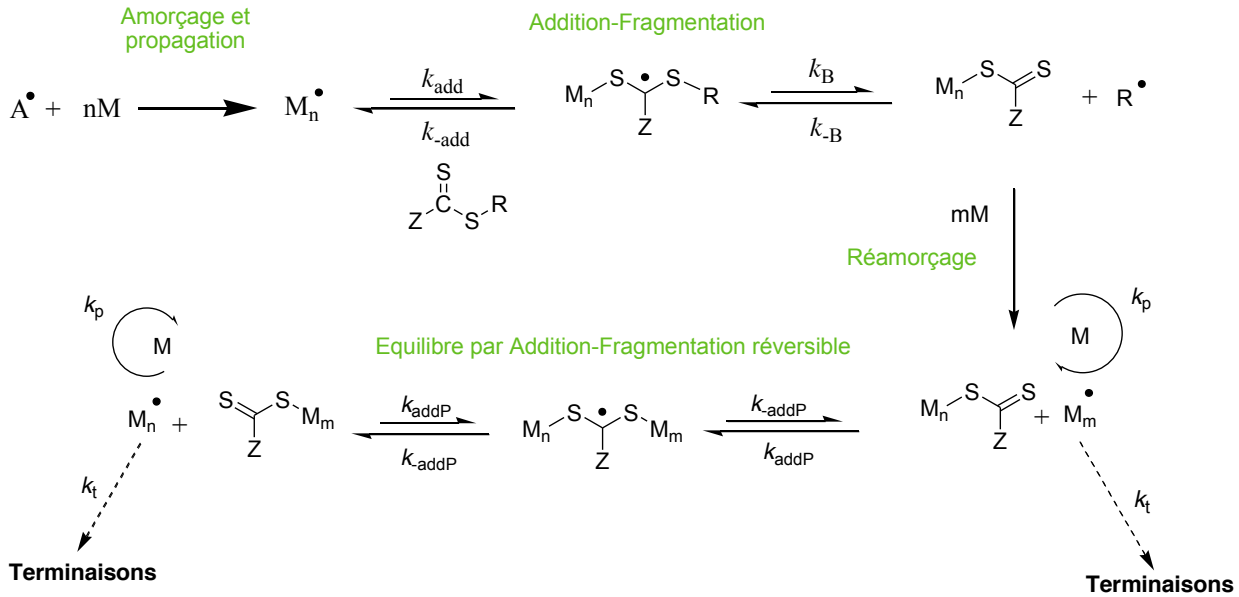


Figure 12 : Principe général du procédé RAFT

Un macroradical propageant (généré grâce à la présence d'un amorceur radicalaire classique) peut s'additionner sur la double liaison C=S de l'agent RAFT : le radical adduit

ainsi formé peut, par fragmentation (β-scission), soit revenir aux espèces de départ, soit donner un nouveau radical R·, capable de réagir avec le monomère (réamorçage). Il s'ensuit l'établissement d'un équilibre de transfert de chaîne par addition-fragmentation entre les espèces dormantes (polymère avec bout de chaîne thiocarbonylthio ou agent macroRAFT) et les espèces radicalaires actives en croissance. Il est crucial que cette réaction de transfert entre un macroradical et une chaîne dormante soit plus rapide que la propagation afin de permettre un contrôle optimal de la polymérisation[61]. Suivant la constante de terminaison k_t, la recombinaison de deux chaînes croissantes conduit à la formation de polymère mort qui ne peut plus se propager.

En résumé, cette technique de polymérisation récente est simple à mettre en œuvre et permet de contrôler une large gamme de monomère. Néanmoins, la RAFT possède 2 inconvénients majeurs : l'absence d'un agent de transfert universel permettant le contrôle de la polymérisation de monomères de nature différente et un problème de toxicité avec la présence de dérivés soufrés. La technologie MADIX[62] (Macromolecular Design by Interchange of Xanthates), développée par Rhodia permet de minimiser le problème de toxicité.

- **Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes NMP**

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes NMP est basée sur un équilibre de terminaison réversible entre le (macro)radical en croissance et un radical nitroxyde qui agit comme agent de contrôle pour donner une (macro)alkoxyamine comme espèce dormante[63]. Les nitroxydes (R1)(R2)N-O· sont des radicaux persistants voire stables, du fait de la délocalisation de l'électron libre sur l'azote et l'oxygène, donnant naissance à deux formes mésomères. Les nitroxydes sont ainsi suffisamment stabilisés pour ne pas pouvoir se coupler entre eux ou amorcer une réaction de polymérisation. Cependant, ils peuvent se coupler de manière réversible avec des radicaux carbonés beaucoup plus réactifs pour former des alcoxyamines. En effet, la liaison C-O de l'alcoxyamine peut se rompre homolytiquement sous l'action de la température ou selon la structure des alcoxyamines sous l'influence de la lumière[64].

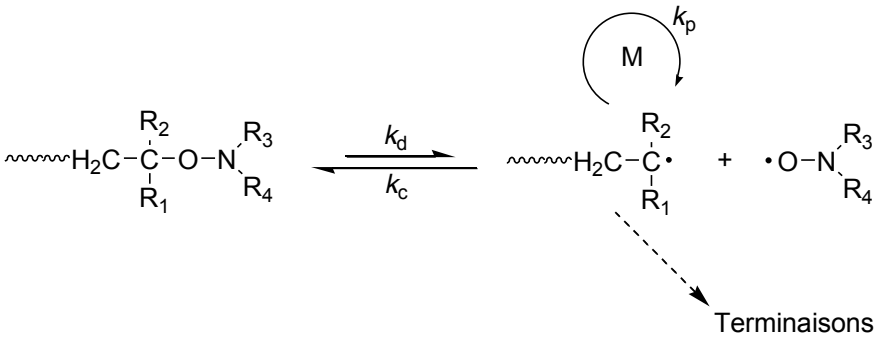


Figure 13 : Mécanisme général de polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes.

La cinétique de polymérisation est gouvernée à la fois par l'équilibre activation-désactivation (avec comme constante d'équilibre K= k_d/k_c) et l'effet radical persistant. L'effet radical persistant[65] (« Persistent Radical Effect », PRE) est un effet cinétique d'auto-régulation des réactions de terminaisons irréversibles qui intervient dans les systèmes de PRC comme la NMP ou l'ATRP. Dans les premiers instants de la réaction de polymérisation, les radicaux propageants peuvent soit réagir réversiblement avec l'agent désactivant (nitroxyde ou cuivre (II)), soit subir une réaction de terminaison irréversible. Les agents désactivants (radicaux persistants) ne pouvant pas subir de réaction de terminaison irréversible, il s'ensuit une accumulation au cours du temps d'un excès d'agent désactivant dans le milieu réactionnel. Les radicaux propageants réagissent alors préférentiellement en se terminant réversiblement avec les agents désactivants présents en excès, et l'équilibre d'activation-désactivation se met en place durablement.

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes NMP est considérée comme une méthode simple à mettre en œuvre. En effet, contrairement à la RAFT et l'ATRP, la NMP ne nécessite qu'un seul composant, une alcoxyamine, pour l'amorçage et le contrôle de la polymérisation. Enfin, de part sa toxicité plus faible comparée à ses homologues ATRP ou RAFT, il n'est pas nécessaire d'éliminer le nitroxyde résiduel en fin de réaction.

Depuis ces 15 dernières années, beaucoup de travaux ont permis de réduire les principaux inconvénients de la polymérisation par NMP. Par exemple, avec le développement de nitroxydes appropriés[66,67,68] et une amélioration des conditions expérimentales, il a été possible de diminuer significativement la température de réaction en maintenant un taux de conversion élevé avec un bon contrôle. Il a également été possible d'élargir la gamme de monomères compatibles avec un processus de NMP : acrylates[69,70], acrylamides[71,72], diènes[73],

et d'autres monomères fonctionnels qui ne sont pas toujours utilisés avec d'autres techniques de polymérisation comme les esters vinyliques[74,75], les amides vinyliques[76] ou encore les acétales cycliques[77,78]. Une des limites de la NMP concerne le contrôle des méthacrylates. Afin de pallier ces inconvénients, d'autres méthodes de synthèse sont utilisées telles que l'utilisation d'autres agents de contrôle[79,80,81] ou encore l'utilisation d'un comonomère, par exemple le styrène[82].

En résumé, la polymérisation contrôlée par les nitroxydes NMP est devenue une technique de PRC mature présentant de nombreux avantages. De plus, contrairement à l'ATRP, la NMP n'utilise pas de complexe métallique qui nécessite une étape de purification supplémentaire et limite le développement industriel. C'est pourquoi nous avons choisi cette méthode de polymérisation pour la synthèse de nos copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS.

1.3 Perspectives industrielles des copolymères à blocs

Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'il existait de nombreuses voies de synthèse pour l'obtention de copolymères à blocs qui sont des matériaux très intéressants grâce à leur capacité à s'auto-assembler à l'état solide ou en présence de solvants sélectifs.

La polymérisation anionique a beaucoup été étudiée et utilisée pour créer des copolymères à blocs à architecture contrôlée avec une faible dispersité. Ces copolymères à blocs ont rapidement démontré des propriétés physico-chimiques originales avec des performances prometteuses pour diverses applications. Par exemple, les thermoplastiques élastomères SBS, composés de poly(styrène) et de polybutadiène, qui se comportent comme des caoutchoucs élastomères à température ambiante mais peuvent être mis en œuvre comme des thermoplastiques lorsqu'ils sont chauffés. Cependant, les conditions rigoureuses imposées par la polymérisation anionique comme la grande pureté des monomères et des solvants rend difficile la synthèse d'une large variété de polymères par cette technique.

Afin de surmonter ces inconvénients, la polymérisation radicalaire contrôlée est une méthode attractive pour le milieu industriel notamment pour sa facilité de mise en œuvre, sa reproductibilité et sa compatibilité avec les milieux aqueux ou les groupes fonctionnels.

Même si l'envol de ces techniques tarde à arriver dans le milieu industriel, certaines sociétés telles que Daikin Industries[83] et Dupont[84] les ont utilisées en premier.

Les techniques de PRC les plus évoluées, comme la NMP, l'ATRP et la RAFT/MADIX ont toutes conduites à la commercialisation de polymères de spécialité[85]. La NMP a permis de commercialiser de nouveaux dispersants de pigments pour des revêtements de technologie avancée (CIBA EFKA)[86,87]. Plus récemment, la société Arkema qui commercialise le Blocbuilder (MAMA-SG1) utilisé pour la NMP a validé la faisabilité industrielle de la synthèse de copolymères à blocs par NMP à l'échelle de la tonne. Arkema commercialise aujourd'hui une gamme de copolymères à blocs dont les copolymères acryliques Nanostrenght® qui ont la faculté de s'ordonner à l'échelle nanométrique lorsqu'ils sont ajoutés en faible quantité dans une matrice polymère. La technologie des Nanostrenght® permet de conjuguer une résistance aux chocs avec une certaine élasticité même en milieu humide. Ces copolymères acryliques Nanostrenght® sont utilisés pour la réalisation de matériaux composites, d'adhésifs ou encore de vitrages automobiles. Kaneka a utilisé l'ATRP pour développer des polymères à base de polyacrylates. Ces polymères possèdent d'excellentes performances et peuvent être utilisés pour différentes applications (adhésif, mastic, revêtement, joints…)[88,89]. La technique MADIX est utilisée par Rhodia pour commercialiser des copolymères à blocs amphiphiles (Rhodixan) qui sont des stabilisateurs d'émulsion.

La PRC permet aujourd'hui d'obtenir des polymères de hautes performances avec des propriétés spécifiques pouvant intéresser les marchés du cosmétique, du biomédical, du textile, de l'automobile, de l'aéronautique ou encore de l'électronique. Cependant, malgré le potentiel de ces matériaux, le nombre de produits commercialisés reste limité et le développement est plus lent que prévu. Ceci peut être dû au coût élevé des agents utilisés pour les techniques de PRC ainsi qu'aux étapes de purification qui peuvent entraîner des surcoûts. Ainsi, afin d'améliorer l'équilibre coût/performance et faciliter la commercialisation, il est nécessaire de rechercher de nouveaux agents de polymérisation peu couteux et d'améliorer les techniques de synthèse afin d'éviter les étapes de purification.

Afin d'améliorer le développement de ces matériaux innovants, il est fondamental de déterminer systématiquement les relations structure macromoléculaire/performance des matériaux. C'est précisément dans ce contexte que s'inscrivent mes travaux de thèse.

Plus particulièrement, nous nous intéresserons à l'utilisation des copolymères à blocs comme électrolytes polymères solides (SPE) utilisés dans les batteries au lithium métallique (LMP). Afin d'atteindre cet objectif, une caractérisation détaillée des matériaux synthétisés doit être réalisée au moyen de techniques d'analyse puissantes.

2 Caractérisation chimique des copolymères à blocs

Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'il existait différentes voies de synthèse pour l'obtention des copolymères à blocs. Cependant, tous ces modes de synthèse ne permettent pas d'obtenir des copolymères parfaitement purs. En effet, des réactions secondaires entrainant la formation d'espèces non souhaitées, telles que les homopolymères parents, sont inévitables. Les homopolymères parents correspondent dans le cas d'un dibloc X-*b*-Y ou d'un tribloc Y-*b*-X-*b*-Y aux homopolymères X et Y. Ces produits non désirés peuvent fortement influencer les propriétés finales et les performances des matériaux. En effet, celles-ci sont directement liées à la composition chimique des chaînes de polymère, leur masse molaire, architecture, tacticité etc. Afin d'établir des relations structure/composition-propriétés finales de ces matériaux, il est donc important de réaliser une caractérisation chimique complète et précise des copolymères à blocs. Toutefois, la caractérisation des polymères à architectures complexes est souvent très difficile. Ainsi, des techniques de pointes et des techniques multidimensionnelles doivent être mises en œuvre afin d'obtenir toutes les informations nécessaires sur l'hétérogénéité des copolymères à blocs.

Dans la suite de ce document, nous décrirons les techniques analytiques les plus utilisées pour la caractérisation chimique des copolymères à blocs.

2.1 Résonance Magnétique Nucléaire

2.1.1 RMN du proton classique

La résonance magnétique nucléaire du proton RMN ^{1}H est souvent utilisée pour l'étude de la composition chimique des copolymères à blocs. En règle générale, les copolymères à blocs sont obtenus par la polymérisation d'au moins un second bloc à partir

d'un polymère macro-amorceur de masse molaire (M_n) connue. L'intégration des signaux correspondant aux protons du deuxième bloc est comparée à l'intégration des signaux du premier bloc. Ainsi, il est possible de déterminer la valeur du M_n du second bloc et par conséquent la composition du copolymère à blocs. Cependant, il est impossible en RMN du proton classique de différencier les signaux attribués aux homopolymères de ceux correspondant au copolymère à blocs. Par conséquent, lorsque l'échantillon de copolymères à blocs contient des homopolymères, l'intégration des signaux des différents blocs apparaît supérieure à la réalité et le M_n est surestimé.

De plus, dans le cas des copolymères à blocs amphiphiles le signal RMN est très affecté par leur auto-assemblage en solution pour former des micelles[90]. En effet, une diminution sélective de la mobilité locale des blocs, résultant de leur solubilité réduite, pourrait conduire à un élargissement des signaux et limiter leur détection[91].

La RMN du proton classique est donc une méthode limitée concernant l'étude de la composition chimique des copolymères à blocs. Dans ce contexte, la RMN DOSY (« Diffusion Ordered Spectroscopy ») apparaît comme une méthode alternative intéressante.

2.1.2 RMN DOSY (« Diffusion Ordered Spectroscopy »)

La RMN DOSY est une technique d'analyse rapide (10 à 30 minutes par expérience), basée sur la technique PGSE (« Pulsed Gradient Spin Echo »)[92,93,94]. La RMN DOSY est une technique de RMN en deux dimensions. La première dimension représente les déplacements chimiques RMN et la deuxième dimension correspond aux coefficients de diffusion[95]. La RMN DOSY a été appliquée avec succès pour la caractérisation d'homopolymères[96,97,98,99] ou de copolymères greffés[100,101].

L'analyse en RMN DOSY des copolymères à blocs reste encore limitée. En effet, la dispersité des polymères ainsi que les calculs permettant d'accéder aux valeurs de diffusion compliquent l'analyse des données expérimentales. Ainsi, peu d'étude par cette technique ont été réalisées sur les copolymères à blocs[102,103].

Néanmoins, une méthode de caractérisation en RMN DOSY des copolymères à blocs à base de POE et de PS a récemment été développée par S. Viel et *al*.[103] et appliquée lors de la thèse de D.Glé[179]. Ils ont pu mettre en évidence la présence ou l'absence d'homopolymères

parents dans des copolymères diblocs PS-*b*-POE. Les études n'ont pas encore été réalisées sur les copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS mais restent un enjeu intéressant.

La RMN DOSY est une technique puissante pour l'étude des copolymères à blocs. Cependant, nous n'avons pas choisi de développer cette méthode pour l'étude de nos PS-*b*-POE-*b*-PS car cette technique est difficile d'accès pour notre laboratoire. Nous souhaitons développés une méthode basée sur des techniques facilement accessible au sein de notre équipe.

2.2 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est devenue un outil important pour l'analyse des polymères surtout depuis le développement des méthodes d'ionisation douces. Les macromolécules synthétiques peuvent être ionisées par MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization)[104,105] ou par ionisation par électrospray (ESI)[106,107]. La technique électrospray, qui consiste à former des ions en phase gazeuse par électronébulisation d'un analyte en solution, se prête très bien à l'ionisation des polymères synthétiques jusqu'à une masse d'environ 5 000 g.mol^{-1}. L'ionisation par désorption laser assistée par matrice (MALDI) permet d'étudier des polymères synthétiques de masse molaire allant jusqu'à 1 Million de Dalton (Da). L'ionisation par MALDI est par conséquent plus intéressante pour l'étude de polymères de hautes masses molaires.

L'étude des spectres MALDI-MS permet de déterminer la masse des unités monomériques et des groupes terminaux, mais également la masse molaire moyenne en nombre (M_n), la masse molaire moyenne en poids (M_w) et par conséquent la dispersité ($Đ$) si cette dernière n'est pas trop élevée. En effet, pour une analyse quantitative le nombre de molécules ionisées détectées doit refléter le nombre de chaînes du polymère existant réellement dans l'échantillon.

Cependant, le maintien d'un pouvoir résolutif élevé pour discriminer des macromolécules de très grandes tailles est limité[108]. En outre, le rendement d'ionisation des espèces n'est pas indépendant de leur taille[109]. Par conséquent, des estimations précises des masses molaires moyennes par MALDI sont limitées à des échantillons de polymères monodisperses, typiquement avec $Đ$ inférieur à 1,2[110]. Un point clé dans la réussite d'une

analyse MALDI-MS est la préparation de l'échantillon. En raison de la diversité des matériaux polymères et du rôle ambigu de la matrice aucun protocole standard n'est disponible. Les méthodes de préparation des échantillons sont généralement développées à partir de protocoles publiés et qui correspondent aux polymères étudiés. Le choix des conditions expérimentales de préparation des échantillons dépend non seulement de la nature chimique du polymère étudié mais aussi de sa taille[111]. Dans ce contexte, le choix des conditions expérimentales appropriées pour l'analyse MALDI de copolymères à blocs peut devenir une tâche fastidieuse.

Bien que les analyses par MALDI-MS aient été réalisées avec succès pour différents copolymères[112,113], le cas des copolymères à blocs amphiphiles tels que les diblocs POE-*b*-PS, dans lesquels l'hydrophobicité des deux blocs est très différente, reste un défi. En effet, malgré beaucoup d'efforts pour optimiser les conditions expérimentales, aucun signal n'a pu être détecté en spectrométrie de masse à partir des copolymères à blocs amphiphiles. La qualité des données spectrales dépend de facteurs tels que la co-cristallisation, l'homogénéité du mélange matrice/polymère, le choix et la nature de la matrice et/ou du solvant. La solubilité de la matrice et du copolymère à blocs dans un même solvant est critique pour l'analyse du copolymère.

Une approche alternative à l'analyse directe de ces copolymères à blocs par spectrométrie de masse, est de réaliser un clivage chimique spécifique de chacun des blocs afin de produire deux homopolymères. La scission spécifique entre les blocs dans un copolymère a déjà été publiée pour l'étude du comportement des polymères biodégradables[114,115]. Par exemple, l'hydrolyse basique a été utilisée pour obtenir des homoPS à partir de PS branché. De même, le clivage d'une fonction éther de triéthyle entre les deux blocs d'un copolymère POE-*b*-PS a été réalisé pour caractériser chaque bloc individuellement[116].

Girod et *al*.[117] ont réalisé une hydrolyse de la liaison ester sur des copolymères diblocs POE-*b*-PS pour déterminer les paramètres de distribution des différents blocs par MALDI-MS. La spécificité de la réaction de clivage a été validée pour des copolymères de petite taille (bloc POE de 2 000 et 5 000 g.mol^{-1} et bloc PS allant de 4 000 à 21 000 g.mol^{-1}) en utilisant à la fois l'ionisation par MALDI et l'ionisation par électrospray (ESI). Les valeurs de M_w et M_n obtenues en spectrométrie de masse ont révélé un bon accord avec celles mesurées en chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Bien que la spectrométrie de masse soit un outil puissant, la préparation des échantillons est une étape difficile. De plus, lors de notre étude nous étudions des copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS avec des blocs POE de 35 000 g.mol^{-1}et des blocs PS allant 10 000 à 50 000 g.mol^{-1} difficiles à cliver totalement et à ioniser. Pour finir, cette technique ne nous permet pas d'obtenir des informations sur la présence d'homopolymères parents dans nos échantillons. C'est pourquoi nous n'avons pas retenu cette technique pour l'analyse des copolymères à blocs synthétisés. Comme indiqué précédemment, notre choix s'est porté sur l'HPLC.

2.3 Chromatographie liquide

Les techniques de chromatographie liquide à haute performance (HPLC) sont des méthodes particulièrement puissantes et attractives pour l'étude des polymères[118,119,120]. En fonction de l'interaction entre l'échantillon polymère, la phase stationnaire et la phase mobile, trois mécanismes d'élution différents peuvent avoir lieu[121] (Figure 14) :

- La **chromatographie d'exclusion stérique (SEC)** où les interactions entre le polymère et la phase stationnaire sont nulles et le volume d'élution diminue avec l'augmentation de la masse molaire.
- La **chromatographie d'interaction (IC)** où le polymère interagit avec la phase stationnaire. Le volume d'élution augmente alors exponentiellement avec la masse molaire.
- La **chromatographie liquide aux conditions critiques (LC CC)**, conditions intermédiaires entre la SEC et l'IC où la rétention est indépendante de la masse molaire des polymères.

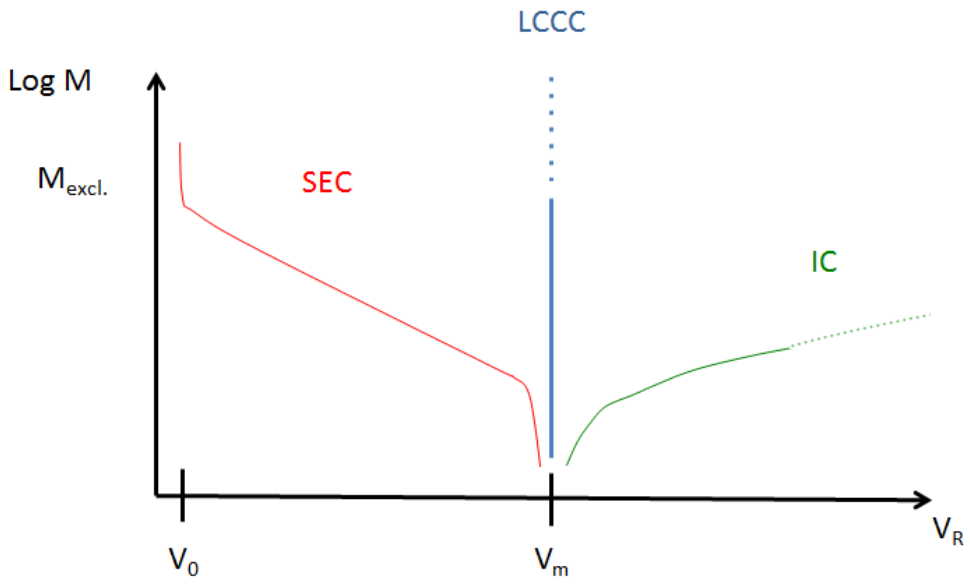


Figure 14 : Principaux modes d'élution en chromatographie liquide.

La chromatographie d'exclusion stérique est une technique de choix pour mesurer les masses molaires et la dispersité des polymères naturels et synthétiques. Ces informations sont obtenues rapidement, simplement et le coût d'une analyse est relativement faible. Cependant, la SEC possède quelques limitations pour la caractérisation des copolymères à blocs. En effet, la sélectivité[122] de la séparation étant limitée, les homopolymères parents présents dans l'échantillon ne sont souvent pas séparés du copolymère à blocs.

La chromatographie liquide aux conditions critiques[123] est une méthode très utilisée pour la séparation des copolymères en fonction de la longueur d'un des blocs. La sélection des phases stationnaire et mobile ainsi que de la température est une étape importante afin d'établir les conditions critiques spécifiques à un polymère donné. Aux conditions critiques, un homopolymère est dit « chromatographiquement invisible », autrement dit son élution est indépendante de la masse molaire, grâce aux effets d'exclusion stérique et d'interaction qui se compensent. Ainsi, dans le cas de copolymères à blocs, le bloc aux conditions critiques est invisible pour la colonne chromatographique et l'élution dépend uniquement de la masse molaire du second bloc. Le copolymère à blocs peut alors être séparé de l'homopolymère parent qui est élué aux conditions critiques. Cette méthode a été employée pour l'étude de différents copolymères à blocs ainsi que pour des polymères fonctionnels[124,125,126].

Récemment, de nombreux auteurs ont reporté avec succès des procédures de chromatographie liquide aux conditions critiques pour caractériser les copolymères diblocs

POE-*b*-PS. Les conditions critiques pour le POE ont été établies[127,128] et sont telles que le PS élue en mode SEC. Inversement, aux conditions critiques du PS, le bloc qui élue en exclusion est le POE[129,130]. Cependant, les études réalisées aux conditions critiques du POE mettent en œuvre une phase mobile composée d'eau et de solvant organique comme l'acétone, l'acétonitrile ou encore le méthanol. Or ces phases mobiles sont restreintes aux copolymères à blocs où le second bloc possède une solubilité similaire au POE ou une masse molaire suffisamment faible[131] pour éviter les risques de précipitation. Ceci peut alors être un obstacle pour la caractérisation de la composition chimique de diblocs POE-*b*-PS ou de triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS.

De plus, de manière générale en LC CC, la haute sensibilité des conditions critiques par rapport à la composition de l'éluant et la température limitent la reproductibilité inter-laboratoire et la répétabilité intra-laboratoire[132,133]. Le taux de recouvrement (rapport de la quantité d'analyte en sortie de colonne sur la quantité d'analyte injecté) observé pour des polymères de hautes masses molaires peut-être faible[134] et constitue ainsi un autre facteur limitant de cette technique. Enfin, pour obtenir une séparation complète des homopolymères parents présents dans le copolymère à blocs, deux systèmes LC CC indépendants doivent être mis en place.

La chromatographie liquide aux conditions limites de désorption (LC LCD) mise en place récemment par D. Berek[135,136,137,138,139,140] permet de séparer simultanément en une seule analyse chaque homopolymère parent présent dans le copolymère à blocs. Le principe de cette méthode repose, comme la LC CC sur la combinaison de 2 mécanismes différents : le mécanisme d'exclusion qui fait que les macromolécules éluent plus rapidement que les molécules de plus faibles masses molaires, telles que les molécules de solvant, et le mécanisme d'adsorption grâce auquel les macromolécules peuvent être retenues sur la phase stationnaire, sous l'action d'un certain volume de solvant promoteur d'interaction, appelé barrière. Cette technique puissante sera particulièrement développée dans le second chapitre.

Ces différentes techniques chromatographiques peuvent également être facilement couplées entre elles[141,142] ou à d'autres techniques spectroscopiques comme la RMN ^{1}H[143,144] ou l'Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)[145,146] afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la composition des échantillons.

Au vu des capacités de ces techniques chromatographiques, nous avons décidé de les appliquer pour l'étude approfondie de la composition chimique de nos échantillons de

copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS[147] d'intérêt pour une application en tant que SPE utilisés dans la technologie LMP.

3 Intérêt des copolymères à blocs en vue d'une application électrolytes polymères solides (SPE)

Le développement de nouvelles technologies de stockage de l'énergie connaît un essor important avec l'explosion de l'électronique portable et, dans un contexte de développement durable, avec le développement des voitures électriques. Dans cette optique de protection de l'environnement, il est également important de trouver des solutions afin de réduire le taux de pollution lié au fonctionnement et à la récupération des batteries usées. De nouvelles voies « propres » dans le domaine de stockage de l'énergie sont étudiées par la communauté scientifique et la recherche industrielle. Parmi les différentes technologies de stockage de l'énergie les batteries au lithium métallique sont d'excellentes candidates car elles présentent un excellent compromis entre le poids, le volume et les performances de la batterie (autonomie, puissance…).

3.1 La batterie Lithium-Métal-Polymère (LMP)

Le lithium métallique est un matériau très prometteur dans le rôle d'électrode négative pour les batteries rechargeables. En effet, le lithium métallique est un métal facilement ionisable et très léger (M_{Li} = 6 ,94 g.mol^{-1}, ρ = 0,53 g.cm^{-3}) qui possède une grande densité d'énergie théorique, supérieure à celle obtenue avec l'accumulateur Li-ion (Figure 15).

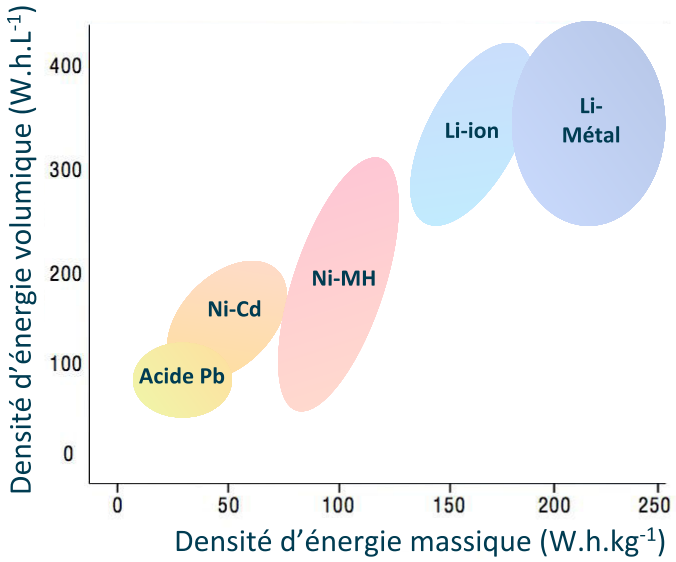


Figure 15 : Densité d'énergie volumique en fonction de la densité d'énergie massique des différents types de batterie[148].

L'utilisation d'une anode au lithium métal connaît un développement continu depuis 1970[149] mais dans les années 80 une série d'incidents dus aux accumulateurs au lithium métal dans des systèmes électroniques marque l'arrêt de leur commercialisation au grand public. Ces batteries étaient composées d'une anode en Li-métallique, d'un électrolyte composé de liquide aprotique chargé en sel, et d'une cathode. Avec ce type de système, lors de la charge, le lithium métallique peut se déposer sous forme d'un électro-dépôt irrégulier appelé dendrite[150,151].

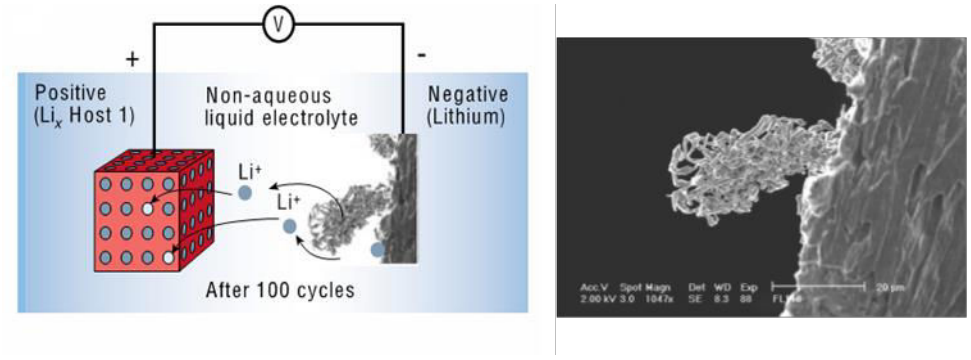


Figure 16 : Représentation schématique du fonctionnement d'une batterie avec une anode Li-Métallique et image MEB d'une dendrite de Lithium à la surface de l'anode[152].

Ces dépôts de lithium métal irréguliers, peuvent traverser complétement l'électrolyte pour entrer en contact avec la cathode et conduire au court-circuit de la batterie entraînant des problèmes évidents de sécurité (risque d'incendie, voire d'explosion).

Afin d'éviter la formation de dendrites, deux approches ont été développées :

- La technologie « Rocking-chair » ou « Lithium-ion »
- La technologie « Lithium Metal Polymer » « LMP »

Dans la technologie « Rocking-chair », l'anode est un matériau d'insertion qui ne contient pas de lithium métallique. Cette technique repose sur le principe suivant : durant la décharge, les ions lithium basculent d'une électrode négative à une électrode positive. Les ions sont ensuite réinsérés dans l'électrode négative lors de la charge.

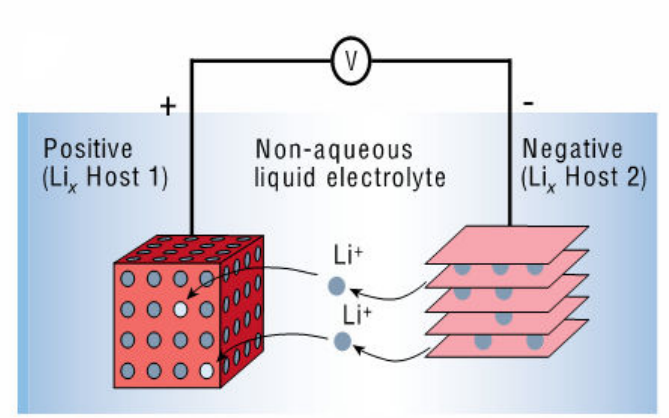


Figure 17 : Principe de la technologie Lithium-ion ou « Rocking-chair ».

Cette technologie, dite « lithium-ion » représente aujourd'hui une des solutions les plus répandues pour tous dispositifs fonctionnant à température ambiante[153]. Toutefois, ce type de système ne permet pas d'exploiter le potentiel du lithium métallique. De plus, le coût élevé et les problèmes de sécurité intrinsèques liés à l'utilisation d'électrolytes liquides limitent son extrapolation à des batteries de plus grande taille.

Dans la technologie « LMP », les électrolytes liquides ou gels ont été substitués par une membrane polymère conductrice ionique sans solvant. C'est en 1979 que M. Armand propose l'utilisation d'électrolyte polymère (appelé aussi « Solid Polymer Electrolyte » SPE) au sein d'une batterie solide[154]. L'intérêt principal d'utiliser un SPE, outre la facilité de mise en forme et de packaging, est de pouvoir bloquer mécaniquement la dendrite et donc d'éviter les courts-circuits. L'entreprise française Blue Solution commercialise une batterie basée sur la technologie LMP[155] (Figure 18) intégrée notamment dans la voiture électrique Bluecar, utilisée par exemple dans le programme Autolib à Paris. Actuellement, Blue Solution propose un système SPE composé d'un mélange de polymères (POE /poly(fluorure de vinylidène)

PVDF). Cependant, ce système nécessite une température d'utilisation élevée (80°C). Afin d'améliorer les performances de la batterie, il serait souhaitable de développer une batterie LMP possédant une conductivité ionique supérieure à 2,4 $S.cm^{-1}$ à 40°C avec un module d'Young supérieur à 30 MPa afin d'éviter la formation de dendrites. Dans ces conditions normales d'utilisation, cette batterie doit disposer d'une durée de vie supérieure à 3 000 cycles de charge-décharge.



Figure 18 : Batterie LMP commercialisée par Blue Solution[155]

Il est à noter que la société américaine SEEO[156] commercialise également des batteries utilisant la technologie LMP. Le SPE utilisé par SEEO est composé de dibloc POE-*b*-PS. Néanmoins, cette technologie possède également une limitation au niveau de la température de fonctionnement (de 60°C à 80°C)[157] : cela implique qu'une partie de l'énergie de la batterie est détournée afin de maintenir une température élevée. Seules les applications nécessitant de hautes densités d'énergies, comme les véhicules électriques ou les générateurs de secours, peuvent utiliser ce système. Afin de diminuer la température d'utilisation des batteries de type LMP, de nombreux travaux de recherche sont actuellement en cours et étudient une grande variété d'électrolytes polymères solides et de sels de lithium. Le paragraphe suivant décrit les différents types de SPE étudiés actuellement.

3.2 Les électrolytes polymères solides (SPE)

Les électrolytes à base de polymère peuvent aujourd'hui être classés en 5 catégories reportées dans le tableau suivant :

Tableau 1: Résumé des SPE

Type d'électrolytes	Principe	Avantages	Inconvénients
Conventionnels ou « Dry SPE »	Electrolyte polymère solide préparé en dissolvant un sel de lithium dans un polymère hôte (par exemple le POE (poly(oxyde d'éthylène)) ou le POP (poly(oxyde de propylène))[158].	Bonne dissolution du sel de lithium. Bonne conductivité ionique.	Température d'utilisation élevée. Propriétés mécaniques faibles.
« Polymer in salt »	Large proportion de sel mélangée à une faible quantité de polymère (POE ou POP)[159,160]. Les ratios [OE]/[Li]*[1] peuvent atteindre 1/3.	Bonne conductivité à température ambiante[161].	Cristallisation à basse température. Mauvaise tenue mécanique. Coût élevé du sel de lithium.
« Polymères gélifiés » (GPE)	Matrice de polymère imbibée avec de l'électrolyte liquide aprotique pour ne pas dégrader le lithium. Le poly(chlorure de vinyle) (PVC)[162] ou le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)[163] chargés en sel de lithium sont typiquement utilisés.	Conductivité à température ambiante.	Résistance mécanique faible. Instabilité chimique.
Complexes polymères/sels plastifiés	Mélange entre un SPE conventionnel et une petite quantité de plastifiant comme des glymes[164] (PEG de faible masse molaire) ou des éthers couronnes[165].	Bonne conductivité.	Mauvaise tenue mécanique. Stabilité chimique.
Electrolytes polymères composites	Dispersion d'une faible quantité de nanoparticules dans une matrice de polymère. Ces nanoparticules peuvent être des oxydes inorganiques comme SiO_2[166], TiO_2 ou encore Al_2O_3[167].	Amélioration de la tenue mécanique.[168]	Dispersion hétérogène des particules inorganiques au sein de la matrice polymère.

[*] Le ratio [OE]/[Li] correspond au rapport molaire de POE sur le sel de lithium.

Cependant, ces 5 catégories d'électrolytes ne remplissent pas complétement le cahier des charges et possèdent des limitations au niveau de la température d'utilisation, des propriétés mécaniques ou encore de la stabilité chimique. Lors de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à la première catégorie c'est-à-dire aux électrolytes conventionnels solides ou « dry SPE ».

Afin de pallier les inconvénients présents avec l'utilisation d'homopolymères, des électrolytes solides à base de copolymère à blocs sont utilisés[169]. Ces derniers ont démontré une remarquable capacité à conduire les ions lithium tout en prévenant la croissance des dendrites. Les avantages des copolymères à blocs résident dans leur capacité à combiner plusieurs propriétés au sein d'un même matériau. En effet, dans les cas des SPE, les propriétés d'auto-assemblage des copolymères à blocs permettent d'apporter une robustesse mécanique en même temps qu'une bonne conduction des ions à travers les nano-domaines.

3.3 Les copolymères à blocs à base de POE pour les SPE

Le POE est considéré comme un candidat prometteur pour les électrolytes polymères solides en raison de sa faible température de transition vitreuse (T_g environ -40°C), qui favorise le transport de charge et son excellente capacité à dissoudre les sels de lithium[170]. Le transport des ions dans les complexes [POE: sel de lithium] est assisté par le mouvement segmentaire des chaînes amorphes du POE[171,172,173,174]. Cependant, ces complexes [POE: sel de lithium] présentent des phases cristallines, et il a été constaté que la formation de cristallites à 60°C diminuait la conductivité ionique (c'est pourquoi la température d'utilisation de la batterie LMP est supérieure à 60°C). Afin de réduire la cristallinité du POE plusieurs approches ont été effectuées[175].

Comme la mobilité ionique repose sur le mouvement de la chaîne, la diminution de la T_g d'un complexe [polymère:sel] augmente le mouvement de la chaîne et la conductivité ionique. Shi et *al*.[175] ont étudié la mobilité cationique pour des POE de masses molaires différentes et ont constaté que la mobilité des cations diminuait lorsque la masse molaire du POE augmentait jusqu'à atteindre un plateau à 5 000 $g.mol^{-1}$. Cette masse molaire de 5 000 $g.mol^{-1}$ correspond à la masse d'enchevêtrement critique. Bien que ces systèmes avec un bloc POE de faible masse molaire possèdent une haute conductivité ionique, ces performances sont contrées par une diminution de la résistance mécanique. Par conséquent, pour surmonter cette

limitation et obtenir une conductivité ionique élevée tout en conservant une résistance mécanique suffisante, une des approches consiste à ajouter un second bloc polymère au POE afin d'améliorer les propriétés mécaniques.

Ainsi, au cours de ces dernières années, les copolymères à blocs POE-*b*-PS sont devenus les candidats les plus attractifs pour les électrolytes polymère solides en raison de leur performance en batterie et ont été étudiés de façon extensive par l'équipe de Balsara et *al*.[176,177]. Les systèmes à base de POE-*b*-PS de composition symétrique avec le sel de lithium LiTFSI (Figure 19) présentent une nanostructuration de morphologie lamellaire et peuvent atteindre une conductivité ionique de $9x10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ ([Li] / [EO]= 0,085) à 100°C pour un bloc POE de 20 000 $g.mol^{-1}$ et $2x10^{-2}$ $S.cm^{-1}$ pour un bloc POE de 98 000 $g.mol^{-1}$. De plus, ces électrolytes POE-*b*-PS présentent une bonne durée de vie avec une rétention de 80% de leur capacité initiale après 300 cycles à 90°C et une fenêtre de stabilité électrochimique jusqu'à 3,7 V.

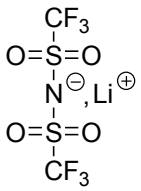


Figure 19 : bis(trifluorosulfone)imide de lithium (LiTFSI).

C'est cette technologie qui est utilisée par SEEO pour la fabrication des batteries LMP. Cependant, leur fonctionnement n'est optimal qu'au-delà de 80° C.

Les copolymères triblocs ABA ont aussi largement été étudiés. Une grande variété du bloc de renfort mécanique est décrite dans la littérature, notamment les triblocs PMMA-*b*-POE-*b*-PMMA ou encore les triblocs PtBMA-*b*-POE-*b*-PtBMA[178]. D. G lé[179] et D. Devaux[180] ont étudié notamment des systèmes triblocs avec un bloc de renfort mécanique composé de PS. Ils ont montré que les copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS avec un bloc central POE de 35 000 $g.mol^{-1}$ étaient de très bons candidats pour être employés à l'échelle industrielle au sein d'accumulateur au lithium métal. Ils possèdent notamment de meilleures propriétés mécaniques que le système dibloc. Blue Solution a réalisé des premiers tests avec le copolymère PS-*b*-POE_{35k}-*b*-PS et les résultats ont été très prometteurs. En effet, l'accumulateur a été utilisé sans perte de capacité plus de 600 cycles à un régime C/2-D/4 (C/2 correspond au régime de charge, 2h pour accomplir la charge complète, et D/4 au régime

de décharge, 4h pour décharger la batterie), dont plus de 400 à 100°C. Après cet essai, une section de la batterie a été réalisée et l'absence de dendrites a été constatée (Figure 20).

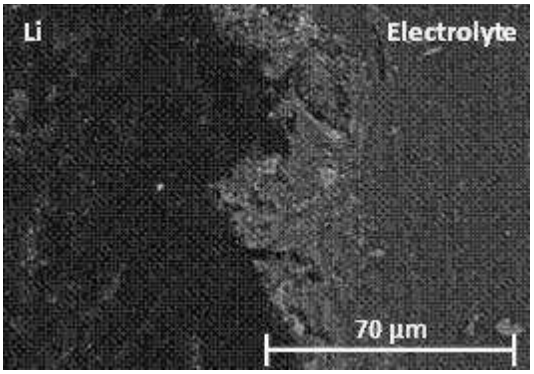


Figure 20 : Image MEB de la section de la batterie après test de cyclage[180].

Malgré ces avancées majeures liées à l'utilisation, entre autres, de PS-*b*-POE-*b*-PS, de nombreux progrès restent encore à réaliser pour améliorer les performances des batteries LMP en termes de sécurité, d'autonomie et de performance. Afin d'atteindre cet objectif et de mieux appréhender le fonctionnement des SPE à base de PS-*b*-POE-*b*-PS, il est fondamental d'établir des corrélations entre la composition, la nanostructuration, les propriétés mécaniques et leur conductivité ionique. C'est précisément dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. Plus particulièrement, une série de copolymères triblocs PS-*b*-POE_{35k}-*b*-PS avec différentes tailles de blocs PS sera synthétisée et leur caractérisation détaillée sera effectuée.

3.4 Etude des paramètres influençant les performances des SPE

Dans cette dernière partie, nous avons recensé l'ensemble des paramètres pouvant avoir une influence sur les copolymères à blocs synthétisés en vue d'une application SPE. Ces paramètres sont les masses molaires des blocs composant les copolymères à blocs à étudier, la composition chimique (proportion PS/POE), la dispersité, la présence d'homopolymère résiduel dans nos échantillons, la nanostructuration qui joue également un rôle crucial sur les propriétés en tant qu'électrolyte solide, la cristallinité qui doit être diminuée pour obtenir une bonne conductivité ionique dès la température ambiante et enfin le nombre de transport. Dans ce paragraphe, seule l'étude des copolymères à blocs à base de POE et de PS linéaires sera

développée. Afin de faciliter la lecture, l'influence de la cristallinité sera décrite ultérieurement dans le troisième chapitre.

3.4.1 Masse molaire du bloc conducteur

Shi et Vincent [181] ont mis en évidence l'existence d'une masse molaire critique M_c égale à 5 000 g.mol^{-1} pour le POE permettant de distinguer deux modes de conductivité ionique :

- Si $M>M_c$ la conduction est uniquement assurée par le mouvement local des chaînes (Région de De Gennes).
- Si $M<M_c$ la conduction est assurée à la fois par le mouvement local des chaînes mais également par le mouvement global des chaînes de POE (Région de Rousse).

Dans notre cas, avec un bloc POE de 35 000 g.mol^{-1}, nous sommes au-dessus de cette masse molaire critique et le mode de conduction sera régi par le modèle de De Gennes. D'après ce modèle, la conductivité ionique sera indépendante de la masse molaire car la conduction ionique est uniquement assurée par le mouvement local des chaînes (Figure 21).

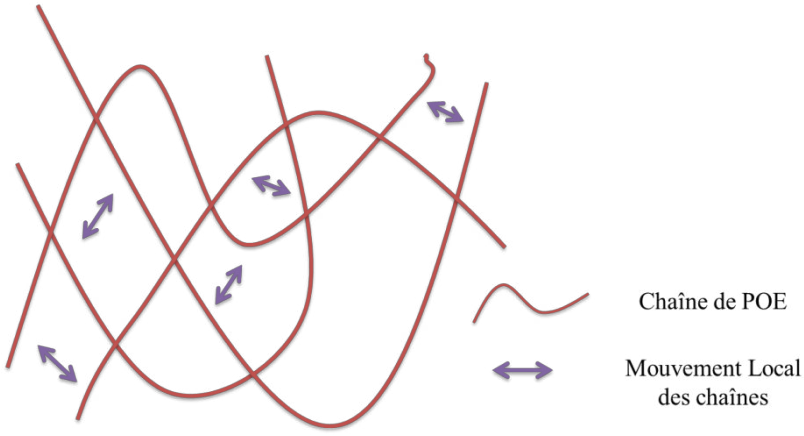


Figure 21 : Représentation schématique du mécanisme de De Gennes.

Des mesures de conductivité ont été réalisées sur des systèmes [POE/LiTFSI] de différentes masses molaires pour vérifier cette théorie. Les données de conductivité obtenues par D. Devaux[180] (Figure 22) sur des systèmes [POE/LiTFSI], avec des masses molaires de POE allant de 200 à 35 000 g.mol^{-1}sont en accord avec la littérature.

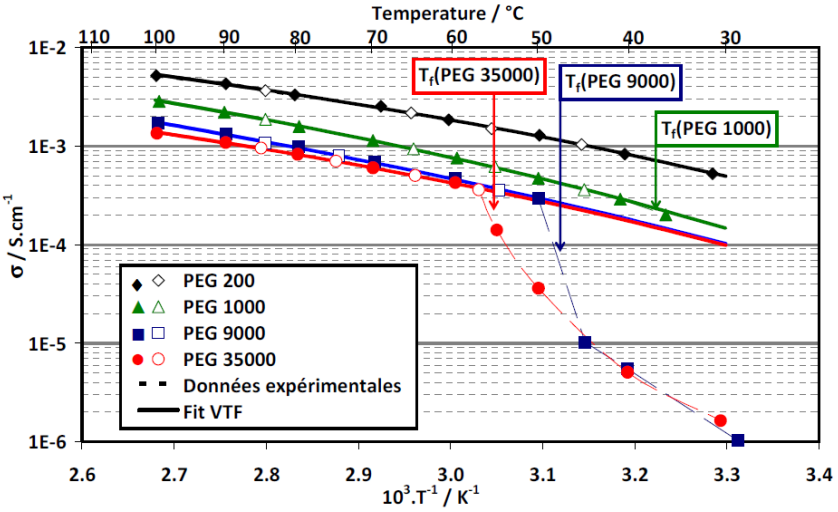


Figure 22 : Conductivité ionique des complexes POE/LiTFSI dopés à [OE]/[Li]=25 pour *M*n= 200, 1 000, 9 000 et 35 000 g.mol^{-1} [180].

Au-dessus du point de fusion du POE, la conductivité ionique décroit rapidement entre 200 g.mol^{-1} et 9 000 g.mol^{-1}, puis plus légèrement entre 9 000 et 35 000 g.mol^{-1}. Nous nous intéresserons dans le paragraphe suivant à l'influence sur les propriétés de conductivité de l'ajout d'un deuxième bloc non conducteur.

3.4.2 Composition

L'ajout de deux blocs PS non conducteurs impacte notamment la conductivité et les propriétés mécaniques des matériaux que nous avons préparés. De plus, le nombre de liaisons covalentes entre le bloc POE et les blocs PS engendre une diminution de la mobilité des chaînes POE localement qui peut être assimilée à un volume « mort » défavorable à la conductivité ionique. L'existence de cette zone amorphe à l'interface POE/PS impacte significativement les propriétés mécaniques et le transport ionique des SPE[182]. Cette zone est représentée sur la Figure 23. Selon l'étude réalisée par Bouchet *et al.*[183] cette zone mesure entre 1 et 2 nm sur des copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS avec un bloc POE central de 9 000 g.mol^{-1}.

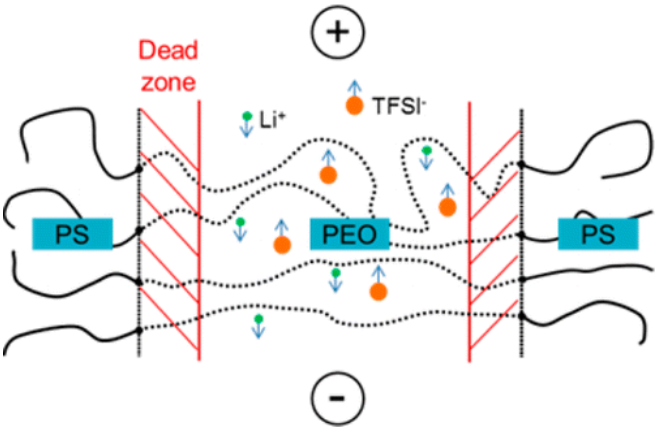


Figure 23 : Illustration de la zone de volume "mort" à l'interface PS/POE dans un copolymère tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS dopé au sel de lithium LiTFSI[183].

L'étude de l'influence de la composition des copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS sur la conductivité et les propriétés mécaniques est détaillée ci-dessous.

- **Influence de la composition des PS-*b*-POE-*b*-PS sur la conductivité**

Les résultats obtenus par David Glé ont montré que pour des copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS, la conductivité augmente avec la proportion de POE (Figure 24).

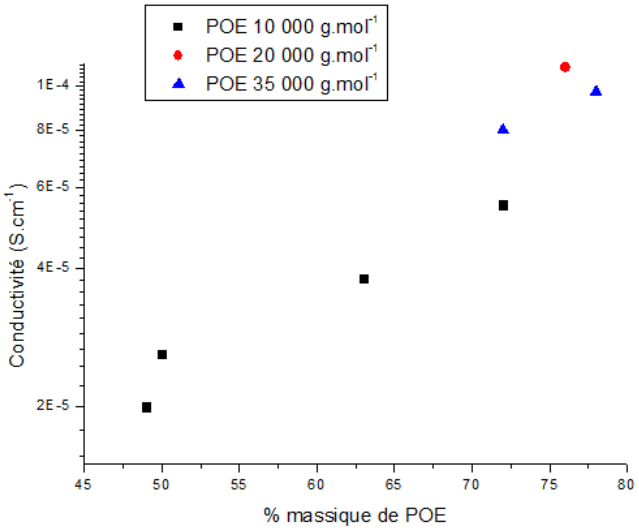


Figure 24 : Conductivité ionique des copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS en fonction du pourcentage massique de POE dans l'électrolyte à 40°C avec un [OE]/[Li]=25[179].

En effet, l'analyse de la Figure 24 montre l'augmentation de la conductivité en fonction de l'augmentation de la proportion de POE dans l'électrolyte. Cette conclusion est valable pour chaque masse molaire de POE (10 000, 20 000 et 35 000 g.mol^{-1}). Bouchet et *al*.[183] ont obtenus les mêmes résultats sur des copolymères triblocs avec des blocs POE de 9000, 10 000 et 35 000 g.mol^{-1} avec un pourcentage massique de POE allant de 36 à 75%. Ce travail a été réalisé pour des taux de dopage [OE]/[Li] de 20 à 30. D'après les auteurs, cette augmentation de la conductivité est bien indépendante de la masse molaire du bloc POE conducteur ainsi que du taux de dopage en sel. Lorsque la proportion de POE augmente, la proportion de phase conductrice de POE augmente, permettant d'obtenir une conductivité plus élevée. Par conséquent, la meilleure conductivité est obtenue pour des copolymères majoritairement composés de POE.

- **Influence de la composition des PS-*b*-POE-*b*-PS sur les propriétés mécaniques**

L'étude des propriétés mécaniques sur des copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS dopés au sel de lithium a également été réalisée par D. Glé[179]. Les valeurs du module d'Young E_y et de la contrainte à la rupture E_r en fonction de la composition en POE sont représentées dans les figures suivantes :

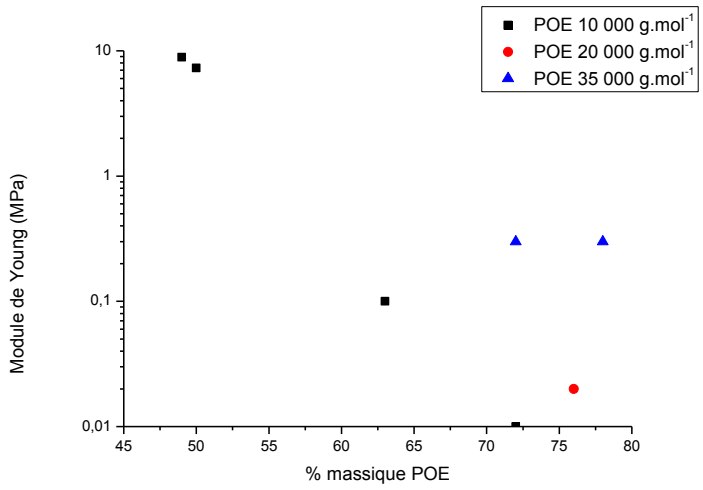


Figure 25 : Module d'Young des copolymères triblocs dopés en sel de lithium [OE]/[Li]= 25 à 60°C.

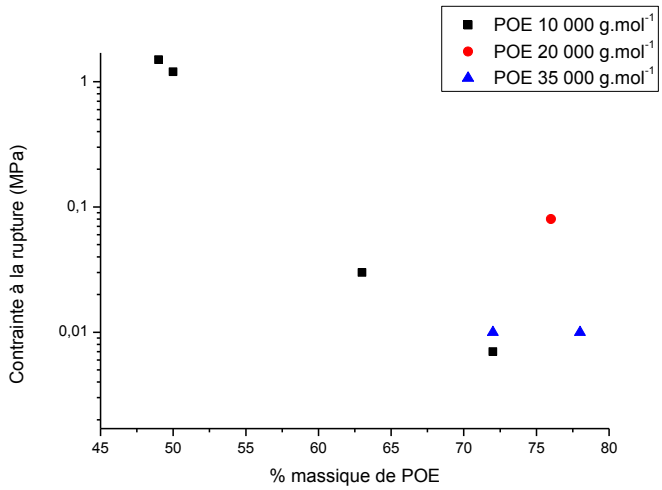


Figure 26 : Contrainte à la rupture des copolymères triblocs dopés en sel de lithium [OE]/[Li]=25 à 60°C.

On remarque, en observant notamment les copolymères avec un bloc POE de 10 000 g.mol^{-1}, que le module d'Young et la contrainte à la rupture sont très influencés par la proportion de POE dans l'électrolyte. Lorsque la phase POE devient supérieure à 65%, l'électrolyte possède une résistance mécanique de l'ordre de celle d'un homoPOE de 100 000 g.mol^{-1} (0,01 MPa). Par conséquent, pour obtenir une bonne résistance mécanique, la phase PS doit être la plus volumineuse possible. On peut également noter que pour les trois masses molaires de blocs POE étudiées (10 000, 20 000 et 35 000 g.mol^{-1}) avec un pourcentage volumique de POE compris entre 72 et 78%, le copolymère tribloc avec le bloc POE de 35 000 g.mol^{-1} possède une meilleure tenue mécanique.

D'après ces études, il semble que selon sa composition, le copolymère tribloc de type PS-*b*-POE$_{35k}$-*b*-POE semble pouvoir combiner une bonne résistance mécanique avec une bonne conductivité. Cependant, les informations obtenues dans les études précédentes sont limitées et doivent encore être complétées afin de rationaliser les paramètres importants liés à l'utilisation des PS-*b*-POE$_{35k}$-*b*-POE en tant que SPE.

3.4.3 Dispersité et présence d'homopolymère résiduel

- **Dispersité**

La dispersité (*Đ*) affecte principalement la nanostructuration des copolymères à blocs et par conséquent la conductivité ionique et les propriétés mécaniques. Les quelques études, réalisées dans ce domaine, ont montré que la dispersité influençait presque tous les aspects de l'auto-assemblage des copolymères à blocs. En effet, lors de l'augmentation de la dispersité d'un bloc :

- La distance inter-domaine augmente[184,185].
- L'épaisseur d'interface augmente également[186,187].
- Des transitions de phase peuvent être induites[188,189].
- La température de transition d'ordre-désordre peut changer[190].

En plus de ces changements dans la mésostructure d'équilibre, un phénomène de macroséparation de phase peut apparaître lorsque la dispersité est élevée[191]. Cependant les études réalisées par Bendejacq et *al*.[192] et Ruzette et *al*.[193] sur des copolymères à blocs synthétisés par PRC et plus particulièrement par NMP avec une dispersité élevée n'ont montré aucune macroséparation de phase.

L'influence de la dispersité sur les copolymères à blocs composés de PS et de POE a très peu été étudiée. Meuler et *al*.[194] ont étudié un système terpolymère poly(isoprène-*b*-styrène-*b*-(oxide d'éthylène)). Ils ont montré que lorsque la dispersité du bloc PS dépassait un seuil moyen de 1,31, le comportement morphologique du terpolymère pouvait être altéré et, par conséquent, les propriétés du matériau final également.

La dispersité est un paramètre important qui doit être pris en compte dans l'étude de la nanostructuration des copolymères à blocs. La dispersité dans les copolymères à blocs augmente notamment à cause de la présence d'homopolymères parents. Ce cas sera particulièrement traité dans le paragraphe suivant.

- **Présence d'homopolymère résiduel**

Lorsqu'un copolymère AB ou ABA est mélangé avec un homopolymère A ou B, soit le mélange subit une macroséparation de phase, soit la présence de l'homopolymère provoque une modification de la morphologie. C'est la longueur relative de l'homopolymère par rapport à la longueur du bloc qui gouverne la miscibilité de ces mélanges. Il existe trois grands types de situation :

- La longueur du bloc >> la longueur de l'homopolymère : dans ce cas, la présence de chaînes courtes d'homopolymère favorise la relaxation des blocs. Cette situation est appelée « brosse humide » (« wet brush »). Les transitions entre les phases sont les mêmes que dans le cas d'un copolymère pur. Si l'homopolymère est présent en très grande quantité, une transition de morphologie peut être néanmoins observée.

- La longueur du bloc = la longueur de l'homopolymère : ici la pénétration de l'homopolymère dans les domaines de copolymère est partielle. Aucune modification de transition de phase n'est observée. On parle alors de situation « brosse sèche » (« dry brush »).

- La longueur du bloc << la longueur de l'homopolymère : dans ce cas, une macroséparation de phase a lieu, formant des domaines de copolymères d'une part et d'autre part des domaines d'homopolymère pur.

Hashimoto et *al*.[195,196] ont étudié ces trois situations représentées dans la Figure 27 dans le cas d'un copolymère dibloc A-*b*-B en présence d'homopolymère B.

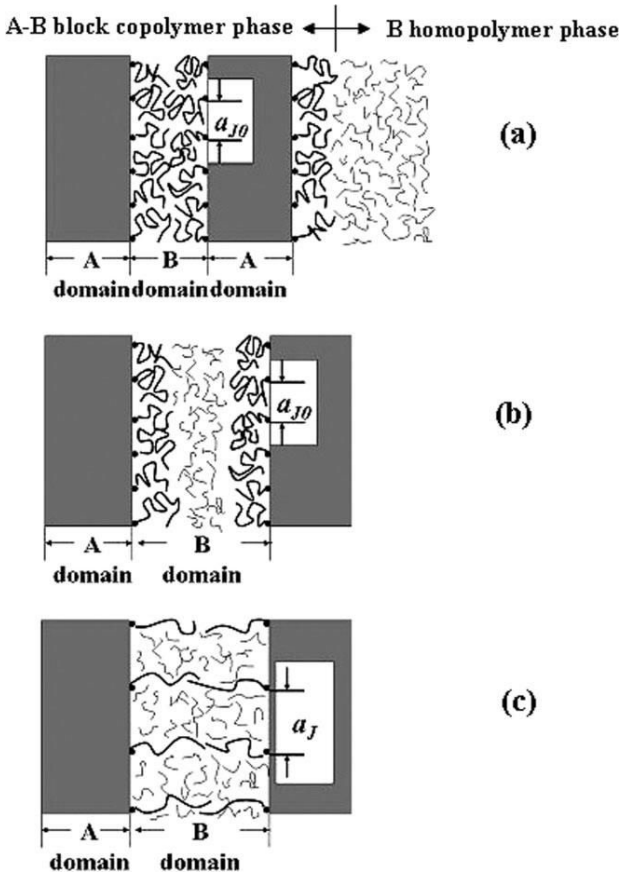


Figure 27 : Représentation des trois structures possibles d'un mélange entre un copolymère dibloc A-*b*-B et un homopolymère selon Hashimoto B. a) macroséparation de phase b) « dry brush » c) « wet brush »).[195]

Luo et *al.*[197] ont étudié le comportement de la cristallisation sur des mélanges PS-*b*-POE-*b*-PS avec de l'homoPOE de différentes masses molaires (600, 2 000, 10 000 et 20 000 g.mol^{-1}). Ils ont étudié les deux systèmes « wet brush » et « dry brush » et ont observé un comportement différent pour les deux situations. Pour le système « wet brush » en raison de l'étirement des chaînes POE, une diminution de la température de cristallisation a été observée. Ce phénomène n'a pas été observé dans le système « dry brush ».

La présence d'homoPOE résiduel a donc un effet sur la cristallisation et par conséquent sur les propriétés qui en découlent. Dans notre cas l'homoPOE résiduel ayant une masse molaire de 35 000 g.mol^{-1} égale à celle du bloc POE du tribloc, nous supposons que nos échantillons devraient suivre un modèle de type « dry brush ». Cependant, il serait intéressant de voir l'impact de cet homoPOE sur les propriétés de nos matériaux. En revanche, pour l'homoPS présent sa masse molaire dépendra des conditions de synthèse. Il sera donc également important d'obtenir une caractérisation complète de la composition chimique des échantillons synthétisés.

3.4.4 Nanostructure

L'effet de la nanostructuration sur la conductivité ionique des électrolytes à base de copolymères à blocs est une étude complexe. L'épaisseur typique d'un électrolyte est d'environ 10 à 100 µm. Dans cette épaisseur se forme plusieurs petites régions de domaines non continues appelées des « grains ». En conséquence, lorsque les ions lithium se déplacent entre les électrodes, la conductivité ionique peut être divisée en deux catégories[198,199]:

- Le transport « intra-grain »
- Le transport « inter-grain »

Pour le transport « intra-grain », le nombre de dimensions de la voie conductrice (par exemple deux dimensions pour une structuration lamellaire ou trois dimensions pour une structuration cylindrique ou gyroïde) et l'orientation des domaines sont des facteurs clés à prendre en compte. Par exemple dans un système lamellaire (Figure 28) qui est en 2D, seulement 2/3 des domaines contribuent positivement au transport des ions[200,201]. Ceci se rapporte au phénomène de tortuosité qui sera décrit ultérieurement dans le troisième chapitre.

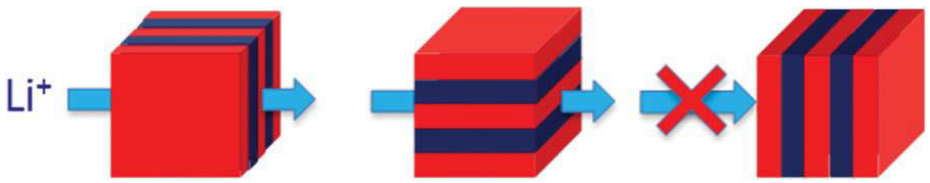


Figure 28 : Effet de l'orientation des domaines dans le transport des ions pour une morphologie lamellaire. Le domaine rouge représente la phase non conductrice et le domaine bleu la phase conductrice[202].

En effet, la Figure 28 nous montre que le transport des ions dépend de l'orientation des lamelles. Par exemple, si le bloc non conducteur est perpendiculaire à l'arrivée des ions lithium, le transport des ions sera stoppé et par conséquent la conductivité sera nulle.

Pour le transport « inter-grain », la conductivité ionique globale des électrolytes est abaissée par des coudes entre les canaux conducteurs[203] (Figure 29) ou par la réduction de la taille des canaux conducteurs à travers deux systèmes de « grains ».

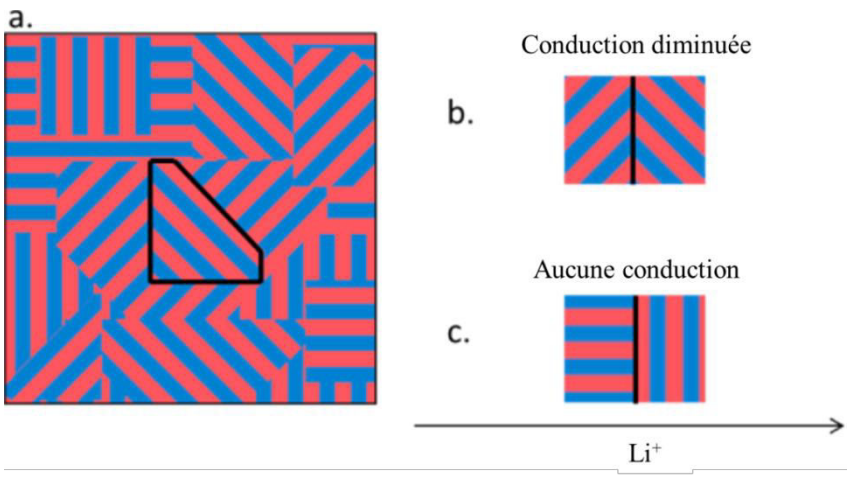


Figure 29 : Schéma d'un électrolyte à base de copolymère à blocs mettant en évidence la discontinuité des domaines. Avec en rouge les domaines non conducteurs, en bleu les domaines conducteurs et en noir des « grains ». b) illustre une diminution de la conductivité due à la présence de coudes. a) illustre une absence de conduction due à l'orientation perpendiculaire des deux « grains »[204].

Afin de minimiser cette diminution de la conductivité, il est important d'obtenir des copolymères à blocs avec une organisation des nanodomaines à longue distance. Les systèmes en 3D, comme par exemple la morphologie cylindrique, sont moins affectés par la discontinuité entre les « grains ».

La conductivité ionique dans les copolymères à blocs orientés aléatoirement est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = f\Phi_c\sigma_c \quad \textbf{Équation 2}$$

Avec :

Φ_c : la fraction volumique du bloc conducteur

σ_c : la conductivité ionique intrinsèque de la phase conductrice

f : le facteur morphologie compris entre 0 et 1 (f est égal à 2/3 pour une morphologie lamellaire)

L'étude récente réalisée par Balsara et *al.*[204] sur des copolymères diblocs PS-*b*-POE a mis en évidence la relation entre la conductivité et la taille des « grains ». Ils ont observé que la conductivité diminuait avec l'augmentation de la taille des « grains ». Les copolymères à blocs avec des petits « grains » sont des meilleurs électrolytes que des copolymères à blocs

avec des gros « grains ». Selon eux, le paramètre d'organisation à longue distance doit être pris en compte pour l'élaboration d'électrolyte à base de copolymère à blocs.

L'étude de la nanostructuration de nos copolymères à blocs est une étape importante. Des mesures seront effectuées en SAXS, TEM et AFM afin d'obtenir des informations précises sur la morphologie. Les résultats seront ensuite corrélés avec ceux obtenus en conductivité.

3.4.5 Nombre de transport

Le nombre de transport correspond au rapport de la conductivité des ions sur la conductivité totale, c'est-à-dire la fraction de courant portée par chaque ion. Au cours de la décharge de la batterie, les ions lithium sont concentrés vers l'anode ce qui conduit à la formation d'un gradient de concentration. Ce gradient limite le courant maximum disponible à cause des forces osmotiques importantes générées par les ions et par conséquent limite la puissance de la batterie. De plus, selon la théorie de Chazaviel et *al*., au cours de la charge, le développement des dendrites métalliques serait déclenché lorsque la concentration en ion lithium décroit à zéro à l'interface entre le lithium et l'électrolyte[205].

Pour approcher la valeur idéale $t^{+}=1$, deux paramètres doivent être pris en compte :

- La bonne dissociation du sel dans l'électrolyte pour permettre à tous les ions de l'électrolyte de participer à la conduction.
- Empêcher le déplacement du contre-ion.

Afin d'assurer une bonne dissociation, de nombreux sels ont été étudiés dont le LiTFSI[206]. Ce sel comportant un anion volumineux permet également de jouer un rôle de plastifiant et par conséquent de diminuer le taux de cristallinité de l'électrolyte. D'autres sels caractéristiques comme le LiBOB (bis(oxalato) borate de lithium)[207] ou encore le LiFAP (fluoroalkylphosphate de lithium)[208] comportant des propriétés similaires au LiTFSI ont été synthétisés et étudiés. Cependant le nombre de transport reste tout de même faible.

Dans le but de surmonter ces limitations, des études récentes se sont portées sur l'utilisation de copolymères à blocs polyanioniques[209]. En particulier, le greffage d'anions carboxylates et sulfonates a été réalisé sur différents copolymères[210]. En fixant l'anion à la

chaîne de polymère, sa mobilité est réduite et l'ion lithium peut transporter toute la charge. Ainsi, une valeur de 0,9 a été obtenue pour t^+ sur un copolymère à blocs de type poly(lauryl méthacrylate-co-lithium méthacrylate)-*b*-poly(ω-méthoxy-poly(éthylèneglycol)). Toutefois, ce matériau présente une conductivité très faible (inférieur à $5x10^{-6}$ S/cm à 60°C). En effet, outre le fait que, l'augmentation du nombre de transport entraîne la suppression de la contribution des anions à la conduction, les anions choisis induisent un faible niveau de dissociation ionique. Il existe donc un important compromis entre la conduction et le nombre de transport.

Récemment, R. Bouchet et *al*.[211] ont synthétisé un copolymère à blocs anionique, le P(STSILi)-*b*-POE-*b*-P(STFSILi) (Figure 30).

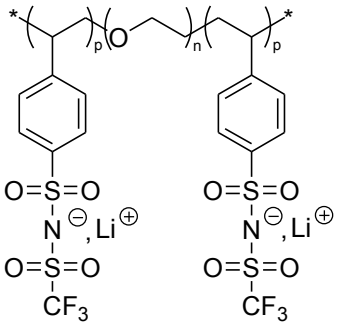


Figure 30 : Structure chimique du copolymère tribloc anionique P(STFSILi)-*b*-POE-*b*-P(STFSILi)[211]

L'anion TFSI greffé permet une délocalisation importante de la charge négative. Par conséquent, le Li^+ a des interactions faible avec cette structure anionique et permet d'obtenir un niveau de dissociation élevé. Ce matériau possède des performances exceptionnelles pour les batteries Lithium-Métal avec une conductivité ionique de $1,3x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ à 60°C pour un nombre de transport supérieur à 0,85.

4 Conclusions

Les copolymères à blocs sont des matériaux très intéressants grâce à leur capacité à s'auto-assembler en solution et en phase solide. Leur potentiel a été mis en évidence à travers un aperçu de leur application industrielle. Dans notre cas, nous nous intéresserons à

l'utilisation de ces copolymères à blocs et plus particulièrement les PS-*b*-POE-*b*-PS comme électrolytes polymères solides (SPE) d'intérêt pour les batteries au lithium métallique.

D'après cette étude bibliographique les copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS, avec un bloc POE conducteur ionique de 35 000 $g.mol^{-1}$ et deux blocs PS apportant la résistance mécanique, sont d'excellents candidats en tant que SPE. Cependant afin d'optimiser encore les performances de ces matériaux, la rationnalisation de certains paramètres tels que la composition (présence d'homopolymère, dispersité), les propriétés thermiques et mécaniques, la nanostructuration ainsi que la conductivité sur les performances des SPE sont encore manquantes. Ainsi, c'est dans ce cadre que s'insère mon sujet de thèse.

Plus particulièrement, une série de copolymères triblocs de type PS-*b*-POE-*b*-PS avec différentes compositions sera synthétisée en utilisant la NMP. Ces copolymères à blocs seront ensuite soumis à une caractérisation détaillée. Dans un second chapitre, la composition chimique des échantillons sera étudiée par des techniques de chromatographie liquide (SEC, LC CC et LC LCD) puis dans un troisième chapitre l'analyse physico-chimique (DSC, DMA, SAXS, AFM et TEM) sera effectuée. Enfin, nous terminerons par des mesures d'impédance pour évaluer les performances de conductivité de nos matériaux. Tous ces résultats seront corrélés afin d'avoir une idée précise du comportement de ces matériaux en vue d'une application comme SPE pour les batteries LMP.

5 Références

[1] Flory,P. J. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 660-661
[2] Flory,P. J. *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 51-61
[3] Huggins, M.L. *J. Chem. Phys.* **1942**, 46, 151-158
[4] Leibler, L.; *Macromolecules* **1980**, 13, 1602-1617
[5] Matsen, M.W. ; Bates, F.S. *Macromolecules* **1996**, 29, 1091-1098
[6] Matsen, M.W.; Thompson, R.B. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 7139-7146
[7] Abetz, V.; Goldacker,T. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 16-34
[8] Mory, Y. ; Lim, L. S. ; Bates, F.S.; *Macromolecules* **2003**, 26, 9879-9888
[9] Wanatabe, H. *Macromolecules* **1995**, 28, 5006-5011
[10] Shiben, L. ; Jiang, Y.; Chen, J.Z.Y. *Soft Matter* **2013**, 9, 4843-4854
[11] Knoll,K. ; Bner, N. *Macromol. Symp.* **1998**, 132, 231-243
[12] Fakirov, Ed. S. *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers*; Wiley-VCH, **2005**
[13] Shannon , M.A.; Bohn, P.W.; Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Marinas, B.J.; Mayes, A.M. *Nature* **2008**,452, 301-310
[14] Yang, S.Y; Ryu, I.; Kim, H.Y. ;Kim, J.K. ; Jang ,S.K.; Russel, T.P. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 709-712
[15] Shin, D.O.; Mun, J.H.; Hwang, G.-T.; Yoon, J. M., Kim, J.Y.; Yun, J.M. *ACS Nano* **2013**, 7, 8899
[16] Rose, F. ; Bosworth, J.K. ; Dobisz, E.A. ; Ruiz,R. *Nanotechnology* **2011**, 22, 035603
[17] Biltz, J.M.; Fish, M.R. *Langmuir* **1995**,11, 3595-3597
[18] Yang, S.Y.; Yang, J.-A. ; Kim, E.-S.; Jeon, G.; Oh,E.J.; Choi K.Y. *ACS Nano* **2010**, 4, 3817-3822
[19] Rosler, A.; Guido, Vandermeulen, G.W.M; Klok, H-A. *Adv. Drug. Deliv. Rev.***2012**, 64, 270-279
[20] Ramanathan, M.; Shrestha, L. K.; Mori, T.; Ji, Q.; Hill, J. P.; Ariga, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 10580
[21] Riess, G. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1107
[22] Young, R. N.; Quirk, R. P.; Fetters, L. *J. Adv. Polym. Sci.* **1984**, 56, 1
[23] Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker Inc., New York **1996**
[24] Förster, S.; Kramer E. *Macromolecules* **1999**, 32, 2783
[25] Deng, Y.; Price, C.; Booth, C. *Eur. Polym. J.* **1994**, 30, 103
[26] Booth, C.; Attwood, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 501
[27] Matsushita , Y.; Shimizu, N.; Nakao, Y.; Choshi, H.; Nagasawa, M. *Polymer J.* **1986**, 18, 361
[28] Hadjichristidis, N. ; Iatrou , H. ; Pispas, S. ; Pitsikalis, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3211
[29] Avgeropoulos, A. ; Dair, B. J. ; Hadjichristidis, N. ; Thomas, E. L. *Macromolecules* **1997**, 30, 5634.
[30] Pitsikalis, M. ; Sioula, S. ; Pispas, S., ; Hadjichristidis, N. ; Cook, D. C. ; Li , J. ; Mays , J. W. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 4337
[31] Guyot, P. ; Favier, J. C. ; Fontanille, M. ; Sigwalt, P. *Polymer* **1982**, 23, 73
[32] Lo, G. ; Y-S. ; Otterbacher, E. W. ; Gatzke, A. L. ; Tung, L. H. *Macromolecules* **1994** 27, 2233
[33] Batra, U. ; Russel, W. B. ; Pitsikalis, M. ; Sioula, S. ; Mays, J. W. ; Huang, J. S. *Macromolecules* **1997**, 30, 6120
[34] Li, H-J. ; Tsiang, R. C-C. *Polymer* **2000**, 41, 5601
[35] Tong, J. D.; Jérôme, R. *Polymer* **2000**, 41, 2499
[36] Xie, H.-Q. ; Xie, D. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 275-313
[37] Jankova, K. ; Chen, X. ; Kops, J. ; Batsberg, W. *Macromolecules* **1998**, 31, 538-541
[38] Finaz,G. ; Rempp, P. ; Parrod, *J. Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 2, 262-266
[39] Barak, A. ; Das, P. J. ; Vashisht, H. ; Kumar, S. *International Journal of Scientific and Research Publications* **2014**, 4, 1-8
[40] Orhan, E. H. ; Yilgor, I. ; Baysal, B.M. *Polymer* **1977**, 18, 286-290
[41] Uyanik, N. ; Baysal, B.M . *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 41, 1981-1993
[42] Otsu, T.; Yoshida, M. *Die Makromoleculare Chemie, Rapid Comunnications* **1982**, 3, 127-132
[43] Otsu, T.; Yoshida, M. ; Tazaki, T. *Die Makromoleculare Chemie, Rapid Comunnications* **1982**, 3, 133-140
[44] Yamago, S.; Lida, K.; Yoshida, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2874
[45] Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Boutevin, B. *Macromolecules* **2005**, 38, 6299-6309
[46] Waylan, B.B.; Posmik, G.; Mukerjee, S.L.; Fryd, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7943-7944
[47] Debuigne, A.; Caille, J.-R. ; Jérôme, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1101-1104
[48] Debuigne, A.; Caille, J.-R. ; Detrembleur, C.; Jérôme, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3439-3442
[49] Takagi, K.; Soyano, A.; Kwon, T.S.; Kunisada, H.; Yuki, Y. *Polym. Bull.* **1999**, 43,143.

[50] Yamago, S. *Synlett*. **2004**, 1875-1890
[51] Goto, A.; Kwak, Y.; Fukuda, T.; Yamago, S.; Ray, B. Z. *Phys*. *Chem* **2005**, 219, 283-293
[52] Yamago, S.; Ray, B.; Iida, K.; Yoshida, J.-I.; Tada, T.; Yoshizawa, K.; Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T. J. Am. *Chem*. *Soc*. **2004**, 126, 13908-13909
[53] Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J*. *of the American Chem*. *Soc*. **1995**, 117, 5614-5615
[54] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721-1723
[55] Braunecker, W.A.; Matyjaszewski, K. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, 93-146
[56] Jakubowski, W.; Min, K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, 39, 39-45
[57] Charmot, D.; Corpart, P.; Michelet, D.; Zard, S.Z ; Biadatti, T. Wo 9858974 Technical report, Rhodia Chimie **1998**
[58] Chiefari, J. ; Chong, Y.K. ; Ercole, F. ; Krstina, J. ; Jeffery, J. ; Le, T.P.T. ; Mayadunne, R.T.A.,Meijs, G. ; Moad, C.L. ; Moad, G. ; Rizzardo, E.; Thang, S.H. *Macromolecules* **1998**, 31, 5559-5562
[59] Chong, Y.K. ; Krstina, J. ; Le, T.P.T. ; Moad, G. Postma, A. ; Rizzardo, E. ; Thang, S.H. *Macromolecules* **2003**, 36, 2256-2272
[60] Chiefari, J. ; Mayadunne, R.T.A. ; Moad, C.L. ; Moad, G. ; Rizzardo, E.; Postma, A.; Thang, S.H. *Macromolecules* **2003**, 36, 2273-2283
[61] Barner-Kowollik, C. ; Buback, M. ; Charleux, B. ; Coote, M.L.; Drache, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Klumperman, B.; Lowe, A.B.; Mcleary, J.B.; Moad, G.; Monteiro, M.J. ; Sanderson, R.D. ; Tonge, M.P. ; Vana, P. *J*. *Polym*. *Sci*. *Part A: Polym*. *Chem*. **2006**, 44, 5809-5831
[62] Destarac, M. ; Brochon, C. ; Catala, J.M. ; Wilczewksa, A. ; Zard, S.*Z*. *Macromol*. *Chem*. *Phys*.**2002**, 203, 2281-2289
[63] Hawker, C.J. ; Bosman, A.W.; Harth, E. *Chem*. *Rev*. **2001**, *101*, 3661-36
[64] Guillaneuf, Y. ; Bertin, D. ; Gigmes, D. ; Versace, D.-L. ; Lalevée, J. ; Fouassier, J.-P. *Macromolecules* **2010**, 43, 2204-2212
[65] Fischer,H. *Chem*. *Rev*. **2001**, 101, 3581-3610
[66] Grimaldi, S.; Le Moigne, F.; Finet, J.P. ; Tordo, P. ; Plechot, **1996** M. Brevet WO 9624620
[67] Grimaldi, S.; Finet, J.P. ; Le Moigne, F.; Zeghdaoui, A. ; Tordo, P. ; Benoit, D. ; Fontanille, M. ; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2000**, 33, 1141
[68] Benoit, D. ; Chaplinski, V. ; Braslau, R. ; Hawker, C. J. *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*. **1999**, 121, 3904
[69] Harth, E. ; Van Horn, B. ; Hawker, C.J. *Chem*. *Commun*. **2001**, 823
[70] Anenchenko, G. ; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2002**, 35, 8323
[71] Diaz, T. ; Fisher, A. ; Jonquieres, A. ; Brembilla, A. ; Lochon, P. *Macromolecules* **2003**, 36, 2235
[72] Schierholz, K. ; Givehchi, M. ; Fabre, P.; Nallet, F.; Papon, E. ; Guéret, O. ; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2003**, 36, 5995
[73] Lohmeijer, B.G.G. ; Shubert, U.S. *J*. *Polym*. *Sci*. *Part*. *A: Polym*. *Chem*. **2005**, 43, 6331
[74] Zaremski, M.Y.; Reznichenko, A.L.; Grinevich, Y.V.; Garina , E.S.; Lachinov , M.B.; Golubev , V.B. *Polymer Science Series A* **2005**, 47, 536–545
[75] Yoshida, E. *Colloid & Polymer Science* **2010**,288, 73–78
[76] Handke, N. ; Trimaille, T. ; Luciani, E. ; Rollet, M. ; Delair,T. ; Verrier , B.; Bertin, D.; Gigmes , D. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, 49, 1341–1350
[77] Jia, X.; Wang, J.; Liu, Y.; Jin, Z.; Li, M.; Wei, Y. *Polymer International* **2000**, 49, 1496–1499
[78] Wei, Y.; Connors, E.J.,; Jia. X.; Wang, C.; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, 36, 761–771
[79] Sciannamea, V. ; Jerome, R. ; Detrembleur, C. *Chem*. *Rev*.**2008**, 108, 1104-1126
[80] Guillaneuf, Y.; Gigmes, D. ; Marque, S. R. A. ; Astolfi, P. ; Greci, L.; Tordo, P.; Bertin, D. *Macromolecules* **2007**, 40**,** 3108-3114
[81] Greene, A.C. ; Grubbs, R.B. *Macromolecules* **2009**, 42, 4388-4390
[82] Nicolas, J. ; Dire, C. ; Mueller, L. ; Belleney, J. ; Charleux, B. ; Marque, S. R. A. ; Bertin, D. ; Magnet, S. ; Couvreur, L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8274-8282
[83] US 4158678 **1979**, Daikin Kogyo Ltd, invs.: M. Tatemoto
[84] Matyjaszewski, K. ; Spanswick, J. *J*. *Mater*. *Today* **2005**, 8, 26
[85] Destarac, M. *Macromolecular Reaction Engineering* **2010**, 4, 165-179
[86] Termaten, A.T.; Van der Sluis, M.; Pirrung, F.; Auschra, C. *Polym*. *Prepr*., *Am*. *Chem*. *Soc*., *Div*. *Polym*. *Chem*. **2008**, 49, 354
[87] Pirrung, F. ; Quednau, P.H. ; Auschra, C. *Chimia* **2002**, 56, 170
[88] US 6642301 **2003**, PPG Industries. invs.: D. White, S. Coca, J. O'Dwyer
[89] Coca, S. ; Woodworth, B.E. *Polym*. *Mat*. *Sci*. *Eng*. **2004**, 90, 182
[90] Soderman, O. ; Stilbs,P. *Prog*. *Nucl*. *Magn*. *Reson*. *Spectrosc*. **1994**, 26, 445-482
[91] Walderhaug,H. ; Soderman, O. *Curr*. *Opin*. *Colloid Interface Sci*. **2009**,14, 171-177

[92] Antalek,B. *Concepts Magn. Reson.* **2002**, 14, 225
[93] Price, W.S. *Concepts Magn. Reson.* **1997**, 9, 299
[94] Stilbs, P. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1987**,19, 1
[95] Morris, K.F. ; Jonhson, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3139
[96] Jerschow, A.; Müller, N. *Macromolecules* **1998**, 31, 6573
[97] Mazarin, M.; Viel, S.; Allard-Breton, B.; Thevand, A.; Charles, L. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 2758
[98] Thurecht, K.J.; Howdle, S.M.; Davis, A.L.; Hyde, J.R. *Macromolecules* **2007**, 40, 976
[99] Viel, S.; Capitani, D.; Mannina, L.; Segre, A. *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1843.
[100] Antalek, B.; Hewitt, M.J.; Windig, W.; Yacobucci, P.D.; Mourey, T.; Le, K. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, 40, S60
[101] Ahn, S.; Kim, E.-H.; Lee, C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, 26, 331
[102] Zawaneh, P.N.; Doody, A.M.; Zelikin, A.N.; Putman, D. *Biomacromolecules* **2006**, 7, 3245-3251
[103] Viel, S.; Mazarin, M.; Giodanengo, R.; Phan, T.N.T.; Charles, L.; Caldarelli, S.; Bertin, D. *Analytica Chimica Acta* **2009**, 654, 45-48
[104] Montaudo,G. ; Lattimer, R.P. ; *Mass Spectroscopy of Polymers* ; CRC PRESS : Boca Raton, **2002**
[105] Pasch, H. ; Schrepp, W. *MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*; Springer : Berlin, **2002**
[106] Koo, S. P. S. ; Junkers, T. ; Barner-Kowolloik, C. *Macromolecules* **2009**, 42, 62-69
[107] Gruendling, T ; Pickford, R. ; Guilhaus, M. ; Barner-Kowollik,C. *J Polym. Sci. Part A : Poly. Chem.* **2008**, 46, 7447-7461
[108] Byrd, H. C. M. ; McEwen, C. N. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4568-4576.
[109] Montaudo, M. S. *Mass. Spectrom. Rev.* **2002**, 21, 108-144
[110] Montaudo, G. ; Montaudo, M. S.; Puglisi, C.; Samperi, F. *Rapid Commun Mass Spectrom* **1995**, 9,453-460
[111] Lim,H. ; Lee, Y. ; Han, S. H. ; Yoo, Y. ; Kim, K. J. *Bull Korean Chem. Soc.* **1999**,20, 853-856
[112] Przybilla,L. ; Francke,V. ; Rader, H. J. ; Mullen,K. *Macromolecules* **2001**, 34, 4401-4405
[113] Terrier P.; Buchmann, W. ; Cheguillaume, G. ; Desmazieres, B. ; Tortajada, J. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 3292-3300
[114] Kulkarni, A; Reiche, J.; Lendlein, A. *Surf. Interface Anal.* **2007**, 39,740-746
[115] Pizarro,G. D. ; Marambio, O. G. ; Jeria-Orell, M. ; Avellan, M.C. ; Rivas, B.L. *Polym. Int.* **2008**, 57, 897-904
[116] Yurt, S. ; Anyanwu, U. K. ; Scheintbaud, J. R. ; Coughlin, E. B.; Venkataraman, D. *Macromolecules* **2006**, 39, 1670-1672
[117] Girod, M.; Mazarin, M.; Phan, T.N.T.; Gigmes, D.; Charles, L. *Journal of Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **2009**, 47, 3380-3390
[118] Pasch H. *Adv Polym Sci* **2000**, 157, 1–66
[119] Trathnigg B. *Prog Polym Sci* **1995,** 20, 615–50
[120] Berek D. *J Sep Sci* **2010**, 33, 315–35
[121] Pasch, H., Trathnigg B. *HPLC of Polymers*. Berlin/Heidelberg/New York : Springer **1999**
[122] Philipsen, H. J. A. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1037*, 329
[123] Skortsov, A.M. ; Gorbunov, A.A *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1979**, 21, 371-380
[124] Lee, H.; Chang, T.; Lee, D.; Shim, M. S.; Ji, H.; Nonidez, W. K.; Mays, J. W. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 1726
[125] Batsberg, W.; Ndoni, S.; Trandum, C.; Hvidt, S. *Macromolecules* **2004**, *37*
[126] Mass, V.; Bellas, V.; Pasch, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 2026
[127] Rollet, M.; Glé, D.; Phan, T. N. T.; Guillaneuf, Y.; Bertin, D.; Gigmes, D. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7171
[128] Malik, M. I.; Harding, G. W.; Grabowsky, M. E.; Pasch, H. *J. of Chromatogr. A* **2012**, *1244*, 77
[129] Beaudoin, E.; Dufils, P. E.; Gigmes, D.; Marque, S.; Petit, C.; Tordo, P.; Bertin, D. *Polymer* **2006**, *47*, 98
[130] Sinha, P.; Grabowsky, M. E.; Malik, M. I.; Harding, G. W.; Pasch, H. *Macromolecular Symp.* **2012**, *313-314*, 162
[131] Gorbunov, A. A.; Trathnigg, B. *J. Chromatogr. A* **2002**, *955*, 9
[132] Berek, D. *Macromol. Symp.* **1996**, *110*, 33
[133] Philipsen, H. J. A.; Klumperman, B.; German, A. L. *Journal of Chromatography A* **1996**, *746*, 211
[134] Beaudoin, E.; Favier, A.; Galindo, C.; Lapp, A.; Petit, C.; Gigmes, D.; Marque, S.; Bertin, D. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 514
[135] Berek, D. *Macromolecules* **1998**, 31, 17-21
[136] Snauko, M., Berek, D. *J. of Chromatogr. A* **2005**, 1094,42-48
[137] Snauko, M., Berek, D. *Macromol. Chem Phys.* **2005**, 206, 938-944
[138] Berek, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 2213-2222
[139] Berek,D. *Polymer* **2010**, 51, 587-596
[140] Berek, D. *J Sep. Sci.* **2010**, 33, 3476-3493
[141] Pash, H. Adv. *Polym. Sci.* **2000**, 157, 1-66
[142] Berek, D. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, 396, 421-441

[143] Hiller, W.; Sinha, P.; Hehn, M.; Pash, H.; Hofe, T. *Macromolecules* **2011**, 44, 1311-1318
[144] Hehn, M. ; Hiller, W. ; Wagner, T. ; Thiel, J.; Pasch, H. *Macrom*. *Chem*. *Phys*. **2012**, 213, 401-410
[145] Pash H. Chromatography. Polymer Science : a comprehensive reference. Amsterdam : Elsevier Ltd. **2012**, 33-64
[146] Pasch, H. *Polym*. *Chem*. **2013**, 4, 2628-2650
[147] Rollet, M.; Pelletier, B.; Altounian, A.; Berek, D.; Maria, S.; Beaudoin, E; Gigmes, D. *Anal*. *Chem*., **2014**, *86*, 2694–2702
[148] Tarascon, J.M. ; Armand, M. *Nature* **2001**, 414, 359-367
[149] Whittingham, M. S. *Science* **1976,** 192, 1126-1127
[150] Koch, V. R.; Young, J. H. *Journal of the Electrochemical Society* **1978,** 125, 1371-1377
[151] Yoshimatsu, I.; Hirai, T.; J.Yamaki. *Journal of the Electrochemical Society*. **1988,** 135, 2422-2427
[152] Dollé, M.; Sannier, L.; Beaudoin, B.; Trentin, M.; Tarascon, J.M. *Electrochemical Solid-State Letters* **2002**, 5, 286-289
[153] Scrosati, B.; Garch, J. *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 2419-2430
[154] Arman, M.B.; Chabagno, J.M.; Duclot, M.J. *Fast transport in solids*, P. Vashishta (Ed.) **1979**, p131
[155] Bluecar, www.blue-solutions.com
[156] SEEO, http://seeo.com
[157] Tarascon, J.-M.; Armand, M. *Nature* **2001,** 414, 359-367
[158] Gray, F. M., *Solid polymer electrlytes-Fundamentals and technological applications*.VCH: New York, **1991**
[159] Angell, C. A.; Liu, C.; Sanchez, E. *Nature* **1993,** 362, 137-139
[160] Kovarsky, R.; Golodnitsky, D.; Peled, E.; Khatun, S.; Stallworth, P. E.; Greenbaum, S.; Greenbaum, A. *Electrochimica Acta* **2011,** 57, 27– 35
[161] Angell, C. A.; Xu, K.; Zhang, S. S.; Videa, M. *Solid State Ionics* **1996,** 86-88, 17-28
[162] Sukeshini, A.M.; Nishimoto, A.; Wanatabe, M. *Solid State Ionics* **1996**, 86-88, 385-393
[163] Appetecchi, G.B.; Croce, F.; Scrosati, B. *Electrochemica Acta* **1995**, 40, 991-997
[164] Ito, Y.; Kanehori, K.; Miyauchi, K.; Kudo, T. *Journal of Material Science* **1987,** 22, 1845-1849
[165] Nagasubramanian, G.; Stefano, S. D. *Journal of the Electrochemical Society* **1990,** 137, 3830-3835
[166] Liu, C.; Imanishi, N.; Zhang, T.; Hirano, A. ; Takeda, Y. ; Yamamoto, O.; Yang, J. *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 6847-6853
[167] Croce, F.; Appetechi, G. B.; Persi, L.; Scrosati, B. *Nature* **1998,** 394, 456-458
[168] Capuano, F.; Croce, F.; Scrosati, B. *Journal of the Electrochemical Society* **1991,** 138, 1918-1922
[169] Giles, J. R. M.; Gray, F.M.; MacCallum, J.R.; Vincent, C.A. *Polymer* **1987**, 28, 1977-1981
[170] Fenton, D.E.; Parker, J.M.; Wright, P.V. *Polymer* **1973**, 14, 589
[171] Shi, J.; Vincent, C.A. *Solid States Ionics* **1993**, 60, 11
[172] Diddens, D.; Heuer, A.; Borodin, O. *Macromolecules* **2010**, 43, 2028
[173] Vallée, A.; Besner, S.; Prudhomme, J. *Electrochim*. *Acta* **1992**, 37, 1579
[174] Lascaud, S.; Perrier, M.; Vallée, A.; Besner, S.; Prudhomme, J. ; Armand, M. *Macromolecules* **1994**, 27, 7469
[175] Shi, J. ;, Vincent, C.A. *Solid State Ionics* **1993**, 60, 11-17
[176] Mullin, S.A. ; Stone, G.M. ; Panday, A. ; Balsara, N.P. J. *Electrochem*. *Soc*. **2011**, 158, A619
[177] Panday, A.; Mullin, S.A., Gomez, E.D.; Wanakule, V.L., Chen, V.L.; Hexemer, A.; Pople, J.; Balsara, N.P. *Macromolecules* **2009**, 42, 4632
[178] Lobitz, P. ; Fullbier, H. ; Reiche, A. ; Illner, J.C. ; Reuter, H. ; Horing, S. *Solid State Ionics* **1992**, 58, 41-48
[179] Thèse de Glé, D. **2012**
[180] Thèse de Devaux, D. **2012**
[181] Shi, J. ; Vincent, C.A., *Solid State Ionics* **1993**, 60,11
[182] Beaudoin, E. ; Phan, T.N.T. ; Robinet, M. ; Denoyel, R.; Davidson, P.; Bertin, D.; Bouchet, R. *Langmuir* **2013**, 29, 10874-10880
[183] Bouchet, R.; Phan, T.N.T. ; Beaudoin, E. ; Devaux, D. ; Davidson, P. ; Bertin, D. ; Denoyel, R. *Macromolecules* **2014**, 47, 2659-2665
[184] Matsushita, Y.; Noro, A.; Limuna, M.; Susuki, J.; Ohtani, H.; Takano, A.; *Macromolecules* **2003**, 36, 8074-8077
[185] Lynd, N.A.; Hillmyer, M.A. *Macromolecules* **2005**, 38, 8803-8810
[186] Noro, A.; Okuda, M.; Odamaki, F.; Kawaguchi, D.; Torikai, N.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2006**, 39, 7654-7661
[187] Torikai, N.; Noro, A.; Okuda, M.; Odamaki, F.; Kawaguchi, D.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Phys*. *B* **2006**, 385, 709-712
[188] Lynd, N.A. ; Hillmyer, M.A. *Macromolecules* **2007**, 40, 8050-8055
[189] Sides, S.W.; Fredrickson, G.H. *J Chem*. *Phys*. **2004**, 121, 4974-4986

[190] Cooke D.M.; Shi, A.-C. *Macromolecules* **2006**, 38, 6661-6671
[191] Matsen, M.W. *Phys*. *Rev*. *Lett*. **2007**, 99, 148304
[192] Bendejacq, D.; Ponsinet, V.; Joanicot, M.; Loo, Y.-L.; Register, R.A. *Macromolecules* **2002**, 35, 6645-6649
[193] Ruzette, A.; Tence-Girault, S.; Leibler, L.; Chauvin, F. ; Bertin, D. ; Guerret, O. ; Gerard, P. *Macromolecules* **2006**, 39, 5804-5814
[194] Meuler, A.J.; Ellison, C.J.; Evans, C.M., Hillmyer, M.A.; Bates, F.S. *Macromolecules* **2007**, 40, 7072-7074
[195] Hashimoto, T. ; Hasegawa, N.; Tanaka, H. *Macromolecules* **1990**, 23, 4378-4386
[196] Tanaka, H. ; Hasegawa, H. ; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1991**, 24, 240-251
[197] Luo, C. ; Han, X. ; Gao, Y. ; Liu, H.; Hu, Y. *Journal of Appl*. *Polym*. *Sci*. **2009**, 113, 907-915
[198] Young, W.S.; Epps, T.H. *Macromolecules* **2012**, 45, 4689-4697
[199] Kim,S.H.; Misner, MIJ.; Yang, L.; Gang, O.; Ocko, B.M.; Russell, T.P. *Macromolecules* **2006**, 39, 8473-8479
[200] Singh, M. ; Odusanya, G. ; Wilmes, G.M. ; Eitouni, H.B. ; Gomez, E.D. ; Patel, A.J. ; Chen, V.L. ; Park, M.J. ; Fragouli, P.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Cookson, D.; Balsara, N.P. *Macromolecules* **2007**, 40, 4578-4585
[201] Sax, J. ; Ottino, J.M. *Polym*. *Eng*. *Sci*. **1983**, 23, 165-176
[202] Young, W.S. ; Kuan, W.F., Epps T.H. *J of Polym*. *Sci part B : polym*. *Phys*. **2014**, 52, 1-16
[203] Jinnai, H. ; Yasuda, K. ; Nishi, T. *Macromol*. *Symp*. **2006**, 245-246, 170-174
[204] Chintapalli, M.; Chen, X.C.; Thelen, J.L.; Teran, A.A.; Wang, X.; Garetz, B.A.; Balsara, N.P. *Macromolecules* **2014**, 47, 5424-5431
[205] Chazalviel, J-N. *Phys*. *Rev*. *A* **1990**, 42, 7355-7367
[206] Gorecki, W. ; Jeannin, M. ; Beloriski, E. ; Armand, M. *Journal of Physics, Condensed Matter* **1995**, 7, 6823-6832
[207] Xu, W. ; Angell, C.A. *Electrochemical Solid-State Letters* **2001**, 4, E1-E4
[208] Aravindan, V. ; Vickraman, P. ; Sivashanmugam, A. ; Thirunakaran, R., Gopukumar,S. *Applied Physics A, Materials Science and Processing* **2009**, 97, 811-819
[209] Sadoway, D. R. *J*. *Power Sources* **2004**,129, 1-3
[210] Trapa, P. E.;Huang, B.; Won, Y-Y.; Sadoway, D. R.; Mayes, A. M. *Electrochem*. *Solid-State Lett*.**2002**, 5, A85-A88
[211] Bouchet, R. ; Maria, S. ; Meziane, R. ; Aboulaich, A. ; Lienafa, L. ; Bonnet, J-P. ; Phan, T.N.T. ; Bertin, D.; Gigmes, D. ; Devaux, D. ; Denoyel,R. ; Armand, M. *Nature Materials* **2013**

Chapitre 2 :

Synthèse et étude chromatographique des PS-*b*-POE-*b*-PS

Ce second chapitre décrit dans un premier temps la synthèse des copolymères triblocs que nous avons étudiés par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP). Dans un second temps, une comparaison des techniques de chromatographie liquide a été effectuée pour l'étude de la composition chimique des PS-*b*-POE-*b*-PS synthétisés. Enfin, la chromatographie liquide aux conditions limites de désorption (LC LCD) a été utilisée pour nous aider à améliorer le procédé de synthèse dans le but d'obtenir des copolymères purs c'est-à-dire sans homopolymères parents (HomoPOE et HomoPS).

Contenu

1 Synthèse des copolymères à blocs 63
1.1 Synthèse 63
1.1.1 Fonctionnalisation du POE-diOH en POE-diacrylate 64
1.1.2 Formation de la macroalcoxyamine bi-fonctionnelle 65
1.1.3 Polymérisation du styrène par NMP 65
2 Comparaison des différentes techniques de chromatographie liquide pour l'étude de la composition chimique des PS-*b*-POE-*b*-PS 67
2.1 Introduction 67
2.2 Chromatographie d'exclusion stérique SEC 68
2.3 Chromatographie liquide aux conditions critiques LCCC 69
2.3.1 Principe de la méthode 69
2.3.2 Chromatographie liquide aux conditions critiques du PS 71
2.3.3 Chromatographie liquide aux conditions critiques du POE 74
2.4 Chromatographie liquide aux conditions limites de désorption LC LCD 78
2.4.1 Principe de la méthode 78
2.4.2 Recherche des conditions 80
2.4.3 Détermination des limites de la méthode 86
2.4.4 Optimisation de la méthode 89
3 Application de la LC LCD pour l'optimisation des conditions de synthèses 93
3.1 Cas de l'homoPS auto-amorcé 93
3.2 Cas de l'homoPOE résiduel 96
4 Conclusion 99
5 Références 101

1 Synthèse des copolymères à blocs

1.1 Synthèse

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, plusieurs méthodes sont utilisées pour préparer des copolymères à blocs à base de PS et de POE. Toutefois, dans le cadre d'un développement industriel à grande échelle, la synthèse des triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS par NMP semble être une technique de choix pour des raisons de facilité de mise en œuvre, et l'absence de toxicité des agents de contrôle.

Les travaux sur la synthèse par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) des copolymères triblocs amphiphiles avec un bloc POE central sont peu nombreux comparé à ceux utilisant l'ATRP[1,2,3]. Néanmoins, E. Bloch et *al*.[4] ont décrit la synthèse de PS-*b*-POE-*b*-PS via un procédé en trois étapes. Typiquement, cette stratégie consiste à préparer un POE dialkoxyamine par modification d'un POE commercial puis l'utilisation de cette POE dialkoxyamine comme macroamorceur pour la NMP du styrène.

Dans ces travaux de thèse, un protocole similaire a été utilisé : la synthèse des copolymères triblocs est réalisée par NMP du styrène à partir d'une macroalkoxyamine bi-fonctionnelle. Plus particulièrement, la synthèse comporte les trois étapes suivantes (figure 31) :

- Fonctionnalisation du POE-diOH en POE-diacrylate ;
- Formation de la macroalcoxyamine bi-fonctionnelle de POE par addition radicalaire de type 1,2 sur le POE-diacrylate à partir de l'alkoxyamine MAMA-SG1 ;
- Polymérisation du styrène par NMP à partir du macroamorceur préparé au préalable.

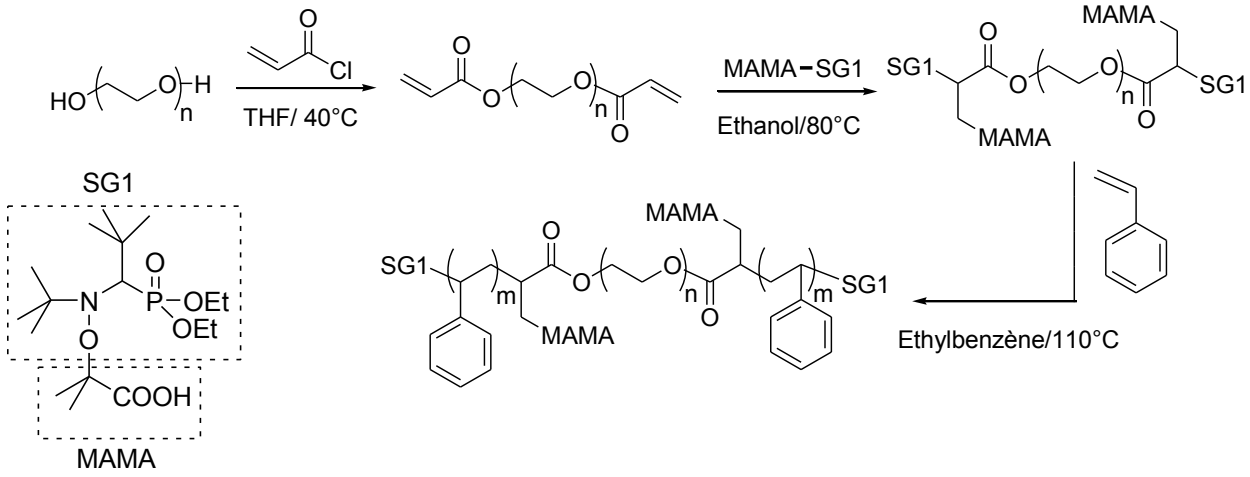


Figure 31 : Mécanisme général de la synthèse des copolymères PS-*b*-POE-*b*-PS

1.1.1 Fonctionnalisation du POE-diOH en POE-diacrylate

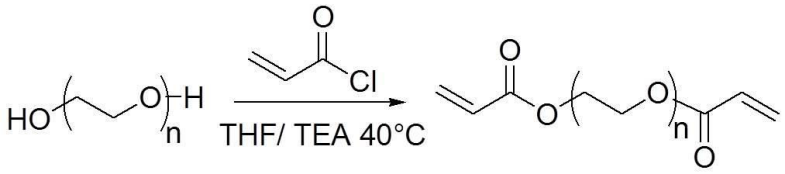


Figure 32 : Fonctionnalisation du POE-diOH en POE-diacrylate

En s'appuyant sur les précédentes études menées au laboratoire par M. Robinet[5] et D. Glé[6], nous avons choisi de préparer des copolymères à blocs en utilisant un bloc POE de 35 000 g.mol^{-1}. En effet, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les copolymères à blocs avec un bloc central de POE de 35 000 g.mol^{-1} permettent d'envisager la préparation de SPE combinant une bonne conductivité ionique avec de bonnes propriétés mécaniques.

Afin de fonctionnaliser le POE-diOH commercial en POE-diacrylate, l'estérification des fonctions hydroxyles terminales a été effectuée à 40°C, dans le THF, en présence de chlorure d'acryloyle et de triéthylamine. Après 15 heures de réaction, le mélange obtenu est purifié par précipitation dans l'éther diéthylique glacé. Le POE-diacrylate est ensuite récupéré par filtration puis séché sous vide avec un rendement proche de 100% déterminé par RMN^{1}H (cf. partie expérimentale). La deuxième étape consiste à former la macroalcoxyamine bi-fonctionnelle.

1.1.2 Formation de la macroalcoxyamine bi-fonctionnelle

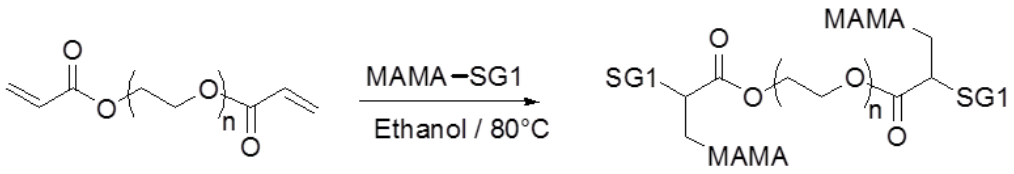


Figure 33 : Formation de la macroalcoxyamine bi-fonctionnelle

La seconde étape consiste en une addition radicalaire 1,2-intermoléculaire de l'alcoxyamine MAMA-SG1 sur le POE-diacrylate synthétisé précédemment.

Les conditions expérimentales de cette étape ont été optimisées lors d'études précédentes[7,8]. L'addition est ainsi réalisée à 80°C dans l'éthanol pendant 4 heures sous atmosphère inerte. Le POE-diSG1 est ensuite purifié par précipitation dans l'éther diéthylique puis séché sous vide. La réaction d'addition est quasiment quantitative ce qui est confirmé par l'analyse en RMN^{1}H et en RMN^{31}P, avec la disparition du pic correspondant à la MAMA-SG1 et l'apparition du pic caractéristique du POE-diSG1. La polymérisation du styrène est ensuite réalisée dans une dernière étape.

1.1.3 Polymérisation du styrène par NMP

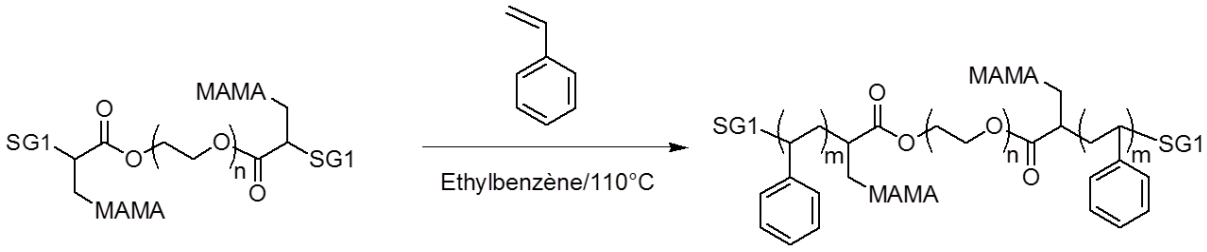


Figure 34 : Polymérisation du styrène par NMP

Afin d'étudier l'influence de la composition chimique sur les différentes propriétés macroscopiques des SPE (conductivité ionique, propriétés mécaniques…), nous avons préparé une large série de PS-*b*-POE-*b*-PS avec des blocs de PS de tailles variées.

Typiquement, la réaction de polymérisation du styrène, est réalisée dans l'éthylbenzène à 110°C, avec éventuellement, des prélèvements à intervalles de temps

réguliers pour établir les cinétiques de réaction et évaluer le caractère contrôlé de la réaction. Après un temps déterminé, la réaction est stoppée et le copolymère à blocs obtenu est récupéré par précipitation dans le pentane.

La conversion X est ensuite calculée à partir des spectres RMN ^{1}H obtenus sur les prélèvements du milieu réactionnel. L'évolution de la conversion en fonction du temps permet d'apprécier le contrôle de la polymérisation. La Figure 35 représente l'expression –ln(1-X), c'est-à-dire ln([M_0]/[M]) en fonction du temps obtenue à partir de prélèvements réalisés lors de la synthèse du copolymère à blocs BP025 ($PS_{26,9k}$-*b*-POE_{35k}-*b*-$PS_{26,9k}$).

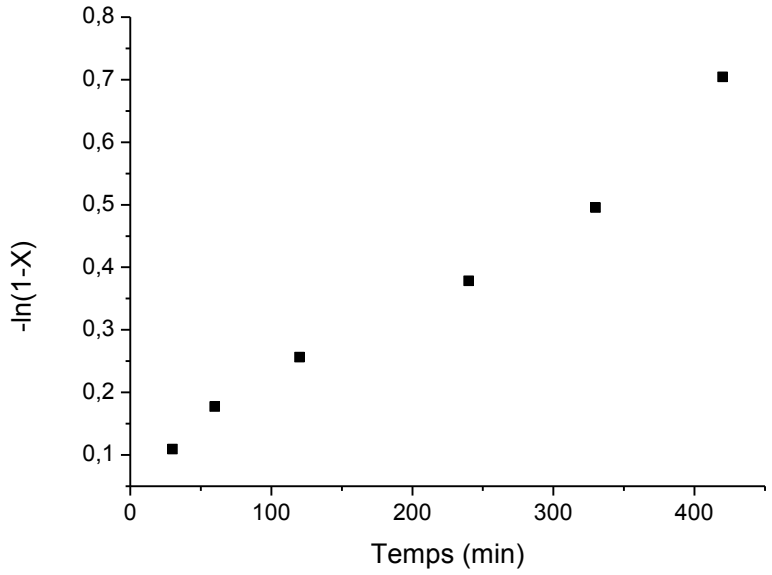


Figure 35 : Evolution de -ln(1-X) en fonction de temps pour l'échantillon BP025. Condition de synthèse : rapport molaire Sty/POE = 1361,6 ; pourcentage d'éthylbenzène dans le milieu réactionnel = 65,1% ; température de réaction = 110°C ; temps de réaction = 7h.

L'évolution de –ln(1-X), c'est-à-dire ln([M_0]/[M]) en fonction du temps observée pour cette synthèse est linéaire : on a bien une cinétique d'ordre 1 par rapport à la concentration. De plus la dispersité de cet échantillon est inférieur à 1,5. Ces deux critères, sont caractéristiques d'une polymérisation radicalaire contrôlée.

Afin d'étudier l'influence de la masse molaire du bloc PS sur les différentes propriétés du copolymère à blocs, une série de triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS avec un bloc POE de 35 000 $g.mol^{-1}$ et des blocs PS de différentes masses molaires a été synthétisée. Le Tableau 2 liste l'ensemble des copolymères à blocs synthétisés. Les masses molaires totales de PS ont été

obtenues par RMN ^{1}H et les dispersités sont déterminées par les analyses en SEC THF (voir méthode de calcul dans la partie expérimentale).

Tableau 2 : Copolymères à blocs PS-*b*-POE-*b*-PS synthétisés par NMP. Les M_n du PS sont mesurées en RMN^{1}H et la dispersité en SEC-THF.

Echantillon	M_n PS g.mol^{-1}	% massique PS	Dispersité
BP026	12 400	26,1	1,3
BP044	16 900	32,6	1,1
BP010	20 000	36,4	1,3
BP024	30 100	46,25	1,4
BP043	35 700	50,5	1,2
BP011	45 500	56,5	1,2
BP025	53 800	60,6	1,5
BP042	60 900	63,5	1,3
BP023	72 400	67,4	1,6
BP017	90 000	72	1,4
BP021	107 700	75,5	1,7
BP022	122 900	77,8	2,2
BP012	320 000	90,0	1,4

Les pourcentages massiques de PS des copolymères triblocs synthétisés varient de 36% à 78%. La dispersité est comprise entre 1,1 et 1,5 sauf pour 3 échantillons (BP021, BP022 et BP023 qui présentent une dispersité plus élevée). Ces trois copolymères ont un pourcentage massique de PS élevé et comportent certainement de l'homoPS auto-amorcé ou des réactions de terminaison, ce qui pourrait expliquer leur dispersité élevée. Afin de connaître précisément la composition chimique des échantillons obtenus, nous avons entrepris une étude via l'utilisation de plusieurs techniques basées sur la chromatographie liquide.

2 Comparaison des différentes techniques de chromatographie liquide pour l'étude de la composition chimique des PS-*b*-POE-*b*-PS

2.1 Introduction

La masse molaire, la dispersité, la composition chimique et l'architecture sont autant de paramètres qui influencent les propriétés physico-chimiques des copolymères à blocs. Ces

paramètres peuvent de surcroît être affectés par la présence d'homopolymères parents. En effet, lors de la synthèse d'un copolymère à blocs, des réactions secondaires peuvent perturber le contrôle de la polymérisation et le produit final obtenu est bien souvent un mélange complexe de polymères contenant le copolymère à blocs attendu mais aussi des homopolymères parents ou d'autres chaînes de polymères issus de réactions de terminaison non désirées. Afin d'optimiser la procédure de synthèse et également les propriétés macroscopiques des copolymères à blocs, une caractérisation détaillée de ces matériaux, doit ainsi être réalisée sur chaque échantillon. Atteindre cet objectif n'est pas une tâche facile et dans ce contexte, deux méthodes de chromatographie liquide sont utilisées : la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et la chromatographie liquide aux conditions critiques (LC CC). Récemment, une nouvelle méthode appelée chromatographie liquide aux conditions limites de désorption (LC LCD) a été développée par D. Berek[9,10,11,12,13,14].

Dans cette partie, nous proposons de comparer ces trois méthodes SEC, LC CC et LC LCD pour l'étude d'un copolymère tribloc modèle, PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k} nommé dans ce document BP011. Nous avons choisis cet échantillon composés de blocs de masses molaires similaires afin d'éviter les asymétries de composition et faciliter les analyses.

2.2 Chromatographie d'exclusion stérique SEC

La SEC permet de séparer les chaînes polymériques en fonction de leur volume hydrodynamique. Le volume hydrodynamique est fonction de la masse molaire et de la viscosité intrinsèque. Le volume hydrodynamique des polymères varie sensiblement selon leur composition chimique et leur architecture, la nature du solvant utilisé et la température.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la chromatographie d'exclusion stérique est une technique de caractérisation rapide, simple, reproductible et peu coûteuse. Cependant, la résolution en SEC n'est en général pas suffisante pour pouvoir séparer les copolymères à blocs de leurs homopolymères parents. En effet, les colonnes commercialisées pour la chromatographie d'exclusion stérique, ne possèdent pas une gamme de taille de pores assez large pour effectuer une séparation sélective des macromolécules possédant un volume hydrodynamique proche.

Bien que des informations précises sur la composition chimique des copolymères à blocs sont difficiles à obtenir en SEC, cette technique est tout de même très souvent utilisée

pour obtenir les masses molaires et les dispersités des copolymères à blocs. Nous l'avons également appliquée dans cette étude et le chromatogramme obtenu pour le copolymère tribloc PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k} BP011 est donné dans la figure suivante.

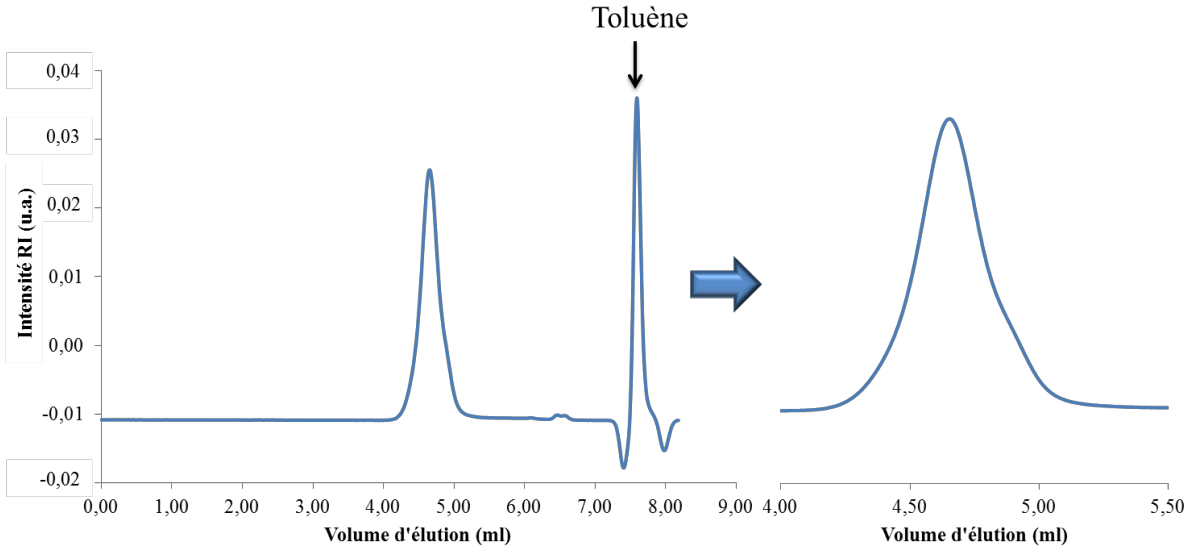


Figure 36 : Chromatogramme SEC d'un copolymère PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k} BP011. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale.

L'étude de ce chromatogramme montre une trainée du pic vers les faibles masses molaires pouvant correspondre à de l'homoPOE et/ou de l'homoPS. Cependant, comme nous pouvions l'anticiper, la sélectivité de séparation dû notamment aux colonnes utilisées en SEC[15] n'est pas suffisante pour séparer complétement le copolymère à blocs de ses homopolymères parents. Ainsi, avec la SEC, nous ne pouvons pas conclure sur la composition de cet échantillon. La chromatographie liquide aux conditions critiques du PS et aux conditions critiques du POE a donc ensuite été étudiée.

2.3 Chromatographie liquide aux conditions critiques LCCC

2.3.1 Principe de la méthode

La LC CC permet de s'affranchir de la dispersité en masses molaires pour l'étude du polymère élué aux conditions critiques. En effet, dans ces conditions, les effets d'exclusion et d'interaction se compensent et l'élution se fait indépendamment de la masse molaire. Pour un copolymère à blocs, le bloc correspondant à l'homopolymère aux conditions critiques sera

considéré comme « invisible » pour la colonne chromatographique. L'élution du copolymère à blocs sera alors gouvernée par l'élution du second bloc. Ce second bloc peut éluer en mode exclusion stérique ou interagir avec la phase stationnaire, en fonction de :

- la polarité de la phase stationnaire ;
- la polarité du polymère ;
- la température ;
- la composition de l'éluant.

D'une manière générale, le mode exclusion stérique est préféré au mode interactif, afin d'empêcher la rétention complète des hautes masses molaires sur la surface de la colonne.

Ainsi, il est possible de séparer le copolymère à blocs de l'un de ses homopolymères parents, lorsque celui-ci est élué aux conditions critiques (Figure 37)[16,17, 18].

Cette technique permet aussi de déterminer la présence d'une hétérogénéité chimique de la chaîne polymère sans que ce résultat soit influencé par la longueur de la chaîne. Autrement dit, il est ainsi possible d'obtenir une séparation selon le groupe fonctionnel situé en bout de chaîne[19,20,21,22] (Figure 37).

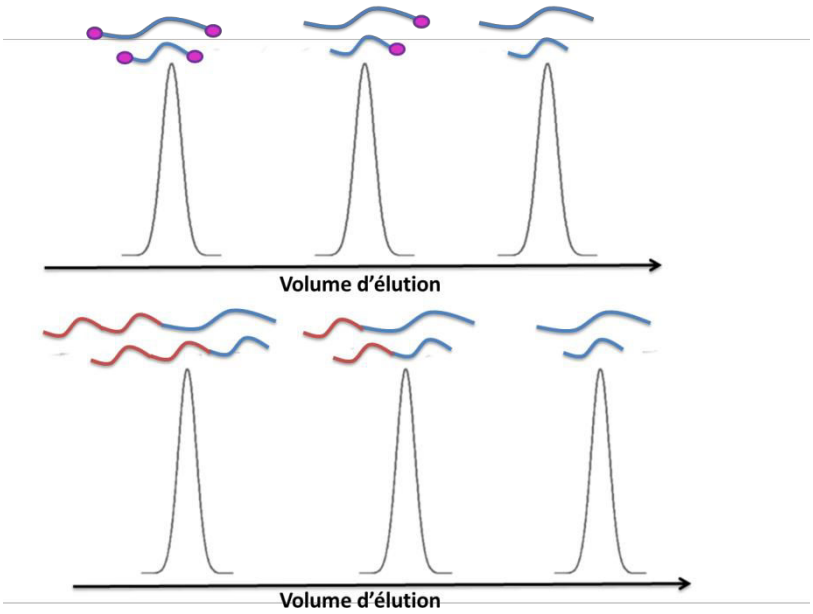


Figure 37 : Représentation des séparations obtenues en LC CC : en haut selon la fonctionnalité en bout de chaîne et en bas en fonction de la taille du 2ème bloc

La LC CC a aussi été appliquée avec succès pour des copolymères comportant plusieurs blocs ou pour des structures greffées[23,24,25].

Les conditions critiques peuvent être atteintes soit en jouant sur la température du système, soit en utilisant une phase mobile composée d'un mélange entre un éluant permettant l'élution du polymère (désorli) et un autre provoquant des interactions avec la phase stationnaire (adsorli). Le caractère adsorli/désorli d'un éluant dépend de la nature de la phase stationnaire, de la température et du polymère analysé. La recherche des conditions critiques s'effectue en commençant par un éluant composé uniquement du désorli pur, puis en ajoutant petit à petit l'adsorli jusqu'à l'obtention d'une élution des polymères indépendante de leur masse molaire.

Afin de séparer les copolymères à blocs PS-*b*-POE-*b*-PS de l'homoPS, nous avons appliqué une méthode de chromatographie liquide aux conditions critiques du PS.

2.3.2 Chromatographie liquide aux conditions critiques du PS

Recherche des conditions critiques :

La détermination des conditions critiques en utilisant un mélange de solvant peut s'avérer délicate, notamment lors de la caractérisation de copolymères à blocs amphiphiles. Le choix du système chromatographique est difficile en raison de la nature chimique opposée des deux blocs. En effet, un faible adsorli pour le PS peut être un fort adsorli pour le POE et peut conduire à une rétention irréversible du bloc POE sur la phase stationnaire. Baran et *al*.[26] ont choisi un système avec une phase stationnaire inverse greffée par des groupements octadecyl (C18) et un éluant composé d'un mélange THF/eau (désorli/adsorli). Dans ces conditions, les copolymères PS-*b*-POE sont caractérisés selon la longueur du bloc de POE. Beaudoin et *al*.[27] se sont inspirés de ces travaux pour mettre en place les conditions critiques du PS au sein de notre laboratoire. Les conditions critiques ont été déterminées pour un éluant composé d'un mélange de 87,4% de THF et de 12,6% d'eau avec une colonne C18 en phase inverse. Dans ces conditions, les PS de différentes masses molaires sont élués au même volume montrant ainsi « l'invisibilité chromatographique » du PS. Malheureusement, les PS dont la masse molaire est supérieure à environ 24 000 $g.mol^{-1}$ sont faiblement solubles dans ce mélange THF/eau. En effet, l'eau est un non solvant du PS. Par conséquent, l'utilisation

d'un tel mélange THF/eau pour l'étude des hautes masses molaires de PS en LC CC n'est pas envisageable.

De nouvelles conditions ont par conséquent été mises en place au laboratoire pendant la thèse de B. Luneau[28] : les conditions critiques du PS ont été obtenues en utilisant le DMF pur comme éluant et en jouant sur la température. Ici, les conditions critiques du PS ont été déterminées à 80°C dans le DMF avec une phase stationnaire inverse. Dans ces conditions, les standards PS éluent à 6,1 mL indépendamment de leur masse molaire. La Figure 38 suivante représente le Log (Mp) (Mp correspond à la masse au pic) en fonction du volume d'élution pour différents standards PS.

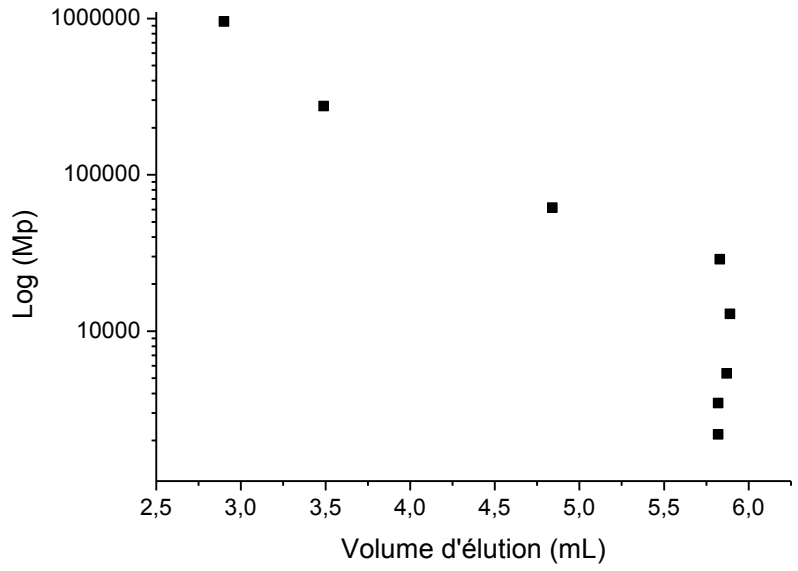


Figure 38 : Log(Mp) = f(volume d'élution) dans les conditions critiques du PS.

Les standards PS de 2 170 à 28 770 g.mol^{-1} éluent aux conditions critiques du PS à 6,1 mL tandis que les masses molaires supérieures à 28 770 g.mol^{-1} éluent en exclusion stérique pour des volumes d'élution inférieurs à 6,1 mL. Ces hautes masses molaires possèdent un volume hydrodynamique important et, par conséquent, ne pénètrent pas totalement dans les pores de la phase stationnaire. Ainsi, ces polymères sont moins soumis aux interactions avec la phase stationnaire et les phénomènes d'exclusion stérique ne sont pas entièrement compensés par les interactions. C'est pourquoi le volume d'élution décroit avec l'augmentation de la masse molaire du polymère.

Dans ces conditions, les standards POE éluent en mode exclusion stérique (résultats non montrés). Bien que d'après les résultats obtenus en RMN ^{1}H, les masses molaires de nos

blocs PS soient dans l'ensemble supérieurs à 28 770 g.mol^{-1}, nous avons tout de même souhaité utiliser ces conditions LC CC mises en place au sein du CROPS afin de confirmer les limites au niveau des masses molaires de cette méthode.

Résultats :

Le chromatogramme LC CC d'un copolymère tribloc BP011 PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k} et d'un standard PS (28 000 g.mol^{-1}) est représenté dans la figure suivante.

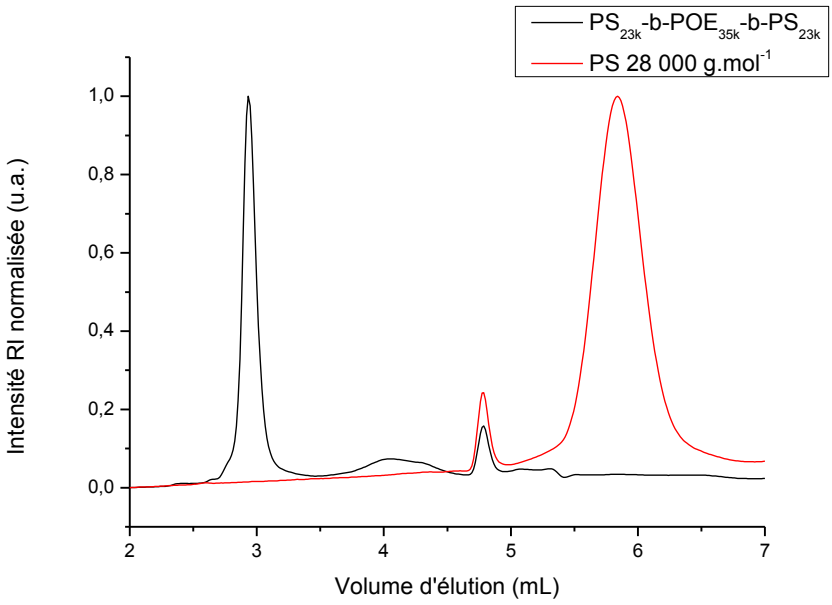


Figure 39 : Chromatogramme LC CC d'un standard PS 28 000 g.mol^{-1} et du copolymère tribloc PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k}. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale.

L'analyse de la Figure 39 révèle, la présence d'un pic du système identifié à environ 4,7 mL et probablement dû à une impureté contenue dans l'éluant. Le pic à environ 3 mL correspond au copolymère tribloc PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k}. Au volume d'élution des standards de PS, soit à environ 6 mL, aucun pic n'est observé sur le chromatogramme du copolymère à blocs. Néanmoins, un large pic apparait entre 3,8 et 4,5 mL qui pourrait correspondre à du PS auto-amorcé avec une masse molaire comprise entre 63 000 et 158 000 g.mol^{-1} (estimée avec la Figure 38). En effet, il est fort probable que l'homoPS produit par auto-amorçage thermique possède une masse molaire supérieure à 28 770 g.mol^{-1}. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une expérience modèle où du styrène seul a été chauffé à 110°C

pendant 7h. Les analyses SEC et RMN^{1}H de l'échantillon obtenu montrent effectivement la présence d'homoPS de masse molaire au pic de 74 000 g.mol^{-1}. En LC CC du PS, le copolymère à blocs est élué en fonction de son bloc POE. Ainsi, il est coélué avec l'homoPOE résiduel, qui doit également avoir une masse molaire de 35 000 g.mol^{-1}. Il est donc impossible de conclure sur la présence d'homoPOE dans cet échantillon ce qui constitue une limite de cette technique.

L'analyse aux conditions critiques du PS ne permet pas de mettre en évidence avec certitude la présence d'homoPS dans nos échantillons, probablement du fait de leur masse molaire élevée. Cette méthode n'est donc pas adaptée à nos échantillons. Les analyses aux conditions critiques du POE ont ensuite été mises en place pour conclure sur la présence d'homoPOE dans les échantillons.

2.3.3 Chromatographie liquide aux conditions critiques du POE

Recherche des conditions critiques :

Les conditions précédemment développées au laboratoire[16] utilisent un mélange ternaire $CHCl_3$ 58,05%/ MeOH 6,45%/ Heptane 35,5% (% volumique) avec deux colonnes Nucléosil C8 thermostatées à 30°C. Dans ces conditions les standards de PS sont élués en mode exclusion stérique et une courbe de calibration a été tracée à partir de ces standards. Ainsi, la masse molaire des blocs PS dans les échantillons peut être déterminée. Néanmoins dans ces conditions, pour des masses molaires de POE supérieures à 12 000 g.mol^{-1}, un mauvais taux de recouvrement a été observé. Autrement dit, les copolymères avec un bloc POE supérieur à 12 000 g.mol^{-1} sont retenus sur la colonne. Nos blocs POE étant de 35 000 g.mol^{-1}, ces conditions ne peuvent donc pas être appliquées pour la caractérisation de nos copolymères à blocs aux conditions critiques du POE. Ainsi, nous avons recherché de nouvelles conditions.

A partir des études réalisées par D. Berek[29], Malik et *al.*[30] ont déterminé les conditions critiques du POE pour un mélange composé de 4% de DMF et de 96% de THF (pourcentage volumique) sur une colonne de silice Nucléosil à 29,7°C. Le Log (Mp) en fonction du volume d'élution pour les standards PS et POE aux conditions critiques du POE obtenu par ces auteurs est représenté sur la figure suivante :

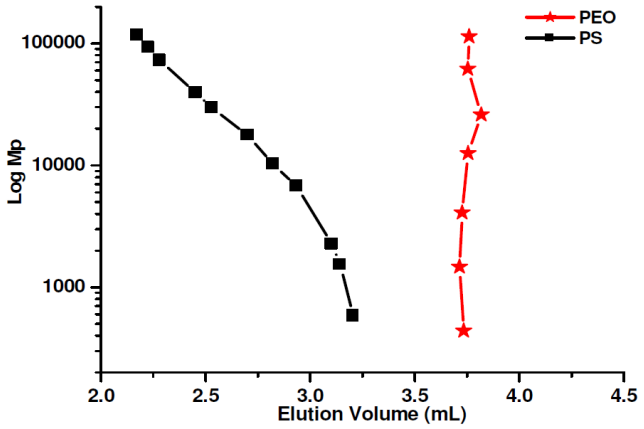


Figure 40 : Log (Mp) en fonction de volume d'élution pour des standards POE et PS aux conditions critiques du POE avec 4% de DMF et 96% de THF. (Colonne de silice Nucléosil 300Å 4.6x250 mm à 29.7°C)[30]

Comme on peut le voir sur la Figure 40 ci-dessus, la séparation des masses molaires de PS par exclusion stérique est obtenue pour une gamme de masses molaires comprises entre 300 et 120 000 $g.mol^{-1}$ et les conditions critiques du POE sont validées jusqu'à environ 120 000 $g.mol^{-1}$. Nous nous sommes donc inspirés de ces travaux pour analyser nos copolymères à blocs aux conditions critiques du POE.

Au laboratoire, les conditions critiques du POE ont été déterminées pour une composition DMF 10%/ THF 90% (% volumique) à 30°C (cf. partie expérimentale). Afin de combiner une bonne résolution et un bon taux de recouvrement, nous avons utilisé 2 colonnes Nucléosil : une première de 4 000 Å et une seconde de 1 000 Å. La courbe Log (Mp) en fonction du volume d'élution des standards POE est tracée dans la Figure 41.

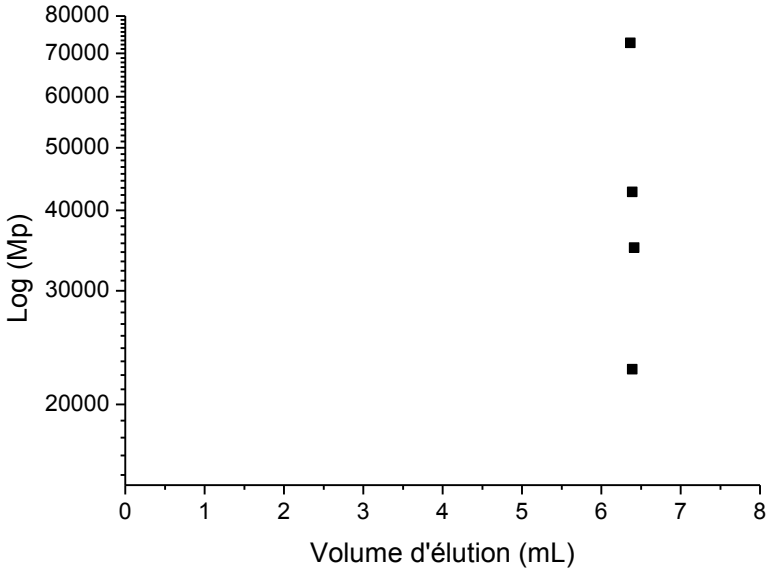


Figure 41 : Log(Mp) en fonction du volume d'élution pour des standards POE dans les conditions critiques du POE. Conditions d'analyses décrites dans la partie expérimentale.

Sur la Figure 41, on constate que les standards POE éluent tous à environ 6,4 mL, indépendamment de leur masse molaire et cela pour des longueurs de blocs comprises entre 22 000 et 72 000 g.mol^{-1}. Au-delà de 72 000 g.mol^{-1} un mauvais taux de recouvrement a été observé. Dans notre cas, le POE étudié est de 35 000 g.mol^{-1}. Nous avons donc décidé d'utiliser ces conditions pour analyser nos copolymères à blocs.

Résultats :

La Figure 42 représente la superposition des chromatogrammes obtenus pour 2 triblocs PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k} (BP011) et PS_{160k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{160k} (BP012) et le POE 35 000 g.mol^{-1} utilisé pour la synthèse du tribloc.

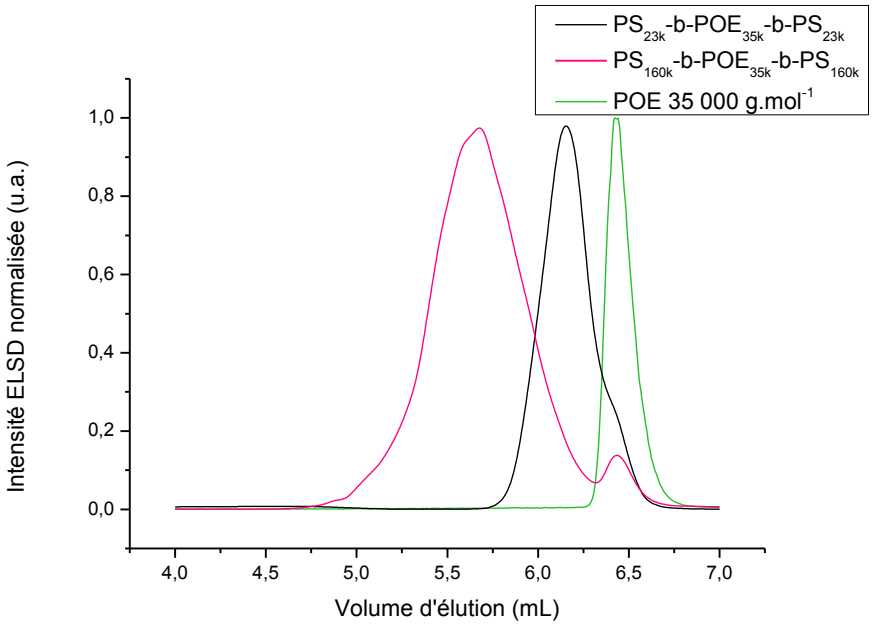


Figure 42 : Chromatogramme LC CC du POE commercial 35 000 g.mol^{-1}et de deux copolymères PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k} (BP011) et PS_{160k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{160k} (BP012). Conditions d'analyses décrites dans la partie expérimentale.

L'analyse de cette figure montre que le POE commercial 35 000 g.mol^{-1}, utilisé pour la synthèse, élue bien au même volume d'élution (6,4 mL) que les standards POE (Figure 41). Le copolymère PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k} élue à environ 6,1 mL avec un pic autour de 6,4 mL qui pourrait correspondre à de l'homoPOE. Le copolymère PS_{160k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{160k} élue à environ 5,6 mL. Ce pic chromatographique présente un net épaulement à environ 6,4 mL correspondant à de l'homoPOE. Néanmoins, la résolution n'est pas assez élevée pour conclure sur la présence d'homoPOE résiduel dans ces deux échantillons.

En résumé, que ce soit lors de l'étude aux conditions critiques du PS ou celle aux conditions critiques du POE, nous avons vu que la technique de chromatographie liquide aux conditions critiques, possède des limitations au niveau de la résolution et de la gamme de masses molaires[31]. De plus, nous n'avons pas pu conclure avec certitude sur la présence d'homopolymères parents PS et/ou POE dans nos échantillons de copolymères à blocs. Par ailleurs, pour utiliser les conditions critiques du PS et du POE, deux systèmes chromatographiques sont nécessaires. Enfin, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, cette technique est très sensible à la composition de l'éluant et à la température, conduisant à des problèmes de répétabilité intra- voire inter-laboratoire[32,33].

Au vu des inconvénients de la LC CC pour l'étude de nos triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS, nous avons décidé d'étudier la chromatographie liquide aux conditions limites de désorption

introduite par D. Berek. Cette technique devrait permettre de séparer un copolymère à blocs de ces deux homopolymères parents en une seule analyse.

2.4 Chromatographie liquide aux conditions limites de désorption LC LCD

2.4.1 Principe de la méthode

En LC LCD, l'éluant est composé de deux solvants distincts : un adsorli et un désorli. La composition de l'éluant est telle que l'effet du désorli prédomine pour l'ensemble des macromolécules de l'échantillon. Ainsi, si l'échantillon est dissout dans l'éluant et ensuite injecté dans la colonne LC LCD, les macromolécules élueront selon le mode exclusion stérique.

En LC LCD, des barrières sont injectées à des temps bien définis. Les barrières sont des volumes de solvant ou de mélange de solvants dont la composition, et donc la force éluante, diffère de celle de l'éluant. Pour des raisons pratiques, les barrières sont réalisées avec les mêmes solvants qui composent l'éluant, mais dans des proportions différentes : la quantité d'adsorli dans la barrière est augmentée par rapport à l'éluant. Ces barrières favorisent alors l'adsorption sélective de certaines des macromolécules de l'échantillon. Les macromolécules non adsorbées ne sont pas perturbées par le changement de force éluante induit par les barrières et éluent toujours rapidement selon le mode exclusion stérique. Au contraire, les macromolécules adsorptives seront séparées en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire sous l'influence de la barrière.

Un avantage important de la LC LCD est la possibilité de séparer différentes macromolécules chimiquement distinctes en une seule analyse. Dans le cas d'un échantillon qui contient n constituants, n-1 barrières doivent être utilisées avec différentes compositions, ainsi chaque barrière permettra de décélérer un constituant de l'échantillon. En utilisant deux barrières appropriées, il est alors possible de séparer un mélange d'homopolymère X, d'homopolymère Y et de copolymère à blocs X-*b*-Y ou Y-*b*-X-*b*-Y. La Figure 43 illustre la LC LCD appliquée aux copolymères à blocs.

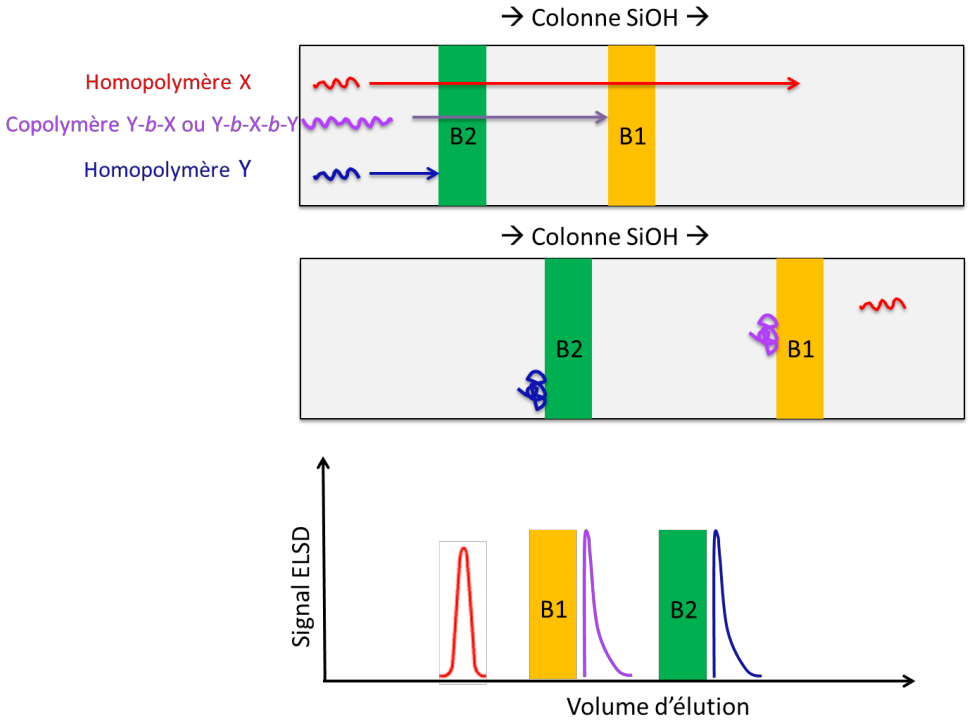


Figure 43 : Principe de la méthode LC LCD appliquée aux copolymères à blocs

Dans cette figure, deux barrières ont été injectées à des intervalles de temps différents : B1 d'abord, puis B2, moins efficace que B1 car elle contient une proportion moindre d'adsorli. Après un autre laps de temps prédéterminé, le mélange contenant l'homopolymère X, l'homopolymère Y et le copolymère à blocs Y-*b*-X ou Y-*b*-X-*b*-Y est injecté. L'homopolymère X (rouge) n'est pas retenu par les barrières employées et élue rapidement selon le mode exclusion stérique. L'homopolymère Y (bleu) lui est retenu par la barrière 2. Le copolymère à blocs (violet) n'est pas ralenti par la barrière 2 mais il ne peut pas traverser la barrière 1, plus efficace que la barrière 2. Au cours de leur élution, l'homopolymère Y et le copolymère à blocs s'accumulent sur leur barrière respective et sont alors élués sous la forme de pics fins et reconcentrés. Ainsi, le copolymère à blocs et ses homopolymères parents sont séparés de manière efficace avec une bonne résolution.

De plus, avec cette méthode aucune limite concernant les masses molaires élevées n'a jusqu'à présent été observée[34]notamment sur les systèmes POE-*b*-PS et PS-*b*-PMMA. La LC LCD possède de nombreux avantages[35] :

- Grande capacité de charge d'échantillon tolérée (20% du volume total de la colonne).

- Très sensible (possibilité d'analyser des échantillons de concentration de 0,1% en masse de polymère).
- Simple d'utilisation (élution isocratique).
- Robuste vis-à-vis de la composition de l'éluant et des variations de température.
- Possibilité de séparer plus de 2 polymères de nature différente en une seule analyse.

La méthode LC LCD a été appliquée avec succès pour séparer le système polystyrène-*b*-poly(méthacrylate) (PS-*b*-PMMA)[36] de ses homopolymères parents ainsi que des systèmes composés de polymères avec une faible solubilité comme des poly(ester)s[37]. Les copolymères à blocs contenant des blocs très adsorbants comme le POE peuvent également être facilement séparés par LC LCD avec des solvants forts comme le diméthylformamide[38]. Par exemple, la séparation des systèmes PS-*b*-POE et poly(oxyde de propylène)-*b*-poly(oxide d'éthylène) PPO-*b*-POE de leurs homopolymères parents a été également réalisée avec succès. Néanmoins, la séparation de copolymères triblocs de type PS-*b*-POE-*b*-PS n'avait jamais été étudiée et sera décrite dans la suite de ce document.

2.4.2 Recherche des conditions

Parmi les différents adsorli, nous avons choisi le 1-chlorobutane (CLB) comme adsorli dans la composition de l'éluant, car il favorise l'adsorption du POE et du PS sur la phase stationnaire de la colonne. Sa force éluante ε_0 (capacité d'un éluant à éluer un soluté) est d'environ 0,26 tandis que celle du THF, qui favorise la désorption du PS est d'environ 0,45. Le dimethylformamide (DMF) (ε_0>0,7) est utilisé comme désorli et favorise l'élution du POE et du PS[30,39].

La première étape consiste à identifier la composition de l'éluant qui exposerait une force éluante faible, mais permettrait toujours l'élution en exclusion stérique des PS et des POE. Pour débuter, la composition 30% de DMF/ 70% de CLB (% massique) a été préparée. Sous ces conditions, les PS et les POE éluent en mode exclusion stérique (cf. Figure 44 ci-dessous). Le volume total de la colonne a été estimé à partir des plus faibles masses molaires de PS, qui n'interagissent pas avec la phase stationnaire, et est proche de 9,7 mL. Les plus

faibles masses molaires de POE éluent elles à des volumes d'élution plus importants, de l'ordre de 16 mL pour le standard POE de 615 $g.mol^{-1}$. Les POE de faibles masses molaires semblent légèrement retenus par la phase stationnaire dans ces conditions chromatographiques.

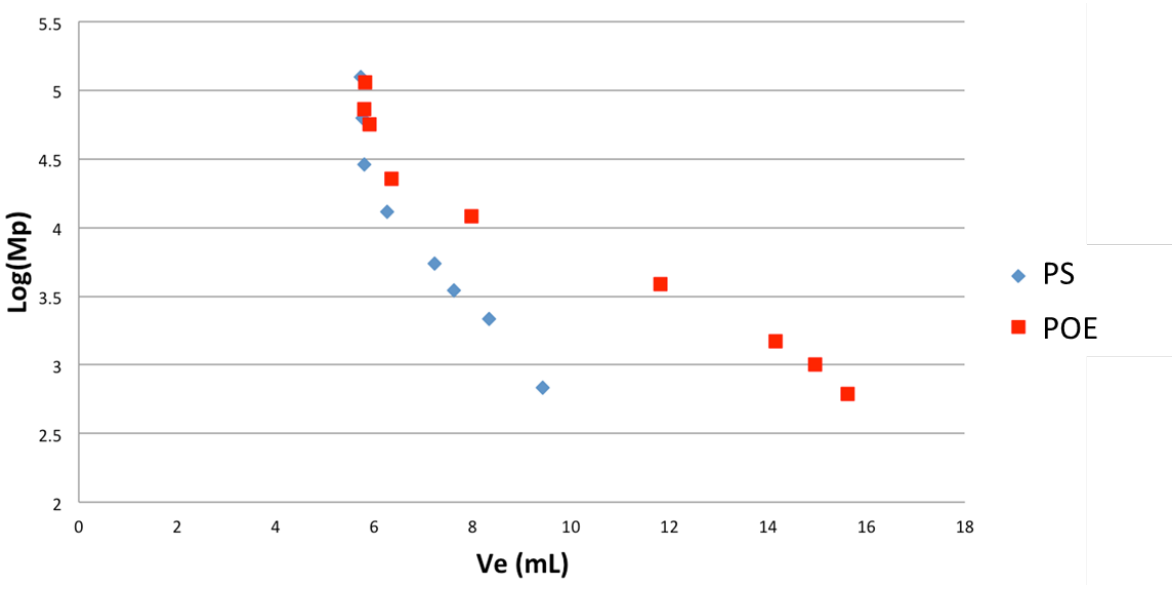


Figure 44 : Log (Mp) = f(volume d'élution) pour les standards PS et POE. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale.

Cette situation d'élution observée pour les blocs POE est appelée « SEC-Assistée par adsorption », « SEC-ADA »[40](Figure 45).

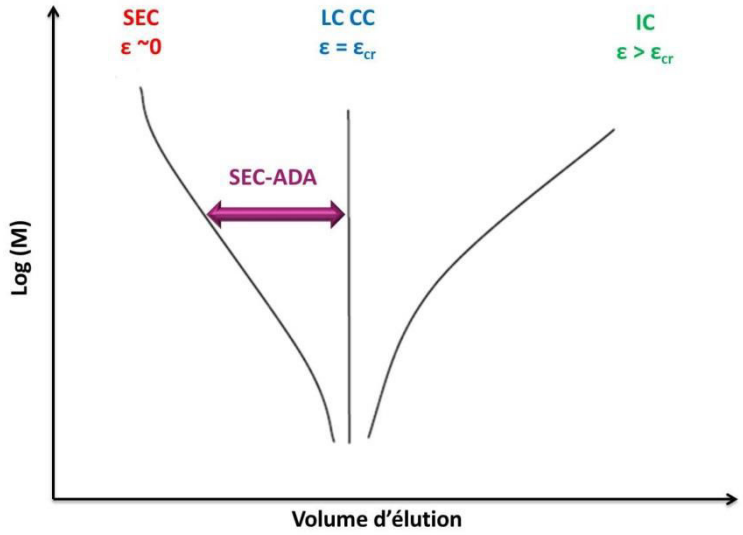


Figure 45 : Illustration de la zone d'élution "SEC-ADA". ε correspond à l'énergie d'interaction polymère-phase stationnaire. ε_{cr} est la valeur critique.

Le mode d'élution SEC-ADA, correspond à la zone de transition où l'énergie d'interaction polymère-phase stationnaire ε est comprise entre 0 (SEC) et ε_{cr} (LC CC) (cf Figure 45). Ainsi de faibles interactions ont lieu entre le polymère et les sites attracteurs de la phase stationnaire. Ces sites attractifs sont localisés principalement à l'intérieur des pores de la colonne[41]. Ainsi, les hautes masses molaires, exclues des pores de la colonne, ne sont pas affectées par ces interactions et éluent rapidement tandis que les faibles masses molaires pénètrent dans les pores où elles interagissent avec les sites attracteurs de la phase stationnaire. Ces faibles interactions ne sont pas suffisantes pour compenser les phénomènes d'exclusion stérique. L'ordre d'élution de ces polymères n'est alors pas modifié mais ils peuvent être élués à des volumes d'élution plus élevés que le volume total de la colonne, comme c'est le cas dans notre étude.

L'étape suivante consiste à trouver la composition appropriée des barrières ainsi que les délais d'injection entre la barrière 1 (B1), la barrière 2 (B2) et l'échantillon. Le système chromatographique utilisé est proche de celui utilisé pour la séparation du copolymère à blocs PMMA-*b*-PS de ses homopolymères parents PMMA et PS[42]. Par conséquent, les mêmes délais d'injection ont été utilisés.

Ainsi, à t=0 la première barrière B1 est injectée, puis à t=3 min la seconde barrière B2 et enfin, à t=5 min l'échantillon. B2 permet de séparer le copolymère à blocs de l'homoPOE et ne doit donc retenir que l'homoPOE. La composition appropriée pour B2 est DMF 24%/CLB 76% (pourcentage massique). B2 permet alors, de retenir complètement les standards POE jusqu'à 55 000 $g.mol^{-1}$. Au-delà les standards ne sont pas totalement retenus (cf paragraphe sur la limitation de la méthode 2.4.3). Cette composition n'affecte pas l'élution du copolymère à blocs. B1 doit permettre de décélérer l'élution du copolymère à blocs sans affecter l'élution du PS. Ainsi, le copolymère à blocs peut être séparé de l'homoPS. La meilleure composition pour B1 a été déterminée pour DMF 5%/CLB 95%. Dans ces conditions, avec un éluant de composition DMF 30%/CLB 70%, B1 et B2 respectivement de composition DMF 5%/CLB 95% et DMF 24%/CLB 76% et des délais d'injection de 0-3'-5', la séparation du copolymère tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS de ses homopolymères parents peut être effectuée facilement en une seule analyse.

La Figure 46 représente la superposition des chromatogrammes obtenus pour un tribloc PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k}, le POE commercial de 35 000 $g.mol^{-1}$ et un standard PS de

28 000 g.mol^{-1}. Une bonne séparation du tribloc par rapport à ses homopolymères parents est effectivement observée.

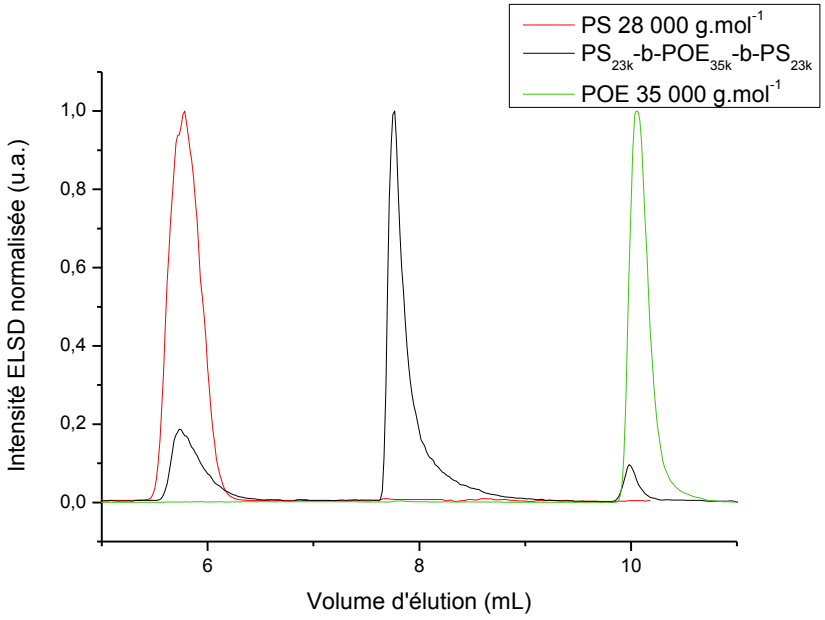


Figure 46 : Chromatogramme LC LCD du copolymère tribloc PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k}, du standard PS 28 000 g.mol^{-1} et du POE commercial 35 000 g.mol^{-1}. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale.

Le standard PS (28 000 g.mol^{-1}) élue à 5,8 mL, le tribloc PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k} élue à 7,7 mL et enfin le POE commercial (35 000 g.mol^{-1}) a un volume d'élution de 9,7 mL. Il apparait sur le chromatogramme que l'échantillon comporte une quantité non négligeable d'homoPS auto-amorcé et d'homoPOE résiduel. Ces informations sont nouvelles par rapport à ce qui a été observé avec les autres techniques. Le standard PS et l'homoPS ne sont pas retenus par les barrières et éluent selon le mode exclusion stérique. Comme on a pu le voir dans la Figure 44, le volume d'exclusion total de la colonne est d'environ 5,8 mL. L'homoPS présent dans le copolymère élue également à 5,8 mL comme le standard PS de 28 000 g.mol^{-1}. Par conséquent, il est totalement exclu des pores de la colonne et il est donc impossible de donner une estimation précise de la masse molaire. Néanmoins, d'après la Figure 44 et le volume d'élution de l'homoPS, la masse molaire de l'homoPS semble supérieure à celle du standard à 28 000 g.mol^{-1} ce qui confirmerait l'hypothèse que l'homoPS auto-amorcé ait une masse molaire effectivement haute. Le POE lui est retenu par la barrière 2 et élue indépendamment de sa masse molaire à 9,7 mL. Par conséquent, il est impossible d'estimer la masse molaire du POE présent dans le copolymère. Néanmoins, ce bloc a été synthétisé à partir du POE commercial ayant une masse molaire de 35 000 g.mol^{-1} et une faible dispersité

(Đ=1,08). Par conséquent, il est raisonnable de penser que la masse molaire de l'homoPOE résiduel est également de 35 000 $g.mol^{-1}$.

Pour vérifier l'efficacité de la séparation, les éventuelles présences de PS dans la fraction homoPOE et, respectivement, de POE dans la fraction homoPS ont été recherchées. En effet, les copolymères triblocs pourraient traverser la barrière 1 et/ou être retenus par la barrière 2. Ainsi, 40 injections ont été effectuées sur le même copolymère à blocs. Les fractions d' homoPS entre 5,5 et 7,0 mL et d'homoPOE entre 9,4 mL et 10,5 mL ont été récoltées. Les fractions ont ensuite été séchées avec l'évaporateur rotatif sous vide, avant d'être solubilisées dans le chloroforme deutéré puis analysées par RMN ^{1}H. Un blanc d'expérience a également été réalisé en évaporant 1,5 mL d'éluant. La Figure 47 représente le spectre de l'essai témoin :

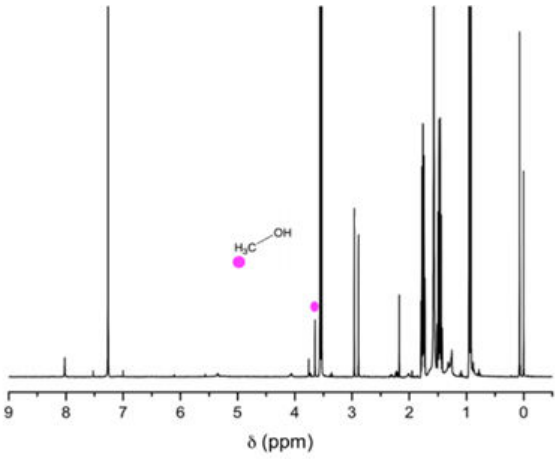


Figure 47 : Spectre RMN ^{1}H du témoin. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale.

Sur le spectre du blanc d'expérience, comme attendu, le signal à 8 ppm et celui à 2,9 ppm correspondent à la présence de DMF résiduel et les signaux entre 1 et 2 ppm correspondent au 1-chlorobutane. La présence de trace de méthanol dans le DMF (selon le fournisseur à 100 ppm par L) a également été observée avec un signal de faible intensité à 3,65 ppm.

La Figure 48 représente la partie d'intérêt des spectres RMN ^{1}H du PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k}, des fractions PS et une superposition des deux. Le spectre RMN ^{1}H du PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k} montre un signal entre 6,5 et 7,2 ppm correspondant aux protons du groupement phényle du bloc PS et un singulet à 3,65 ppm correspondant aux protons $–CH_2-CH_2-O-$ caractéristiques du bloc POE. L'intégration des signaux entre 6,5 et 7,2 ppm est fixée à 1.

Dans ces conditions la valeur de l'intégration du singulet correspondant au POE est de 1,06. Sur le spectre RMN^{1}H des fractions PS, on retrouve le signal entre 6,5 et 7,2 ppm caractéristique des protons du groupement phényle mais on observe également un singulet de faible intensité à 3,65 ppm. Dans ce cas, lorsque l'intégration des protons du groupement phényle est fixée à 1, la valeur obtenue pour le singulet est de 0,03. Comme le MeOH donne un signal à la même position, il est difficile de conclure sur la présence de POE dans les fractions PS. Néanmoins, d'après l'étude des intégrations, on peut considérer que cette quantité est négligeable et que la barrière 1 est efficace.

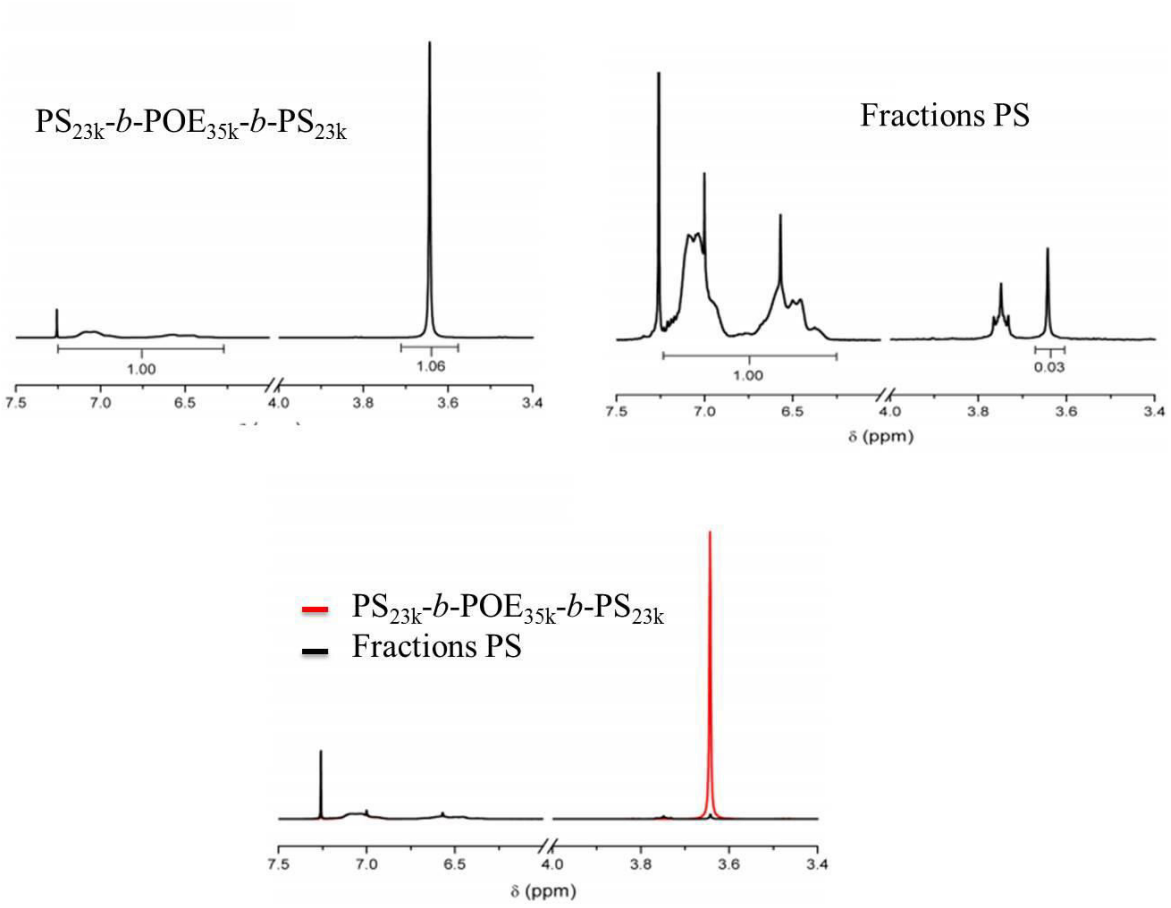


Figure 48 : Spectres RMN ^{1}H des fractions PS et du copolymère PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k}. Conditions d'analyses décrites dans la partie expérimentale.

Le spectre RMN ^{1}H ci-dessous (Figure 49) correspond à la fraction POE.

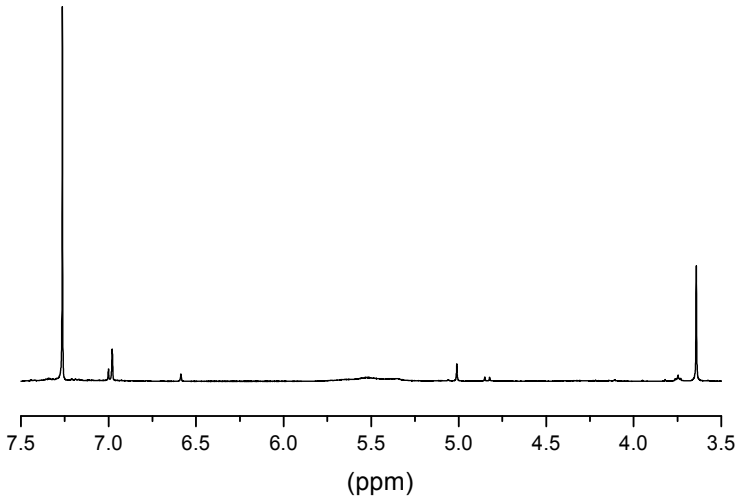


Figure 49 : Spectre RMN ^{1}H de la fraction POE. Conditions d'analyses décrites dans la partie expérimentale.

L'existence d'un singulet à 3,65 ppm permet de mettre en évidence la présence de POE dans notre échantillon. Aucun pic entre 6,5 et 7,2 ppm correspondant aux protons du groupement phényle du PS n'a été observé. Par conséquent, la barrière 2 est également efficace. Ainsi, d'une manière générale la séparation LC LCD a été vérifiée et les conditions chromatographiques sont validées[43].

Les avantages de la LC LCD par rapport à la SEC et la LC CC ont clairement été démontrés dans ce paragraphe. Cependant, la LC LCD peut également montrer certaines limites, notamment sur la gamme de masse molaire étudiée. Une étude approfondie a été réalisée et les résultats sont présentés dans la partie suivante.

2.4.3 Détermination des limites de la méthode

2.4.3.1 Limitations au niveau des masses molaires

Bien que la méthode LC LCD mise en place semble très efficace, il a été mis en évidence avec l'éluant DMF 30%/ CLB 70% que les standards POE n'éluaient pas en SEC mais en SEC-ADA[44] (Figure 44). Ainsi, les interactions entre les polymères et la phase stationnaire participent au mécanisme de séparation. En effet, en fonction de la force éluante, de la température et de la pression, des interactions attractives ou répulsives peuvent avoir lieu entre les polymères et les sites actifs de la colonne, plus nombreux à l'intérieur des pores[45].

Dans ce cas les hautes masses molaires, qui éluent dans le volume interstitiel, sont moins affectées par ces interactions et leur volume d'élution est proche de celui observé en SEC. Au contraire, les polymères de masses molaires plus faibles, pouvant pénétrer à l'intérieur des pores de la colonne vont interagir plus ou moins fortement avec les sites actifs de la phase stationnaire. Leur volume d'élution va augmenter par rapport à celui observé en SEC et peut être supérieur au volume total de la colonne[46].

La Figure 50 représente le log(Mp) en fonction du volume d'élution pour les standards PS et POE dans les conditions LC LCD déterminées précédemment. On peut alors constater que les POE de faibles masses molaires sont élués à des volumes d'élution supérieurs à celui de B2 et du volume total de la colonne (environ 9,7 mL). Ainsi, lorsque le volume d'élution des POE est supérieur au volume total de la colonne, ils sont élués sous la forme de pics larges et d'intensité faible qui pourraient se confondre avec le bruit du chromatogramme. Ceci pourrait par conséquent entraîner des problèmes d'interprétation des résultats. Pour repousser cette limite, la quantité d'adsorli dans l'éluant doit être diminuée afin d'éviter les interactions avec les sites actifs à l'intérieur des pores de la colonne.

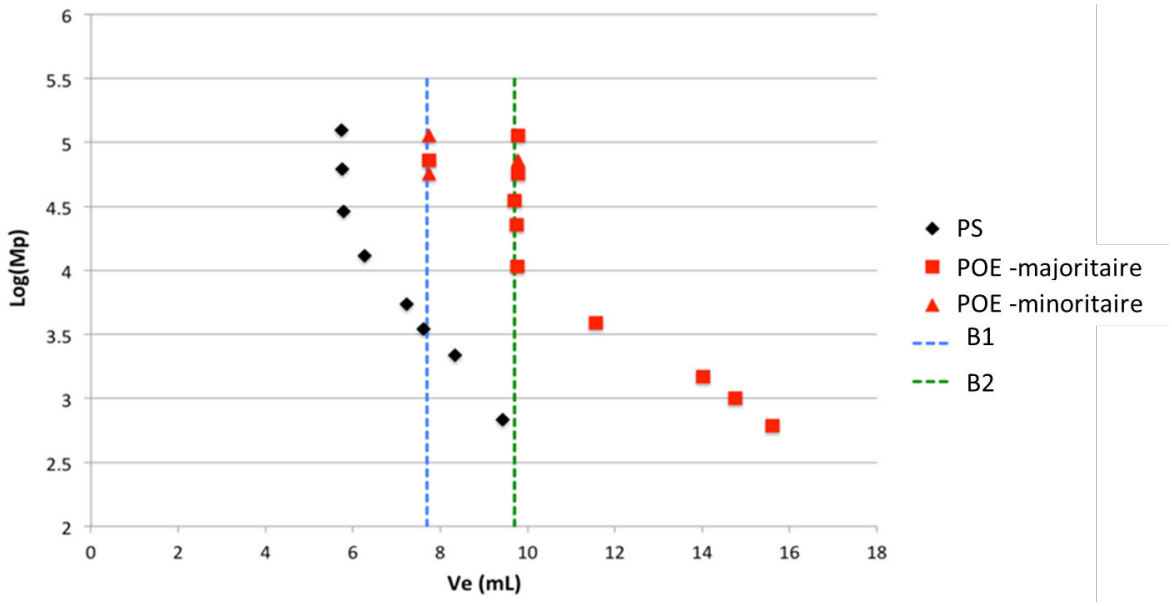


Figure 50 : Log(Mp) en fonction du volume d'élution des standards PS et POE. Conditions LC LCD : éluant DMF 30%/CLB 70%, B1 DMF 5%/CLB 95%, B2 DMF 24%/CLB 76%, délai d'injection 0-3'-5'.

L'analyse de la Figure 50 montre que les faibles masses molaires de PS (inférieures à 3 400 g.mol^{-1}) éluent après la barrière 1 : elles n'éluent pas assez rapidement pour rattraper et

traverser la barrière 1. Par conséquent, les faibles masses molaires de PS peuvent co-éluer avec le copolymère à blocs dans ces conditions. Pour améliorer la séparation entre ces PS de faibles masses molaires et le copolymère à blocs, il est possible de jouer sur les délais d'injection, autrement dit diminuer le temps d'injection entre les barrières et l'échantillon : les homoPS de faibles masses molaires de l'échantillon, injectés avec un délai plus court par rapport à la barrière 1, élueront suffisamment rapidement pour la dépasser, tandis que le copolymère à blocs et l'homoPOE seront retenues plus tôt puisqu'ils rencontreront les barrières après des temps plus courts. En d'autres mots, les homoPS ne seront pas affectés par ce changement et élueront toujours aussi rapidement tandis que le copolymère et l'homoPOE seront ralentis plus longtemps et élueront à un temps d'élution plus grand. Ainsi, la différence de volumes d'élution des macromolécules non retenues et retenues sera plus grande[47].

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à vérifier s'il existait des limites aux niveaux des hautes masses molaires avec cette méthode. L'analyse de la Figure 50 montre que les standards PS éluent en mode SEC (non retenus par B1). Il faut cependant préciser que celles-ci sont éluées à la limite de l'exclusion stérique (pas de séparation en fonction de la masse molaire) et ce pour des masses équivalentes à 30 000 $g.mol^{-1}$. Par conséquent, il n'existe pas de limitation pour les hautes masses molaires de PS jusqu'à au moins 130 000 $g.mol^{-1}$.

Les standards POE supérieurs à 55 000 $g.mol^{-1}$ ne sont pas totalement retenus par la barrière 2 (Figure 50). En effet, les hautes masses molaires sont moins affectées par les interactions avec les sites actifs qui se trouvent au sein des pores de la colonne. Une quantité non négligeable de ces standards peut passer à travers B2 et être retenue par B1. Ainsi cette quantité aura le même volume d'élution que le copolymère. Pour pallier cette limitation, la quantité d'adsorli (le 1-chlorobutane), doit être augmentée.

Le tableau suivant résume les limitations observées ainsi que les solutions possibles à mettre en œuvre pour y remédier :

Tableau 3 : Résumé des limitations et solutions à envisager pour l'optimisation des conditions LC LCD.

Homopolymère		Limites	Solutions à envisager
PS	**Faible masse molaire (inférieure à 3 400 g.mol^{-1})**	Les standards PS de masse molaire inférieure à 3 400 g.mol^{-1} éluent après B1 et peuvent donc co éluer avec le copolymère	Diminution des délais d'injections pour augmenter la séparation entre les macromolécules retenues et non retenues
	Haute masse molaire	Aucune limitation	
POE	**Faible masse Molaire (inférieure à 11 000 g.mol^{-1})**	Les POE de masse molaire inférieur à 11 000 g.mol^{-1} éluent en SEC-ADA et par conséquent l'élution est trop lente pour attraper B2.	Diminution de la proportion d'adsorli dans l'éluant pour que le POE soit moins adsorbé et élue plus rapidement
	Haute masse Molaire (supérieure à 55 000 g.mol^{-1})	Les POE de masse molaire supérieure à 55 000 g.mol^{-1} ne sont pas totalement retenus par B2	Augmentation de la quantité d'adsorli dans B2

2.4.3.2 Effet de la température et de la concentration injectée

Les effets de la température et de la concentration en échantillon injectée ont aussi été étudiés (résultats non présentés dans ce document). D'une manière générale, les chromatogrammes obtenus à 25°C et à 40°C sont similaires à ceux obtenus à 30°C. Ainsi, la température dans la gamme 25-40°C n'a donc pas d'influence sur la séparation.

Des injections d'un copolymère tribloc et de standards PS et POE à différentes concentrations (2,5 ; 5 et 10 mg.mL^{-1}) ont été réalisées. Aucune influence de la concentration n'a été détectée.

Ainsi, nous pouvons conclure que notre méthode LC LCD est une méthode robuste vis-à-vis de la température et la concentration.

2.4.4 Optimisation de la méthode

Pour les POE de faibles masses molaires (inférieurs à 11 000 g.mol^{-1}), l'élution est trop lente pour attraper la barrière 2. En ajustant la composition de la barrière 2 et en passant à un système DMF 40%/CLB 60%, les interactions avec la phase stationnaire sont partiellement

diminuées. Ainsi dans ces conditions, les POE de faibles masses molaires éluent plus rapidement et peuvent alors rattraper B2.

La limite pour les faibles masses molaires de PS est due au fait que ces polymères éluent en mode SEC à un volume d'élution plus grand que le volume d'élution de la barrière 1. La Figure 51 compare les résultats obtenus avec différents délais d'injection pour un standard POE de masse molaire 3 870 g.mol^{-1}, un standard PS de 2 170 g.mol^{-1} et enfin un dibloc $PS_{2,3k}$-*b*-$POE_{3,1k}$ synthétisé par polymérisation anionique, provenant de chez Polymer Source. Il est à noter que la composition des barrières a été modifiée afin de s'adapter à la nouvelle composition de l'éluant DMF 40%/CLB 60%.

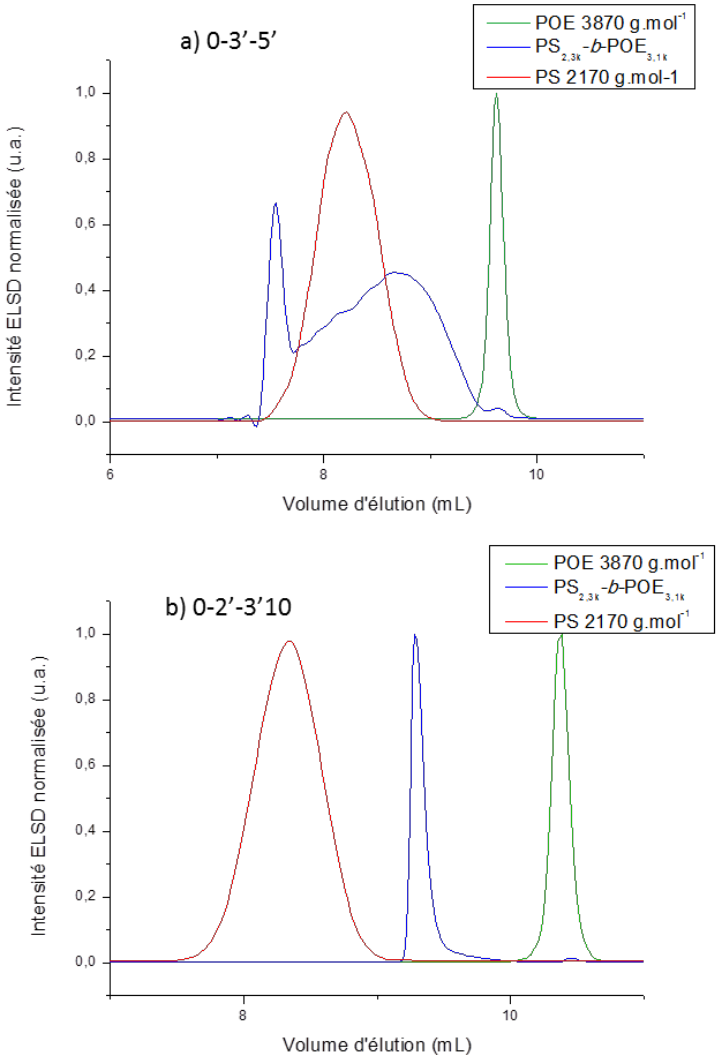


Figure 51 : Comparaison des délais d'injection en LC LCD pour un standard PS 2170 g.mol^{-1}, un standard POE 3870 g.mol^{-1} et un copolymère dibloc $PS_{2,3k}$-*b*-$POE_{3,1k}$. Eluant DMF 40%/CLB 60%, B1 100% CLB, B2 30% DMF/ 70% CLB, délai d'injection a)0-3'-5' et b)0-2'-3'10

L'analyse de la Figure 51, montre nettement l'amélioration de la séparation entre le copolymère et le PS lorsque les délais d'injection diminuent. L'élution du standard PS n'est presque pas affectée par le changement du délai d'injection mais le copolymère à blocs et le standard POE éluent à un temps d'élution plus grand. Ainsi, le volume d'élution entre le standard PS et le copolymère à blocs est plus grand et la séparation est nettement améliorée. Le délai d'injection 0-2'-3'10 sera donc retenu pour les conditions LC LCD optimisées.

Enfin, pour résoudre les limitations des POE de hautes masses molaires, la barrière 2 doit être plus efficace afin d'empêcher les grosses chaînes de POE de passer à travers B2 et de co-éluer avec le copolymère. Des tests réalisés au sein du laboratoire, ont montré qu'avec une composition de B2 égale à DMF 23%/CLB 77%, les hautes masses molaires de POE étaient totalement retenues.

Pour conclure, de nouvelles conditions optimisées pour l'analyse de PS-*b*-POE-*b*-PS par LC LCD ont été mises en place[48] :

- Eluant : DMF 40%/CLB 60%
- Barrière 1 : CLB 100%
- Barrière 2 : DMF 23%/CLB 77%
- Temps de délai : 0-2'-3'10

Dans ces conditions, le copolymère à blocs élue entre 9,5 mL et 10,8 mL et est séparé de ses homopolymères parents. La superposition des chromatogrammes obtenus pour le standards PS 28 000 g.mol^{-1}, le POE 35 000 g.mol^{-1} et le tribloc BP011 PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k} dans les nouvelles conditions est donnée dans la Figure 52 suivante :

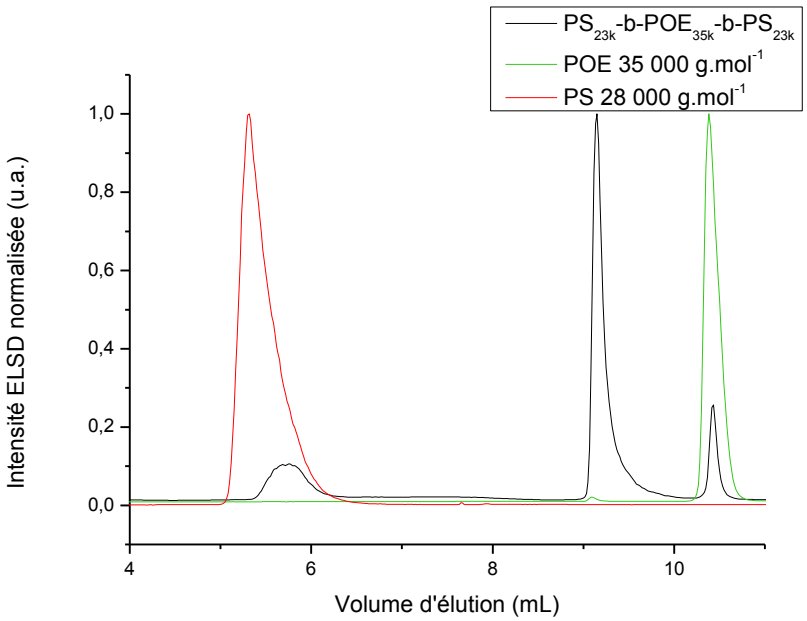


Figure 52 : Chromatogramme LC LCD d'un copolymère tribloc $PS_{30,5k}$-*b*-POE_{35k}-*b*-$PS_{30,5k}$, d'un standard PS 28 000 g.mol^{-1} et d'un standard POE 35 000 g.mol^{-1}. Conditions LC LCD : éluant DMF 40%/CLB 60%, B1 CLB 100%, B2 DMF 23%/CLB 77%, temps de délai 0-2'-3'10.

Ce copolymère à blocs a été injecté 30 fois en LC LCD et les fractions contenant l'homoPS, l'homoPOE et le copolymère à blocs ont été récoltées et injectées en RMN ^{1}H. A partir des fractions contenant le copolymère à blocs, sa composition a pu être déterminée. Le pourcentage massique de PS est de 52%. Le pourcentage massique de PS déterminé par RMN ^{1}H avait donc été surestimé car nous avions déterminé un pourcentage massique de 56,5%. En effet, cette première estimation tenait compte de la présence des homopolymères parents. De plus, à partir des analyses RMN^{1}H réalisées sur les factions contenant l'homoPOE il a été prouvé que moins de 4% molaire de copolymère à blocs était retenu par la barrière 2 dans ces conditions LC LCD optimisées. De part l'incertitude sur les mesures RMN ^{1}H, l'efficacité de séparation de ces conditions LC LCD optimisées est validée. Toutefois, la composition de B2 devra être ajustée en fonction de la composition du copolymère à blocs étudié. En effet, il est fort probable qu'un copolymère à blocs présentant un bloc POE de 35 000 g.mol^{-1} et un pourcentage massique de PS inférieur à 52% puisse être retenu de manière non négligeable par B2 : DMF 23%/CLB 77%.

Ces nouvelles conditions optimisées seront utilisées pour l'analyse et l'étude de la purification des copolymères triblocs synthétisés.

3 Application de la LC LCD pour l'optimisation des conditions de synthèses

Lors de l'étape de polymérisation, de l'homoPS peut se former par auto-amorçage thermique du styrène. En effet, il est bien connu que le styrène est un monomère dont la polymérisation est susceptible d'être amorcer thermiquement, sans ajout d'autres réactifs[49]. Après réaction, il peut également rester de l'homoPOE résiduel. Ce phénomène a par ailleurs été mis en évidence lors de la thèse de M. Robinet[5]. La présence d'homopolymères parents dans le copolymère synthétisé peut avoir une influence sur les propriétés physico-chimiques du matériau telle que la nanostructuration par exemple ou encore sur ses propriétés thermiques.

Dans ce contexte, nous avons utilisé la LC LCD pour obtenir des informations sur la présence d'homopolymères parents en une seule analyse.

3.1 Cas de l'homoPS auto-amorcé

Dans un premier temps nous nous intéresserons à la formation de l'homoPS auto-amorcé et des solutions à envisager pour limiter sa formation.

Des cinétiques ont été réalisées pour suivre l'évolution de la dispersité en fonction du temps de réaction en SEC-THF. Des prélèvements à différents intervalles de temps de réaction ont été effectués. Pour chaque prélèvement, le polymère est récupéré par précipitation dans le pentane. Des copolymères avec différentes masses molaires de PS sont ainsi obtenus. La figure suivante représente la superposition des chromatogrammes obtenus en SEC-THF pour la cinétique étudiée lors de la synthèse du copolymère à blocs BP025 :

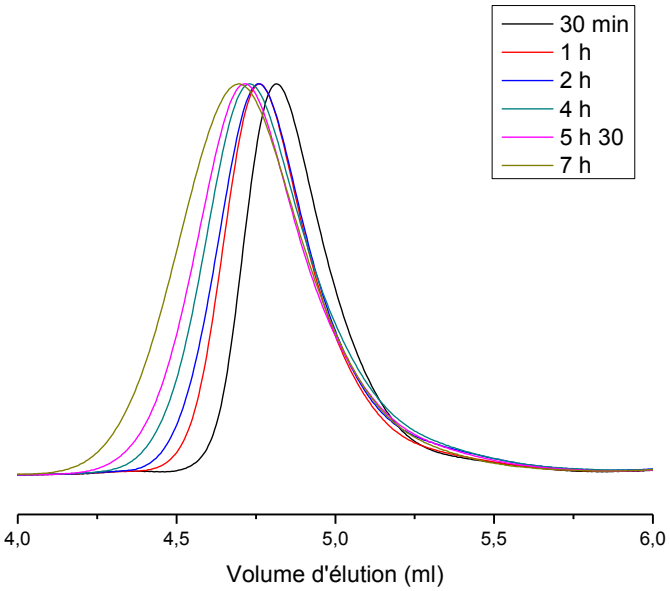


Figure 53 : Chromatogrammes obtenus en SEC-THF pour la cinétique de l'échantillon BP025. Conditions d'analyses décrites dans la partie expérimentale.

Pour toutes les cinétiques effectuées, on remarque une augmentation de la dispersité avec le temps de réaction. La dispersité varie de 1,3 à 1,5. Ceci est dû notamment à la formation d'homoPS résiduel. Cependant, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la chromatographie d'exclusion stérique ne nous donne pas d'information précise sur la formation de l'homoPS au cours du temps de réaction.

L'influence du temps de réaction sur la quantité d'homoPS formée a ainsi été étudiée plus précisément avec la LC LCD. Un suivi cinétique de l'échantillon BP022 PS_{60k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{60k} a été réalisé en LC LCD dans les conditions non optimisées. Par manque de temps, la cinétique n'a pas pu être étudiée dans les nouvelles conditions. Cependant, nous nous intéressons ici à l'évolution de l'homoPS en fonction du temps de réaction, et la masse molaire de l'homoPS étudiée devrait être vraisemblablement supérieure à 3 400 $g.mol^{-1}$ ainsi son élution n'est pas affectée par les modifications des conditions d'analyse. La superposition des chromatogrammes est représentée dans la figure suivante :

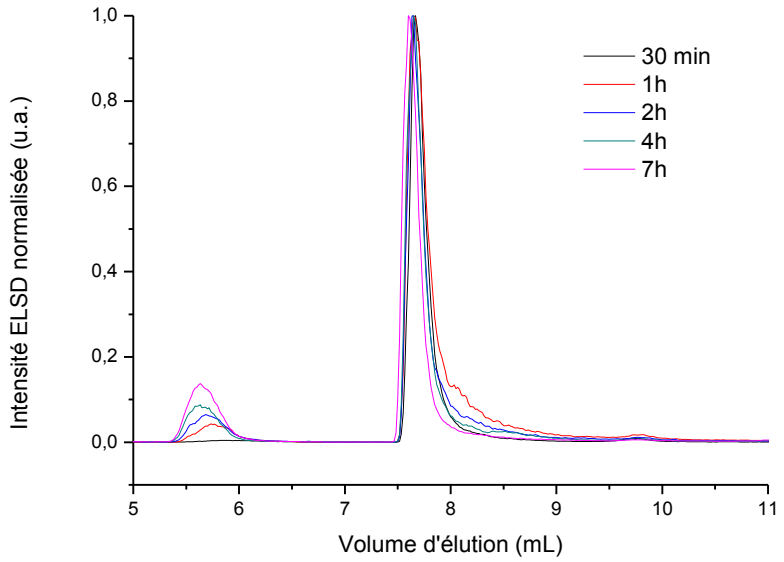


Figure 54 : Superposition des chromatogrammes LC LCD obtenus pour la cinétique de l'échantillon BP022 PS_{60k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{60k}. Conditions LC LCD : éluant DMF30/CLB70, B1 DMF5/CLB95, B2 DMF24/CLB76, temps de délai 0-3'-5'. Conditions d'analyses décrites dans la partie expérimentale.

La superposition des chromatogrammes montre nettement l'augmentation de l'homoPS en fonction du temps de réaction. En effet, l'auto-amorçage étant un phénomène continu, plus le temps de réaction est élevé plus la quantité d'homoPS produite augmente. Différents paramètres comme la température, le temps de réaction, la conversion, ou encore la composition du milieu réactionnel peuvent avoir une conséquence sur la formation de l'homoPS. Nous avons choisi de nous intéresser à l'influence de l'équilibre molaire styrène/éthylbenzène, dans le milieu réactionnel. Cette étude a été réalisée pour tenter de déterminer des conditions où la formation d'homoPS auto-amorcé serait minime. Cette étude a été effectuée sur les copolymères présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4: Copolymères triblocs utilisés pour l'étude de l'influence de la quantité d'Ethylbenzène dans le milieu réactionnel.

Echantillon	PS % massique	Temps de réaction	eq. molaire Sty/PEO	eq. molaire Sty/EB
BP011	56.5%	7H	1128	3,4
BP022	78%	7H	1359	1,2
BP023	67%	7H	1362	0,8
BP024	54%	7H	1362	0,5

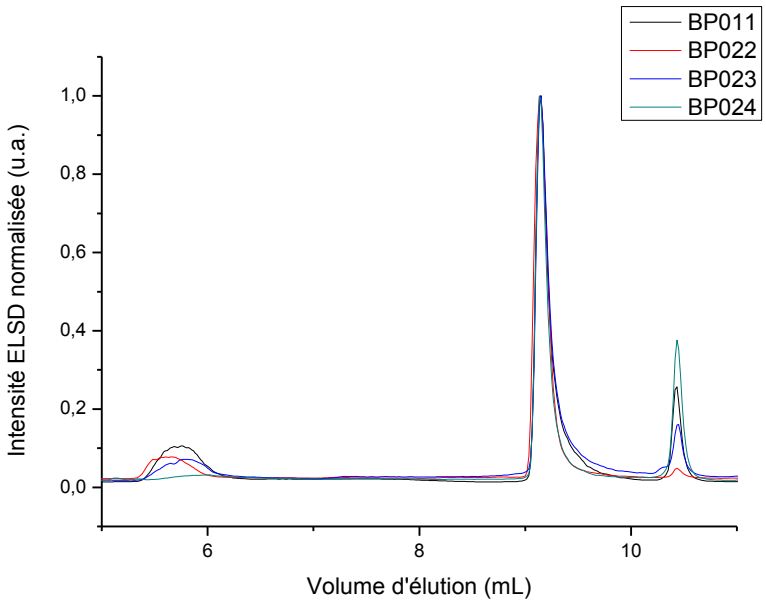


Figure 55 : Superposition des chromatogrammes LC LCD (conditions optimisées) des copolymères BP011, BP022, BP023 et BP024. Conditions LC LCD : éluant DMF 40%/CLB 60%, B1 CLB 100%, B2 DMF 23%/CLB 77%, temps de délai 0-2'-3'10. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale.

Lorsqu'on analyse les pics correspondant à l'homoPS, il est possible de définir un ordre décroissant en quantité d'homoPS: BP011> BP022> BP023> BP024. Cet ordre semble également correspondre à l'augmentation de la concentration de styrène par rapport à celle d'éthylbenzène lors de la synthèse. Les échantillons BP011 et BP024 possèdent le même pourcentage massique de PS, seule la quantité d'éthylbenzène dans le milieu initial est différente. Donc, il semble que plus la dilution du milieu réactionnel est élevée, moins il y a d'homo-PS auto-amorcé après 7 heures de polymérisation. Il est donc possible d'améliorer les conditions de synthèse en augmentant la quantité d'éthylbenzène dans le milieu. Cependant, même avec une forte dilution, une quantité d'homoPS auto-amorcé est toujours formée. Pour aller plus loin dans l'optimisation de la synthèse, il sera intéressant d'étudier les autres paramètres qui sont : la température, le temps de réaction ou encore le rapport molaire [styrène]/[OE].

3.2 Cas de l'homoPOE résiduel

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à éliminer l'homoPOE résiduel. Pour cela, nous nous sommes inspirés des méthodes de purification utilisées dans la

littérature[50,51]. Le copolymère à blocs est dissout dans le dichlorométhane puis extrait trois fois avec de l'eau distillée. Le POE est hydrophile et devrait ainsi être éliminé dans la phase aqueuse. Le copolymère à blocs contenu dans la phase organique est ensuite précipité dans le méthanol glacé. Cette étape de purification est répétée 2 fois. L'étude de la purification a été effectuée sur trois copolymères à blocs de composition différente : BP042 (63,5% de PS massique), BP043 (50,5 % de PS massique) et enfin BP044 (32,6% de PS massique). Ces trois PS-*b*-POE-*b*-PS ont été synthétisés dans les mêmes conditions (rapport molaire [Styrène]/[POE]=1363, Pourcentage de réactifs par rapport à l'éthylbenzène = 65,65%). Seul le temps de réaction varie en fonction de la composition souhaitée. Le Tableau 5 résume les résultats obtenus pour ces échantillons en RMN ^{1}H (composition) et en SEC-THF (dispersité) avant et après purification.

Tableau 5 : Composition et dispersité des échantillons utilisés pour l'étude de la purification.

ECHANTILLON	M_n PS g.mol^{-1}	% massique de PS	*Đ*
BP042	60900	63,5	1,33
BP042 Purifié	63590	64,5	1,25
BP043	35 700	50,5	1,17
BP043 Purifié	37 900	52,0	1,22
BP044	16 960	32,6	1,13
BP044 Purifié	21 970	37,7	1,14

Les données du Tableau 5 montrent une augmentation du pourcentage massique de PS en accord avec l'élimination du POE. Une diminution de la dispersité est observée sur l'échantillon BP042 composé majoritairement de PS. Pour les autres échantillons la variation de la dispersité n'est pas significative. Pour confirmer ces premiers résultats, des analyses en LC LCD dans les conditions optimisées ont été effectuées.

La Figure 56 suivante représente la superposition des chromatogrammes LC LCD pour l'échantillon BP042 purifié et non purifié.

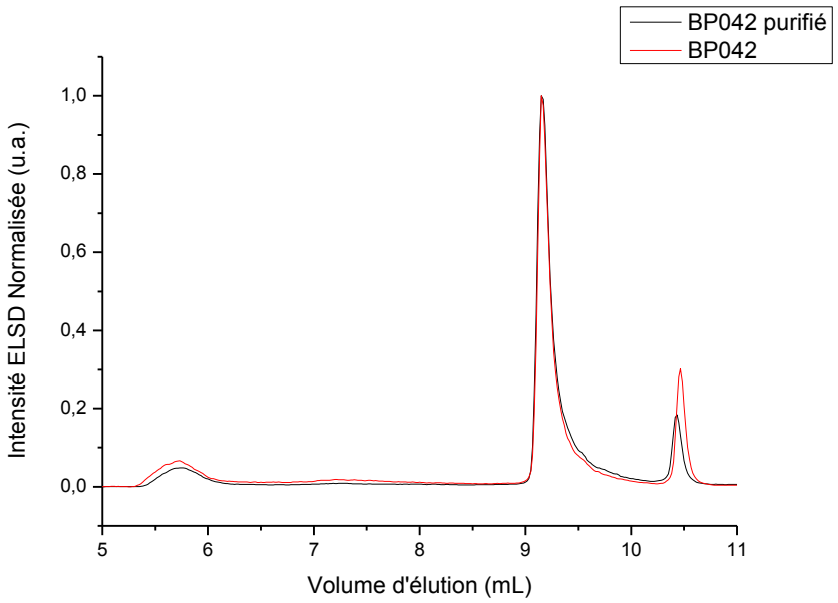


Figure 56 : Superposition des chromatogrammes LC LCD réalisés dans les conditions optimisées (éluant DMF 40%/CLB 60%, B1 CLB 100%, B2 DMF 23%/CLB 77%, temps de délai 0-2'-3'10) pour l'échantillon BP042 purifié et non purifié. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale.

Après purification, l'aire du pic chromatographique correspondant à l'homoPOE résiduel qui était présent dans le copolymère avant purification a diminué. Il est a noté que le détecteur évaporatif à diffusion de lumière (ELSD) possède une réponse non linéaire qui peut varier avec la concentration, la composition, la masse molaire. Cependant, d'après les résultats RMN^{1}H la composition varie seulement de 1%. De plus, la concentration est identique et la masse molaire de l'homoPOE ne varie pas. Ainsi, dans notre cas on peut supposer que la réponse du détecteur est linéaire et par conséquent évaluer qualitativement qu'il y a bien une élimination partielle d'homoPOE après purification. Les échantillons BP043 et BP044 purifiés et non purifiés ont également été injectés dans ces mêmes conditions LC LCD. Comme pour l'échantillon BP042, l'élimination de l'homoPOE n'est pas totale. Cependant, pour ces deux derniers échantillons dont la composition en PS est inférieure à 52%, il est possible qu'une partie du copolymère à bloc soit retenue avec la barrière 2 (cf. optimisation de la méthode LC LCD). Des prélèvements et analyses RMN ^{1}H devront être effectués pour vérifier cette hypothèse. Puis, la barrière 2 devra être ajustée.

Pour conclure, cette méthode de purification par lavage à l'eau possède deux inconvénients. Tout d'abord, comme le montre les résultats LC LCD, l'élimination de l'homoPOE résiduel n'est pas totale. Ensuite, cette méthode nous fait perdre la moitié de

l'échantillon à chaque lavage. La chromatographie liquide aux conditions limites de désorption utilisée en préparative pourrait être une méthode alternative pour l'obtention de copolymères à blocs purifiés.

4 Conclusion

Une série de copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS a été synthétisée par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP). Leur composition chimique en pourcentage massique de PS varie entre 36 et 78 % environ. Nous avons ainsi obtenu une large gamme de copolymère à blocs pour réaliser une étude complète du comportement de ces matériaux.

La comparaison des différentes techniques de chromatographie liquide (SEC, LC CC et LC LCD) en vue de l'étude de la composition chimique des copolymères à blocs synthétisés a été réalisée. La chromatographie liquide aux conditions limites de désorption LC LCD s'est avérée être la technique la plus intéressante car elle permet de visualiser en une seule analyse la présence d'homopolymères parents (homoPS et homoPOE) dans nos échantillons.

La LC LCD a ensuite été utilisée pour nous aider à améliorer les conditions de synthèse, notamment la purification des copolymères. Les cinétiques ont montré que la quantité d'homoPS auto-amorcé augmentait avec le temps de réaction et qu'il était possible de diminuer la quantité d'homoPS auto-amorcé lorsque le milieu réactionnel est plus dilué. Pour aller plus loin, il sera intéressant d'étudier les autres paramètres qui peuvent favoriser la formation d'homoPS auto-amorcé tels que la température, le rapport [styrène]/[OE] ou encore le temps de réaction. Dans le cas de l'homoPOE résiduel, une méthode de purification avec lavage à l'eau a été mise en place mais ne semble pas être totalement efficace. Pour les copolymères à blocs contenant un bloc POE de 35 000 $g.mol^{-1}$ dont le pourcentage massique en PS est inférieure à 52%, la barrière 2 devra être ajustée et des prélèvements et analyses en RMN ^{1}H devront être effectués pour valider les résultats obtenus en LC LCD. Cependant cette méthode de purification devra tout de même être améliorée.

Enfin, la LC LCD préparative devra être développée. Cette technique de purification permettrait de récupérer les solutés d'intérêt en sortie de colonne, dans notre cas, le tribloc

PS-*b*-POE-*b*-PS. Pour notre étude, il sera intéressant d'obtenir quelques grammes de solutés pour visualiser l'effet de la purification sur nos matériaux. Aucune étude n'a pour l'instant été reportée dans la littérature en LC LCD préparative. Le développement de cette méthode est donc un enjeu important. Il sera également intéressant de coupler la LC LCD à la SEC afin d'obtenir des informations sur les masses molaires et les dispersités de l'homoPS, de l'homoPOE et du copolymère à blocs. D. Berek a utilisé avec succès la LC LCD couplée à la SEC notamment pour l'étude de copolymères à blocs composés de PMMA et de PS[52]. Nous pourrons nous inspirer de ses conditions pour développer la LC LCD en 2D appliquée aux triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS dans notre laboratoire.

5 Références

[1] Boschet, F. ; Branger, C. ; Margailan, A. *Eur. Polym.J.* **2003**, 39, 333-339
[2] Barker, M.C. ; Vincent, B. *Colloïds Surf.* **1984**, 8,2, 289-295
[3] Khan, T.N. ; Mobbs, R.H. ; Price, C. ; Quintana, J.R.; Stubbersfield, R.B. *Eur. Polym.J.* **1987**, 23, 191-194
[4] Bloch. E. ; Phan, T. ; Bertin, D. ; Llewellyn, P. ; Hornebecq, V. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 112, 612-620
[5] Thèse Robinet, M. **2010**
[6] Thèse Glé, D. **2012**
[7] Dufils, P.-E; Chageux, N.; Gigmes, D. ; Trimaille, T. ; Marque, S.R.A. ; Bertin, D. ; Tordo, P. *Polymer* **2007**, 48, 5219-5225
[8] Clément, B. ; Trimaille, T.; Alluin, O.; Gigmes, D. ; Mabrouk, K. ; Féron, F. ; Decherchi, P. ; Marqueste, T. ; Bertin, D. *Biomacromolecules* **2009**, 10, 1436-1445
[9] Berek, D. *Macromolecules* **1998**, 31, 17-21
[10] Snauko, M., Berek, D. *J. of Chromatogr. A* **2005**, 1094,42-48
[11] Snauko, M., Berek, D. *Macromol. Chem Phys.* **2005**, 206, 938-944
[12] Berek, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 2213-2222
[13] Berek,D. *Polymer* **2010**, 51, 587-596
[14] Berek, D. *J. Sep. Sci.* **2010**, 33, 3476-3493
[15] Berek, D. *J. Sep. Sci.* **2010**, 33, 315-335
[16] Rollet, M.; Glé, D.; Phan, T.N.T.; Guillaneuf, D.; Bertin, D.; Gigmes, D. *Macromolecules* **2012**, 45, 7171
[17] Trathnigg, B.; Gorbunov, A. *Macromol. Symp.* **2006**, 237, 18
[18] Malik, M.I.; Sinha, P.; Bayley, G.M.; Mallon, P.E.; Pasch, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212, 1221-1228
[19] Girod, MI, Phan, T.N.T. ; Charles, L. *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.* **2008**, 22, 3767
[20] Trathnigg, B. ; Gorbunov, A. *Macromol. Symp.* **2006**, 237, 18
[21] Sinha, P. ; Harding, G.W. ; Maiko, K. ; Hiller, W.; Pasch, H. *J. Chromatog. A* **2012**, 95, 1265
[22] Petit, C. ; Luneau, B. ; Beaudoin, E. ; Gigmes, D. ; Bertin, D. *J. Chromatogr. A* **2007**, 128, 1163
[23] Park, I. ; Park, S. ; Cho, D. ; Chang, T.; Kim, E.; Lee, K.; Kim, Y.J. *Macromolecules* **2003**, 36, 8539-8543
[24] Lee, H.C. ; Lee, H. ; Chang, T. ; Roovers, J. *Macromolecules* **2000**, 33, 8119-8121
[25] Im, K. ; Park, H-W. ; Kim, Y. ; Ahn, S.; Chang, T.; Lee, K.; Lee, H-J.; Ziebarth, J.; Wang, Y. *Macromolecules* **2008**, 41, 3375-3383
[26] Baran, K.; Laugier ,S.; Cramail, H. *J. Chromatogr. B* **2001**, 753, 139-149
[27] Beaudoin, E. ; Dufils, P.E.; Gigmes, D.; Marque, S. ; Petit, C. ; Tordo, P. ; Bertin, D. *Polymer* **2006**, 47, 98-106
[28] Thèse de Luneau, B.**2007**
[29] Berek, D. *Chromatographia* **2003**, 57, 45-54
[30] Malik, M. I.; Harding, G. W.; Grabowsky, M. E.; Pasch, H. *J. Chromatogr. A* **2012**, 1244, 77
[31] Siskova, A.; Macova, E.; Corradini, D.; Berek, D. *J. Sep. Sci.* **2013**, 36, 2979
[32] Berek, D. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 110, 33
[33] Philipsen, H.J.A ; Klumperman , B. ; Van Herk, A.M. ; German, A.L. *J. Chromatogr. A* **1996**, 727, 13
[34] Snauko, M.; Berek, D. *J. Sep. Sci.* **2005**, *28*, 2094
[35] Snauko, M.; Berek, D. *Chromatographia* **2003**, *57 Suppl*, S55
[36] Berek, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 695
[37] Siskova, A.; Macova, E.; Berek, D. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 155
[38] Berek, D. *J. Sep. Sci.* **2010**, *33*, 3476
[39] Berek, D. *Chromatographia* **2003**, 57 Suppl., S45
[40] Berek, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 2213
[41] Philipsen, H.J.A. *J. Chromatogr. A* **2004**,1037, 329
[42] Berek, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 2213
[43] Rollet, M.; Pelletier, B.; Altounian, A.; Berek, D.; Maria, S.; Beaudoin, E; Gigmes, D. *Anal. Chem.*, **2014**, *86*, 2694–2702
[44] Russ, A. ; Berek, D. *J. Sep. Sci.* **2007**, 30, 1852
[45] Philipsen, H. J. A. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1037*, 329
[46] Berek, D. *J. Sep. Sci.* **2010**, 33, 315
[47] Berek, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 2213
[48] Rollet, M.; Pelletier, B.; Altounian, A.; Berek, D.; Maria, S.;Phan, T.N.T.; Gigmes, D. *J. Chromatogr. A* **2015**, 1392, 37-47
[49] Fontanille, M.; Guyot, A. Polymérisation **2009**
[50] Xie, H.Q. ; Liu, Z.S. ; Guo, J.S. *Polymer* **1994**, 35, 914
[51] Chen, X. ; Gao, B. ; Kops, J. ; Batsberg,W. *Polymer* **1998**, 39, 911-915

[52] Snauko, M. ; Berek, D. *J*. *Chromatogr*. *A* **2005**, 1094, 42-48

Chapitre 3 :

Caractérisation physico-chimique et électrochimique des PS-*b*-POE-*b*-PS dans le contexte SPE

Ce troisième chapitre concerne la caractérisation physico-chimique et électrochimique des copolymères triblocs dans le contexte SPE. L'influence de la composition, de la purification ainsi que du taux de dopage en sel de lithium sur la nanostructuration sera étudiée dans un premier temps principalement par des analyses en SAXS. Ensuite les analyses thermiques (DSC) et mécaniques (DMA) seront discutées. Enfin, des mesures d'impédance ont été réalisées afin d'évaluer les performances des copolymères triblocs synthétisés en tant que SPE.

Contenu

1 Introduction 106

2 Etude de la nanostructuration 106

2.1 Introduction 106

2.2 Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) 108

2.2.1 Principe 108

2.2.2 Résultats 110

2.3 Microscopie à Force Atomique (AFM) 116

2.3.1 Principe de la mesure 116

2.3.2 Résultats 117

2.4 Microscopie Electronique en Transmission (TEM) 120

2.4.1 Principe de la mesure 120

2.4.2 Résultats 121

2.5 Conclusion sur la nanostructuration 123

3 Propriétés thermiques 123

3.1 Introduction 123

3.2 Principe de la DSC et méthode d'analyse 124

3.3 Résultats 126

3.3.1 Influence de la composition 126

3.3.2 Influence du rapport [OE]/[Li] 133

3.3.3 Influence de la purification : 137

3.4 Conclusion sur les propriétés thermiques 140

4 Propriétés mécaniques 141

4.1 Introduction 141

4.2 Méthode d'analyse 141

4.3 Résultats 142

4.3.1 Influence de la composition 143

4.3.2 Influence du rapport [OE]/[Li] 145

4.4 Conclusions sur les propriétés mécaniques des matériaux 146

5 Etude de la conductivité 147

5.1 Principe de la mesure 147

5.2 Résultats 153

5.2.1 Influence de la composition sur la conductivité ionique 153

5.2.2 Influence du rapport [OE]/[Li] sur la conductivité ionique 157

6 Conclusions 159

7 Références 162

1 Introduction

L'objectif principal du chapitre précédent était de synthétiser des copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS avec un bloc POE central de 35 000 g.mol^{-1} et différentes compositions en PS puis de réaliser une caractérisation détaillée de la composition chimique de ces copolymères à blocs.

La première partie de ce chapitre concerne l'étude de la nanostructuration de nos matériaux. Des analyses en SAXS, AFM et TEM ont notamment été effectuées. La seconde partie met l'accent sur les propriétés thermodynamiques des copolymères à blocs. Les propriétés thermodynamiques, comme la température de fusion, le taux de cristallinité en POE et les températures de transition vitreuse ont été obtenues via des analyses en DSC. Ces données permettent de rendre compte de l'impact du bloc POE conducteur ionique et de l'effet de confinement des chaînes POE. Ensuite, des essais de traction en isotherme ont été réalisés afin d'extraire certaines propriétés mécaniques, telles que le module d'Young et la contrainte à la rupture.

Enfin, la dernière partie du chapitre, présente l'ensemble des résultats des caractérisations des électrolytes par spectroscopie d'impédance via des assemblages symétriques lithium/électrolyte/lithium.

2 Etude de la nanostructuration

2.1 Introduction

Les transitions d'ordre-désordre dans des copolymères à blocs ont été le sujet de nombreuses études[1]. A hautes températures, les facteurs entropiques dominent et un état désordonné (chaînes enchevêtrées de façon homogène) est obtenu. Comme il a été décrit dans le chapitre bibliographique et plus particulièrement dans le paragraphe (1.1.2) concernant la nanostructuration des copolymères à blocs, χ est le paramètre d'interaction qui dépend de la nature des blocs A et B, et N le degré de polymérisation (lorsque N augmente, l'ordre est favorisé). χN qui est le degré de ségrégation, représente la balance enthalpie-entropie utilisé pour décrire le comportement des copolymères vis-à-vis de la micro- ou nanoséparation de phase. Comme χ est inversement proportionnel à la température, le passage du régime

désordonné au régime de ségrégation forte s'établit en diminuant la température. Le régime désordonné est observé à haute température où les interactions défavorables sont très faibles.

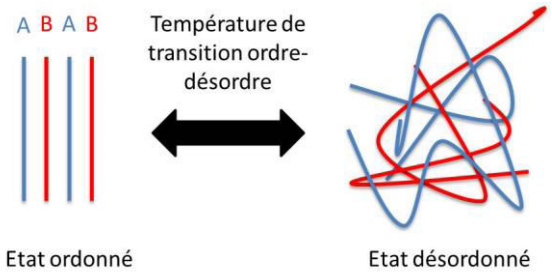


Figure 57 : Illustration de la température de transition ordre-désordre

Lorsque les blocs sont très incompatibles (χN très grand), la température de transition est très élevée de sorte qu'il arrive que le fondu soit toujours ordonné. Pour observer la microséparation de phase en partant du régime désordonné, la température de séparation de microphase doit être supérieure à la température de transition vitreuse ou de cristallisation des blocs. Sinon le fondu se fige dans un état désordonné vitreux ou semi-cristallin avant que la séparation de microphase ne se produise. En reportant les données de ségrégation et les fractions volumiques du PS dans le diagramme de phase[2] (cf chapitre bibliographique 1.1.2), la morphologie théorique des copolymères à blocs peut être déterminée. Pour rappel, les morphologies principalement adoptées par les copolymères à blocs AB et ABA sont les suivantes :

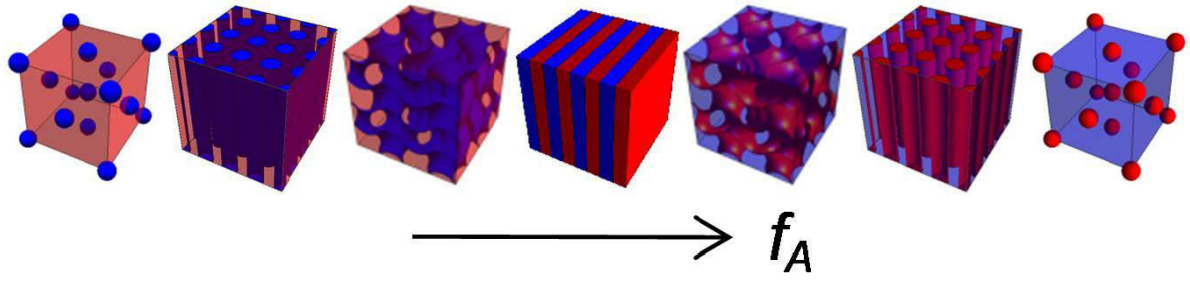


Figure 58 : Morphologies adoptées par les copolymères diblocs et triblocs.

Les degrés de ségrégation pour les différentes compositions de copolymères à blocs ont été calculés et sont résumés dans le Tableau 6. Pour le calcul de la fraction volumique de POE dans le copolymère à blocs, les valeurs de densité utilisées sont d_{POE}=1,11 et d_{PS}=1,05.

Tableau 6 : Degré de ségrégation et morphologie théorique des copolymères étudiés.

Echantillon	$f_{(POE)}$	χN	Morphologie théorique
BP042	0,35	53,7	Cylindrique
BP043	0,48	43,7	Lamellaire
BP044	0,65	47,1	Lamellaire

Afin de vérifier ces considérations théoriques, dans un premier temps, des analyses en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées pour obtenir des informations sur l'organisation des copolymères à blocs synthétisés à longue échelle. Puis dans un second temps, les résultats obtenus via les mesures en SAXS ont été corrélés à ceux obtenus en AFM et en TEM.

2.2 Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

2.2.1 Principe

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles est une technique non destructive particulièrement bien adaptée à la détermination de la nanostructuration des copolymères à blocs. De plus, cette méthode ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon. Les modulations de l'intensité diffusée par un faisceau de rayons X traversant l'échantillon avec des angles extrêmement proches du faisceau direct sont mesurées et analysées.

Un exemple de spectre obtenu en SAXS pour un copolymère dibloc POE-*b*-PS synthétisé par polymérisation anionique est donné dans la figure 59 :

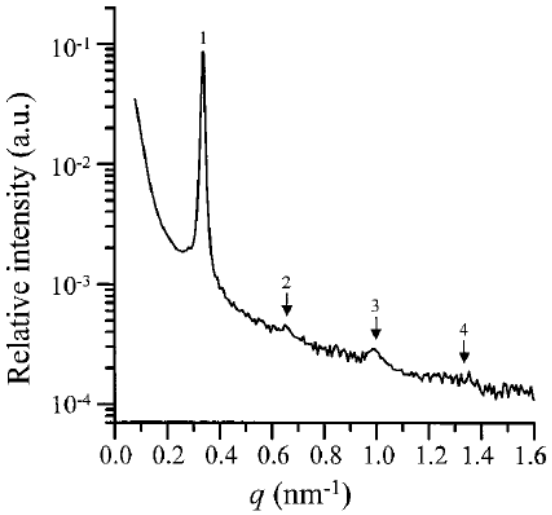


Figure 59 : Exemple de spectre SAXS obtenu pour un $PS_{9,2k}$-*b*-$POE_{8,7k}$ synthétisé par polymérisation anionique[3].

Sur ce profil SAXS, le premier ordre ainsi que des ordres supérieurs (indiqués par une flèche) sont observés. Cet échantillon, par la présence d'ordres supérieurs, indique un ordre à longue distance. Il faut préciser que ce dibloc a été synthétisé par polymérisation anionique. Une organisation à longue distance est plus souvent observée sur ce type de copolymères à blocs que sur ceux synthétisés par PRC[3,4,5]. En effet, la dispersité est souvent plus faible sur les copolymères à blocs synthétisés par polymérisation anionique ce qui favorise l'organisation à longue distance.

Les modèles SAXS sont typiquement représentés par le vecteur de diffusion q qui peut être calculé avec la relation suivante :

$$q = \frac{4\pi sin\theta}{\lambda} \quad \textbf{Equation 3}$$

Avec θ l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde du faisceau incident en nm.

La position relative des pics de corrélation correspond aux réflexions sur les plans des différentes structures, ce qui nous permet d'identifier le type de morphologie adopté par le copolymère à blocs (Tableau 7).

Tableau 7 : Positions relatives des pics secondaires par rapport au pic du premier ordre pour les différentes morphologies. q* correspond au pic de premier ordre.

	Morphologies		
	Lamellaire	Hexagonal	Gyroïde
Positions relatives des pics de premiers ordres	q*, 2q*, 3q*	q*, √3q*, √4q*, √7q*	q*, $(4/3)^{1/2}$ q*,$(7/3)^{1/2}$ q*

La périodicité du domaine d_0 peut également être calculée avec la valeur du vecteur de diffusion du pic de premier ordre q* selon la relation suivante :

$$d_o = 2\pi/q^* \quad \text{Equation 4}$$

Cette périodicité du domaine d_0 est illustrée dans la figure suivante pour une morphologie de type lamellaire :

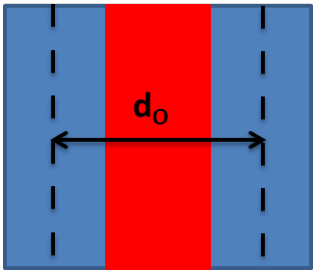


Figure 60 : Illustration de la périodicité du domaine pour une morphologie de type lamellaire

Les analyses en SAXS ont été réalisées en collaboration avec Emmanuel Beaudoin au Laboratoire de Physique des Solides UMR 8502 de l'université d'Orsay Paris Sud. L'appareillage utilisé pour nos mesures SAXS ainsi que la préparation des échantillons sont décrits dans le chapitre 4. Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe suivant.

2.2.2 Résultats

Tout d'abord, le Tableau 8 résume l'ensemble des résultats obtenus en diffusion des rayons X aux petits angles sur les copolymères dopés en sel de lithium et non dopés. La distance inter-domaine d_0 est calculée à partir de l'équation 4.

Tableau 8 : Résumé des résultats SAXS obtenus sur les copolymères dopés en sel et non dopés.

	Echantillon	$f_{(POE)}$ Fraction volumique POE	q* (nm^{-1}) ± 0,02	q*2 (nm^{-1}) ± 0,02	Morphologie	d_0 (nm) ± 0,5	Epaisseur des films (µm)
Non dopé	BP042	0,35	0,15			42	102
	BP043	0,48	0,16			39	95
	BP044	0,65	0,19			33	97
[OE]/[Li]=25	BP042	0,35	0,15			42	91
	BP043	0,48	0,17	0,43	Lamellaire	37	87
	BP044	0,65	0,18			35	88
	BP042P	0,34	0,14			45	104
	BP043P	0,46	0,17	0,4	Lamellaire	37	94
	BP044P	0,60	0,2			31,5	92
[OE]/[Li]=15	BP042	0,35	0,17	0,35	Lamellaire	37	104
	BP043	0,48	0,18	0,44	Lamellaire	35	115
	BP044	0,65	0,24			26	92
	BP042P	0,34	0,16	0,35	Lamellaire	39	83
	BP043P	0,46	0,18	0,42	Lamellaire	35	88
	BP044P	0,60	0,25			25	79

D'une manière générale, un pic large correspondant au premier ordre est observé sur l'ensemble des échantillons. Cette observation d'un pic large indique une organisation locale à courte échelle. La présence d'un pic d'un second ordre est visible sur certains échantillons dopés en sel de lithium dont la proportion POE/PS $f_{(POE)}$ dans le copolymère à blocs est inférieure à 0,48 (Figure 61). Ces échantillons présenteraient une organisation à plus longue échelle. D'après la position relative des pics de corrélation du second ordre, ces copolymères à blocs adopteraient une morphologie de type lamellaire. Pour les échantillons où la proportion POE/PS dans le copolymère à blocs est plus grande, l'organisation à longue échelle est plus limitée à cause de la cristallinité qui restreint la mobilité des chaînes. Cependant d'après le Tableau 6 et la littérature[6] ces copolymères à blocs adopteraient également une morphologie de type lamellaire.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'impact de la présence d'homoPOE résiduel sur la nanostructuration. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 61 et d'après l'analyse des données du Tableau 8, l'élimination de l'homoPOE n'a pas d'influence sur la nanostructuration. En effet, la position relative des pics de corrélation est identique. De plus, il apparait qu'il n'y a pas d'amélioration de l'organisation à longue échelle. En effet, l'homoPOE éliminé possède la même masse molaire de 35 000 $g.mol^{-1}$ que le bloc POE du

copolymère à blocs. Par conséquent, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre (3.4.3) et d'après les schémas d'Hashimoto[7], nous sommes dans le système « dry brush ». Dans ce cas la pénétration de l'homopolymère dans les domaines de copolymère est partielle et aucune modification de transitions de phases n'est observée.

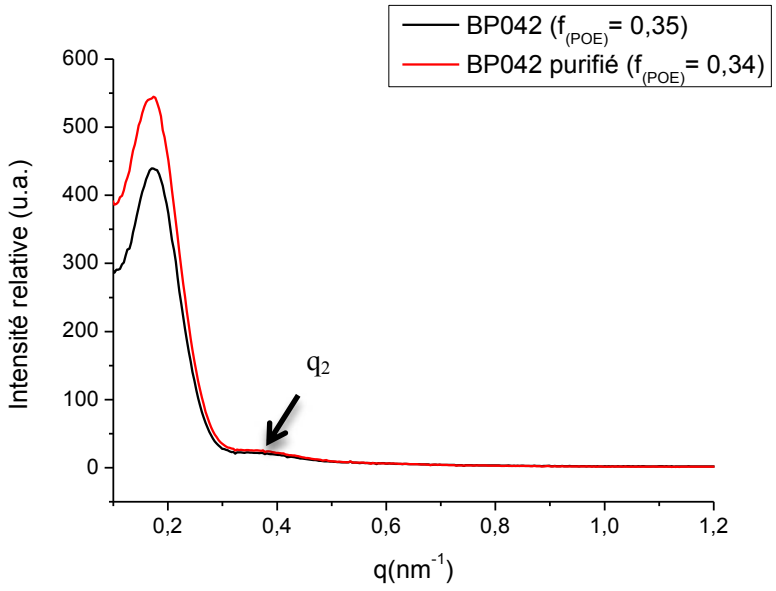


Figure 61 : Spectre de diffusion des rayons X pour l'échantillon BP042 purifié et non purifié [OE]/[Li]=15. Conditions d'analyse décrites dans le chapitre expérimental.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la nanostructuration en fonction de la proportion volumique de POE dans les échantillons. La Figure 62 représente les spectres de diffusion des rayons X pour les échantillons BP042, BP043 et BP044 non dopés en sel de lithium.

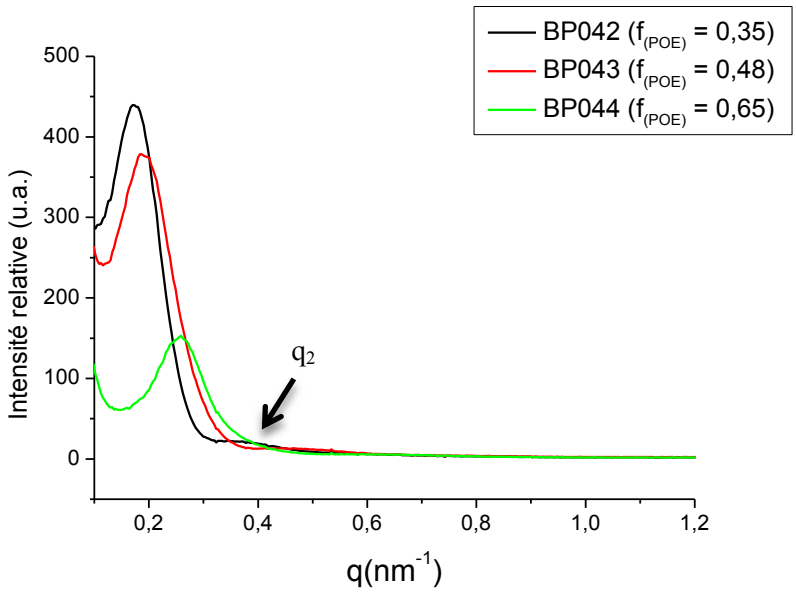


Figure 62 : Spectres de diffusion des rayons X des copolymères non dopés en sel de lithium.

Sur la Figure 62, on remarque nettement l'augmentation du pic de corrélation du premier ordre lorsque la proportion volumique de POE dans l'échantillon augmente. Comme observé sur la Figure 61, seul l'échantillon BP042, majoritaire en PS, présente un pic de corrélation du deuxième ordre. La Figure 63 représente l'évolution de la distance inter-domaine en fonction de la fraction volumique de POE dans le copolymère pour les électrolytes dopés à [OE]/[Li]=15 et 25 et non dopés en sel de lithium.

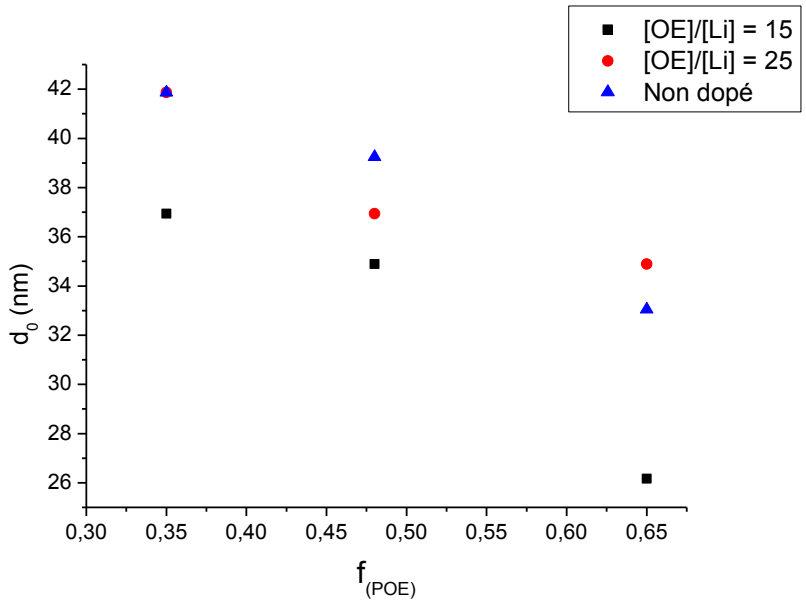


Figure 63 : Evolution de la distance inter-domaine d_0 en fonction de la fraction volumique de POE dans le copolymère à blocs.

Quel que soit le taux de dopage en LiTFSI, la distance inter-domaine augmente lorsque la fraction volumique de POE diminue et donc quand la taille des domaines PS augmente.

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'influence de la concentration en sel de lithium sur la nanostructuration de nos copolymères triblocs. L'influence de la concentration en sel sur la taille des domaines a déjà été reportée dans la littérature notamment pour l'étude de copolymères triblocs PI-*b*-PS-*b*-POE et PS-*b*-PI-*b*-POE[8,9] et l'étude du dibloc POE-*b*-PS[10,11,12]. D'une manière générale, la littérature montre une augmentation de la taille des domaines avec la diminution du rapport [OE]/[Li]. Ceci peut être expliqué d'une part par l'ajout de sel de lithium qui augmente le volume de la phase POE et d'autre part par une augmentation du paramètre d'interaction entre les blocs χ_{eff} avec l'augmentation de la concentration en sel. Cependant, les données de la littérature sur les diblocs PS-*b*-POE concernent bien souvent des blocs de petites tailles et des taux de dopage plus faibles. De plus, l'évolution de la distance inter-domaine en fonction de la concentration en sel n'est pas toujours significative[11]. D'après la Figure 63 et le Tableau 8, dans notre cas, la distance inter-domaine diminue lorsque le taux de dopage en sel augmente et plus particulièrement lorsque la proportion en POE dans l'échantillon est grande. En effet, pour l'échantillon BP044, la distance inter-domaine passe de 33 nm pour le non dopé à 26 nm pour [OE]/[Li]=15. Il est possible dans notre cas où les paramètres d'interaction entre les blocs (χ_{eff}) sont petits, que l'ajout de sel de lithium entraîne une réticulation des chaînes POE avec l'ion lithium et par conséquent diminue la taille de la phase POE et donc la distance inter-domaine. La Figure 64 représente le spectre de diffusion des rayons X aux petits angles pour l'échantillon BP042.

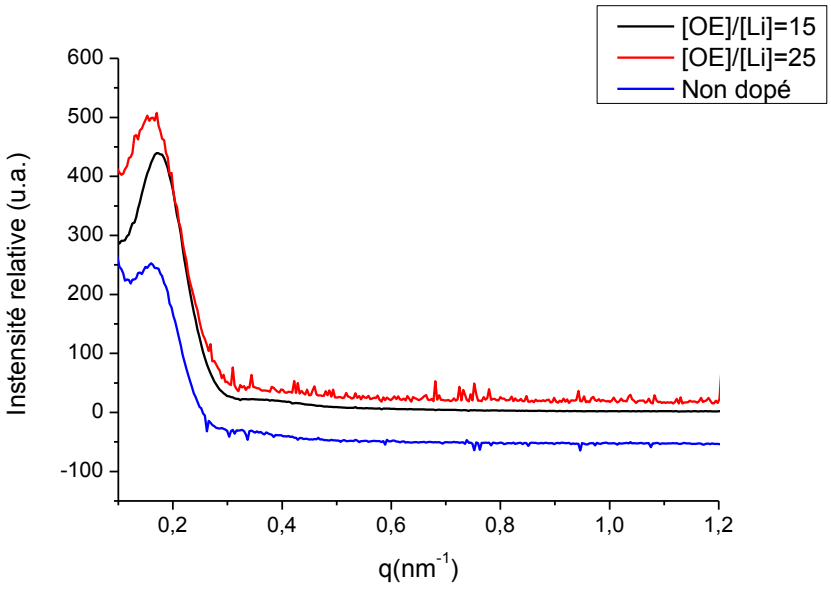


Figure 64 : Spectre de diffusion des rayons X pour l'échantillon BP042.

L'analyse de la Figure 64 montre que lorsque la quantité de sel augmente dans les électrolytes, le spectre de diffusion obtenu est mieux défini. En effet, le pic de corrélation du premier ordre est moins large. De plus, sur l'échantillon dopé à [OE]/[Li]=15, la présence du pic de corrélation du deuxième ordre est plus nette. En effet, l'ajout de sel de lithium entraine une augmentation de quelques dizaines de degré de la température d'ordre-désordre[13] et une expansion significative de la phase ordonnée[14,15]. Wanakule et *al*.[16] avaient également montré que l'introduction de sel de lithium dans les électrolytes augmentait l'organisation à plus longue distance.

Ainsi, ces résultats SAXS montrent que dans le domaine $f_{(POE)}$=0,38-0,45, nous nous trouvons dans une nanostructuration de type lamellaire. Pour le copolymère majoritaire en POE BP044, il est impossible de conclure sur le type de morphologie adoptée. Par conséquent, d'autres techniques telles que l'AFM et le TEM ont été mises en œuvre afin d'aller plus loin dans la détermination de la nanostructuration des copolymères à blocs synthétisés.

2.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)

2.3.1 Principe de la mesure

La microscopie à force atomique (AFM) est la méthode la plus couramment utilisée pour observer la topographie de surface de films de copolymère à blocs[17,18,19]. Cette technique est essentiellement basée sur l'exploitation de l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes situés à l'extrémité d'une pointe et les atomes situés à la surface d'un échantillon. La surface d'un échantillon est balayée grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions x, y, z grâce à un scanner piézoélectrique.

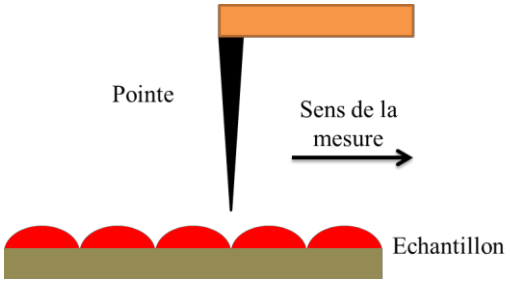


Figure 65 : Principe d'une mesure AFM

Le balayage en x, y peut aller de quelques nanomètres à quelques centaines de micromètres. La sensibilité en z est de l'ordre de la fraction de nanomètre et le déplacement en z peut aller jusqu'à quelques micromètres. La déflexion de l'extrémité libre du levier lorsque l'extrémité fixe est approchée ou éloignée de la surface est mesurée. Les déplacements du levier (ou échantillon) sont enregistrés ce qui donnent accès aux variations topographiques.

Il existe trois principaux modes de fonctionnement en fonction des types de forces mises en jeu entre la pointe et la surface analysée : le mode contact, le mode non-contact, et le mode contact intermittent (ou « mode tapping »).

Nous avons choisis le « mode tapping » pour notre étude. Le mode contact intermittent constitue un compromis entre les modes contact (peut entrainer une détérioration ou déformation quand le substrat est mou) et non contact (difficile à mettre en pratique), dans lequel la pointe vient « toucher » la surface d'un échantillon par intermittence. Il consiste à

réguler l'amplitude d'oscillation pour restituer la topographie de l'échantillon. Ce mode permet de suivre les caractéristiques de l'échantillon sans l'endommager. Pour cette raison, la microscopie AFM en mode tapping est une méthode de choix pour caractériser les copolymères à blocs[20].

L'option contraste de phase est également utilisée en mode tapping. En effet, le mouvement d'oscillation de la pointe peut également être caractérisé par son déphasage par rapport au mouvement d'oscillation donné à la pointe. Ce déphasage change quand la pointe rencontre des régions avec des propriétés de surface différentes ; l'enregistrement du déphasage donne un contraste caractéristique de l'adhésion et/ou l'élasticité, selon la nature de l'échantillon.

La caractérisation de la morphologie de films minces de copolymère à blocs par AFM consiste à localiser sur la surface les différents blocs du copolymère. En mode contact intermittent, les images AFM d'un échantillon peuvent être présentées sous deux formes : topographie et détection de phase.

Les mesures AFM ont été réalisées à l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (Im2np) de Marseille (UMR 7334) en collaboration avec Damien Deleruyelle et Livie Liénafa. La préparation des échantillons ainsi que l'instrument utilisé pour les mesures AFM sont décrits dans le dernier chapitre 4.

2.3.2 Résultats

Afin d'évaluer la nanostructuration en surface des copolymères à blocs synthétisés non dopé en sel de lithium trois échantillons de compositions différentes (Tableau 9) ont été analysés en AFM.

Tableau 9 : Echantillons utilisés pour les mesures AFM.

Echantillon	$f_{(POE)}$	$M_{nPS\ (total)}$ g.mol^{-1}	$Đ$	Nanostructuration en surface
BP010	0,62	20 000	1,3	Lamellaire ou cylindrique
BP017	0,27	90 000	1,45	« Labyrintique»
BP012	0,09	320 000	1,4	Sphères de POE dans une matrice PS

L'analyse par AFM de la surface d'un film fin préparé à partir du copolymère à blocs BP012 ($f_{(POE)}$=0,09) conduit à l'image de phase donnée dans la Figure 66.

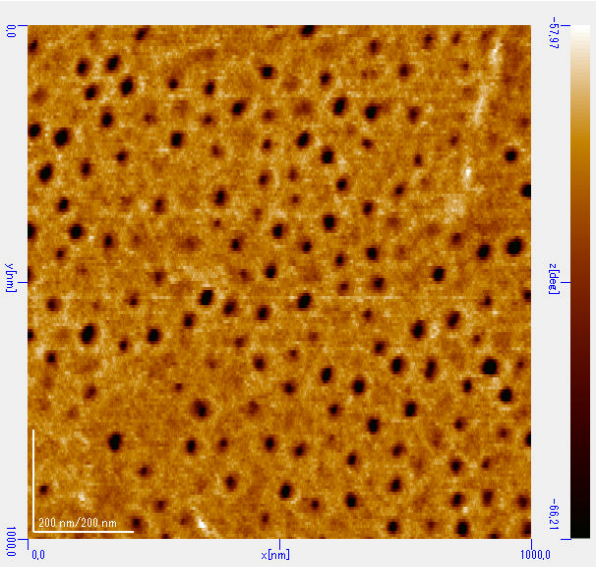


Figure 66 : Image de phase 1 x 1 μm obtenue à partir du copolymère BP012 ($f_{(POE)}$=0,09). Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale.

Des disques, marquant l'existence soit de cylindres orientés perpendiculairement au substrat, soit de sphères, sont observées. Etant donné la fraction volumique de POE dans cet échantillon ($f_{(POE)}$=0,09) et donc une forte asymétrie de composition, nous pouvons supposer, d'après le diagramme de phase théorique, que la structure formée est constituée de sphères de POE dans une matrice de PS. De plus, en examinant de plus près cette image, on remarque que les disques ont une dispersion en taille marquée. Ce phénomène peut simplement s'expliquer par des légères variations sur la hauteur de ces sphères par rapport à la surface. L'étude plus approfondie de ces images révèle que le diamètre moyen des sphères est de 30 nm et que la distance moyenne entre deux sphères (centre à centre) est de 80 nm.

L'image de phase AFM de l'échantillon BP010 ($f_{(POE)}$=0,62) est présentée en Figure 67.

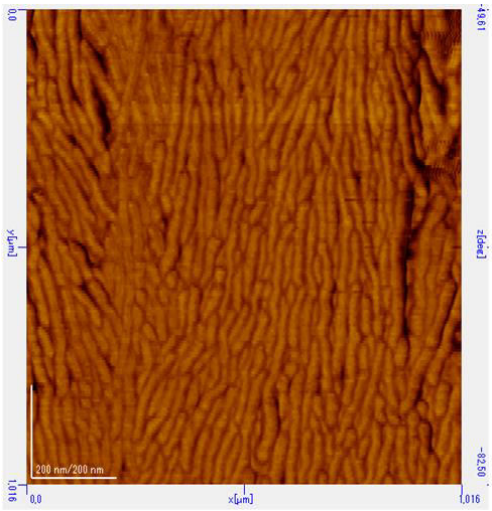


Figure 67 : Image de phase AFM 1 x1 μm pour l'échantillon BP010 ($f_{(POE)}$=0,62). Conditions d'analyses décrites dans le chapitre 4.

L'analyse de la Figure 67 met en évidence l'alternance de bandes claires et sombres correspondant respectivement selon la composition de cet échantillon ($f_{(POE)}$=0,62) au POE et au PS. Il est difficile de conclure de façon formelle sur la nanostructuration adoptée. Deux types de morphologies sont envisageables : des cylindres parallèles à la surface ou des lamelles perpendiculaires à la surface. La distance inter-domaine mesurée sur cet échantillon est de 28 nm.

Enfin, l'image AFM en mode détection de phase de l'échantillon BP017 ($f_{(POE)}$=0,27) est présentée dans la Figure 68.

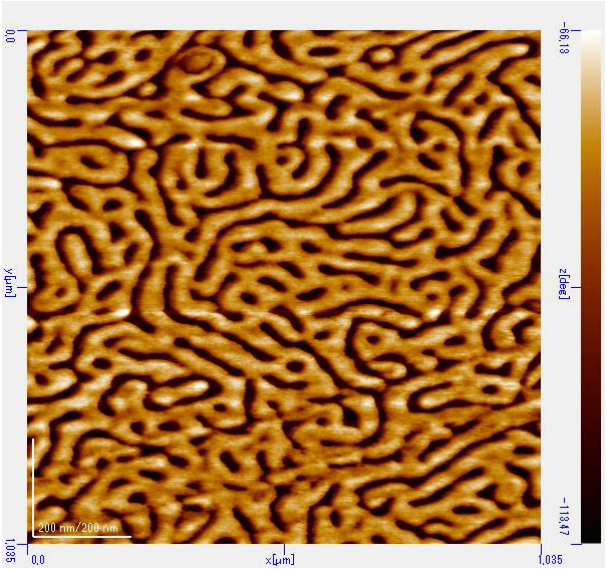


Figure 68 : Image AFM 1 x 1 μm obtenue en mode détection de phase pour le BP017 $f_{(POE)}$=0,27. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale.

L'image AFM met en évidence la présence des deux domaines de caractéristiques différentes : le PS et le POE. Une organisation intermédiaire en surface de type « labyrintique » est observée. Etant donné la composition de l'échantillon BP017, $f_{(POE)}$=0,27, les domaines clairs correspondraient au PS et les plus sombres au POE. La distance inter-domaine est de 45 nm.

L'organisation en surface des copolymères à blocs est difficile. Des facteurs thermodynamiques et cinétiques (évaporation du solvant) peuvent être exploités pour guider l'auto-assemblage, mais le nombre de facteurs affectant la ségrégation de la microphase est tel qu'actuellement il est très difficile de contrôler complètement l'ordre et l'orientation en surface des films de copolymère à blocs[21,22]. Les effets de substrat et la cinétique de la séparation de microphases modifient les morphologies observées à l'équilibre. En effet, en faisant varier l'épaisseur de l'échantillon lors d'un recuit ou la vitesse d'évaporation du solvant à partir d'une solution, l'orientation de la structure par rapport à la surface peut être modifiée. Dans ce cas, les études réalisées sur la nanostructuration en diffusion des rayons X aux petits angles ou par observation d'une section choisie aléatoirement en TEM par exemple conduisent à des résultats différents de ceux observés en AFM. En effet, les analyses TEM et SAXS sont réalisées directement sur des films fins obtenus par « solvent cast » ce qui limite les effets de substrat. C'est pourquoi nous ne nous sommes pas plus attardés sur les mesures AFM.

2.4 Microscopie Electronique en Transmission (TEM)

2.4.1 Principe de la mesure

La nanostructuration interne du film peut également être caractérisée par l'analyse de la section transverse du film par TEM. Des diblocs POE-*b*-PS ont déjà été analysés en TEM notamment pour visualiser l'influence de la masse molaire des blocs[23] et de la concentration en sel de lithium[24] sur la morphologie adoptée.

La préparation des échantillons est une phase très importante car c'est elle qui détermine en partie la qualité des résultats obtenus. En effet, afin que les électrons puissent traverser l'échantillon, et pour limiter les phénomènes d'aberration chromatique liés à la lentille objectif, l'épaisseur de l'échantillon à observer en TEM doit être la plus petite

possible. Cette étape de préparation et l'appareil utilisé pour les mesures en TEM sont décrits dans la partie expérimentale. La préparation des échantillons ainsi que les mesures en TEM ont été réalisées à l'Institut de Biologie du Développement de Marseille (IBDM UMR 7288) sous la direction de Jean-Paul Chauvin. Les résultats sont donnés dans le paragraphe suivant.

2.4.2 Résultats

Par soucis de cohérence, les analyses en TEM ont été réalisées sur le même échantillon BP017 PS_{45k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{45k} ($f_{(POE)}$=0,27) qui a été analysé en AFM. Dans un premier temps une image à plus grande échelle a été réalisée :

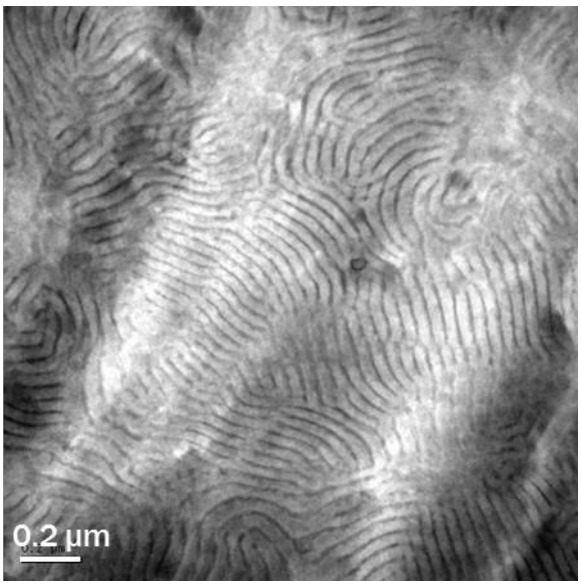


Figure 69 : Image TEM obtenue pour l'échantillon BP017 PS_{45k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{45k} $f_{(POE)}$=0,27. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale.

Cette image TEM permet d'observer nettement la formation de plusieurs petites régions de domaines non continus appelés des « grains » (cf. chapitre 1 3.4.4). Une nanostructuration lamellaire est observée au sein de ces « grains ». L'image donnée dans la Figure 70 correspond à un agrandissement de cette image.

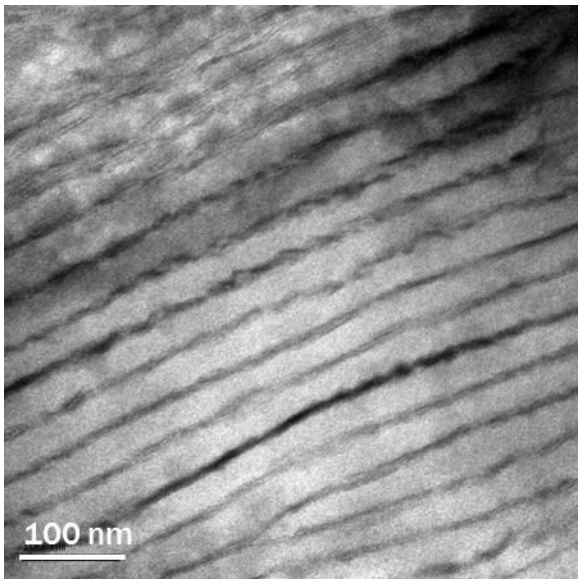


Figure 70 : Image TEM obtenue pour l'échantillon BP017 PS_{45k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{45k} $f_{(POE)}$=0,27 purifié. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale.

A cette échelle, les lamelles sont nettement observées. Les échantillons ont été marqués au ruthénium, par conséquent les lamelles noires correspondent aux POE. Elles sont logiquement plus étroites car cet échantillon est composé majoritairement de PS. La distance inter-domaine a été mesurée et est d'environ 41 nm, du même ordre de grandeur comparé à celles obtenues en AFM (45 nm) et en SAXS (49 nm). L'échantillon BP011 purifié (PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k} $f_{(POE)}$ = 0,43) a également été analysé en TEM (Figure 71).

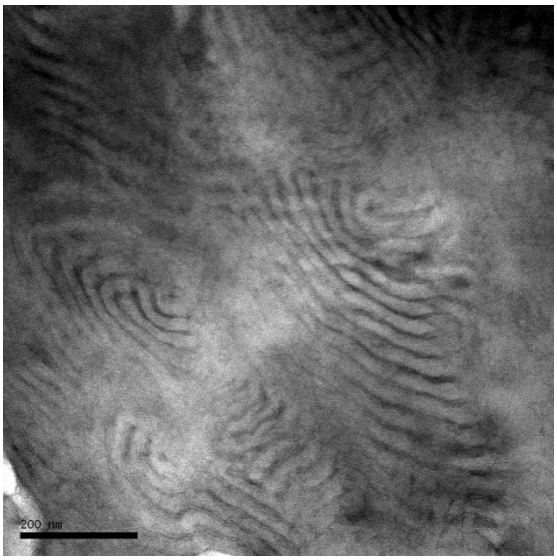


Figure 71 : Image TEM de l'échantillon BP011 purifié PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k} $f_{(POE)}$ = 0,43.

L'analyse de l'image TEM montre également des domaines non continus de morphologie de type lamellaire. La distance inter-domaine mesurée en TEM est de 30 nm en accord avec celle mesurée en SAXS sur cet échantillon qui est de 33 nm.

Les images obtenues en TEM nous montrent que, dans le domaine de composition $f_{(POE)}$=0,27-0,43, nous sommes dans des morphologies de type lamellaire en accord avec les résultats obtenus en SAXS.

2.5 Conclusion sur la nanostructuration

Tout d'abord, l'élimination de l'homoPOE résiduel ne semble pas avoir d'impact significatif sur la nanostructuration de nos matériaux. D'après les considérations théoriques ainsi que les résultats obtenus en SAXS et en TEM, l'ensemble des échantillons étudiés possèderaient une morphologie de type lamellaire. Quel que soit la concentration en sel de lithium, la distance inter-domaine augmente quand la masse molaire des blocs PS augmente. Enfin, l'introduction de sel de lithium dans les électrolytes améliore l'organisation à longue distance.

3 Propriétés thermiques

3.1 Introduction

L'utilisation d'un bloc POE de haute masse molaire, comme dans notre étude avec le POE de 35 000 $g.mol^{-1}$, peut avoir des effets néfastes sur la conductivité ionique. En effet, en dessous de la température de fusion du POE, il existe une phase cristalline dans laquelle les chaînes de polymères ne possèdent pas de mobilité suffisante, limitant ainsi la conductivité ionique. Cette contrainte impose une température d'utilisation en batterie élevée (80-90°C).

Les blocs PS qui sont principalement utilisés pour apporter un renfort mécanique ont également une influence bénéfique pour diminuer la cristallinité et la température de fusion et par conséquent abaisser la température d'utilisation des batteries. En effet, avec sa température de transition vitreuse (environ 110°C) plus élevée que la cristallisation et la

fusion du bloc POE, la rigidité du bloc PS devrait affecter la transition de phase du bloc POE et limiter sa capacité à s'organiser à longue échelle. Dans les copolymères à blocs cette situation correspond à un fort confinement[25] comparable au confinement d'un fluide dans un matériau poreux et rigide[26]. Pour suivre ce comportement, nous avons étudié l'influence de la taille du bloc PS sur la température de fusion (T_f) et le degré de cristallinité (X_c) du bloc POE.

Un second paramètre devrait également permettre de diminuer la cristallinité et la température de fusion de nos matériaux : l'addition de sel de lithium lors de la préparation des électrolytes[27]. La complexation des ions lithium par les atomes d'oxygène diminue les interactions entre les chaînes de POE et les empêche de s'organiser pour cristalliser. Ce phénomène entraine également une augmentation de la T_g du POE.

Ces deux paramètres (ajout de blocs PS et de sel de lithium) seront étudiés en analysant le comportement thermique des copolymères à blocs dopés en sel de lithium.

3.2 Principe de la DSC et méthode d'analyse

Les différences de flux de chaleur nécessaire pour garder la même température entre l'échantillon et la référence, résultent des quantités de chaleur absorbées et libérées par l'échantillon en raison d'effets thermiques tels que la fusion ou la cristallisation. La chaleur spécifique (quantité de chaleur nécessaire pour augmenter d'un degré kelvin la température d'un gramme de matériau) et son évolution, par exemple pendant une transition vitreuse, peut également être déterminée à partir de la différence des flux de chaleur. Les différentes transitions observables sont représentées sur la courbe DSC suivante (figure 72) :

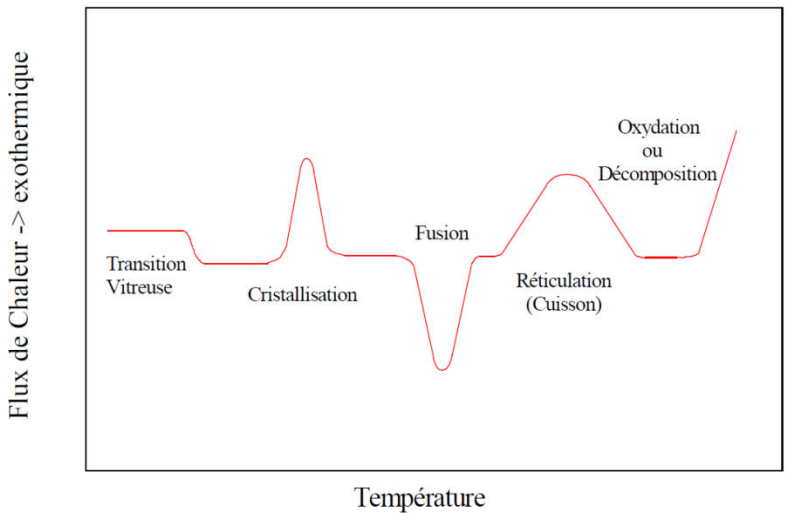


Figure 72 : Transitions dans une courbe DSC

La température de transition vitreuse T_g correspond au changement réversible de la phase amorphe d'un polymère d'une forme dure et relativement cassante en une forme visqueuse ou caoutchoutique. Différents paramètres influencent la valeur de la T_g tels que la flexibilité des chaînes, la taille et la polarité des groupes latéraux ou encore la masse molaire.

La température de fusion, est une transition endothermique du premier ordre qui correspond au changement d'état de la phase cristalline du matériau qui passe de l'état solide à l'état liquide (visqueux). Certains paramètres tels que la présence d'impuretés et l'épaisseur des phases cristallines influencent la température de fusion.

Grâce au thermogramme, le degré de cristallinité X_c peut également être déterminé. La surface du pic endothermique pour la fusion nous donne l'enthalpie de fusion ΔH_f (énergie nécessaire à la fusion et dégagée à la recristallisation). Le taux de cristallinité[28] du POE dans un copolymère est ensuite calculé avec la relation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0\times (POE)}} \quad \textbf{Equation 5}$$

Avec :

ΔH_{f0} = enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin (pour le POE 35 000 g.mol^{-1} ΔH_{f0} =214,6 J.g^{-1})[29]

$\Phi_{(POE)}$ = fraction massique du POE dans le copolymère à blocs.

D'une manière générale en DSC, la température de fusion est très influencée par l'environnement moléculaire et est sensible à l'historique thermique. Pour s'affranchir de cet historique, chaque échantillon devra subir deux montées en température et c'est uniquement la deuxième qui sera utilisée pour la mesure. La méthode de préparation des échantillons et les conditions d'analyses sont décrites dans le chapitre expérimental. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le paragraphe 3.3.

3.3 Résultats

Dans le contexte LMP, et plus particulièrement avec l'objectif de diminuer la cristallinité qui affecte la conductivité ionique, nous étudierons l'influence de la composition et du taux dopage en sel sur les propriétés thermiques. Ensuite, nous évaluerons l'impact de la présence d'homoPOE dans nos échantillons sur les propriétés thermiques.

3.3.1 Influence de la composition

Dans un premier temps, l'étude des propriétés thermiques a été réalisée sur des copolymères non dopés en sel pour suivre l'influence de la composition. La Figure 73 représente la superposition des thermogrammes obtenus pour le POE commercial 35 000 $g.mol^{-1}$ utilisé pour la synthèse et 3 copolymères avec une fraction volumique en POE $f_{(POE)}$ variant entre 0,35 et 0,65.

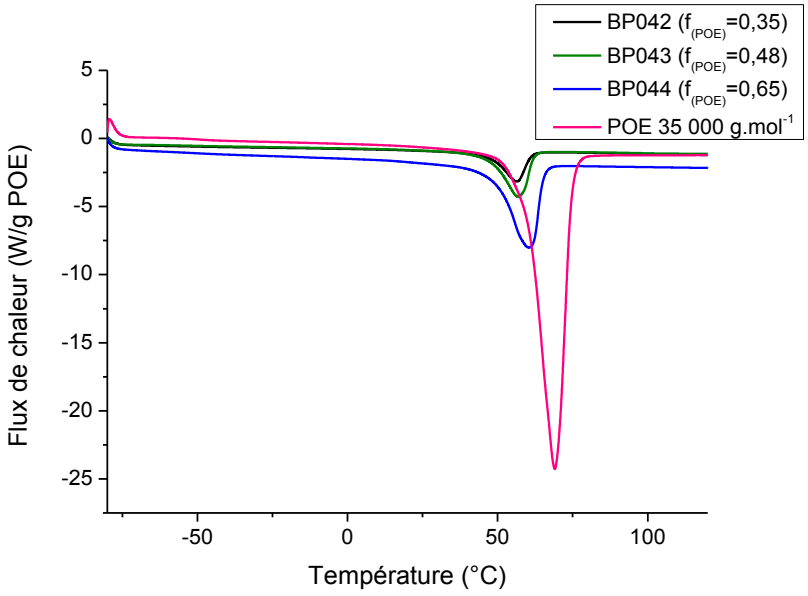


Figure 73 : Thermogrammes DSC obtenus pour les échantillons BP042, BP043, BP044 et le POE 35 000 g.mol^{-1} commercial. Conditions expérimentales décrites dans le chapitre 4.

La Figure 74 correspond à un agrandissement de la zone située autour de la température de fusion du POE de la Figure 73.

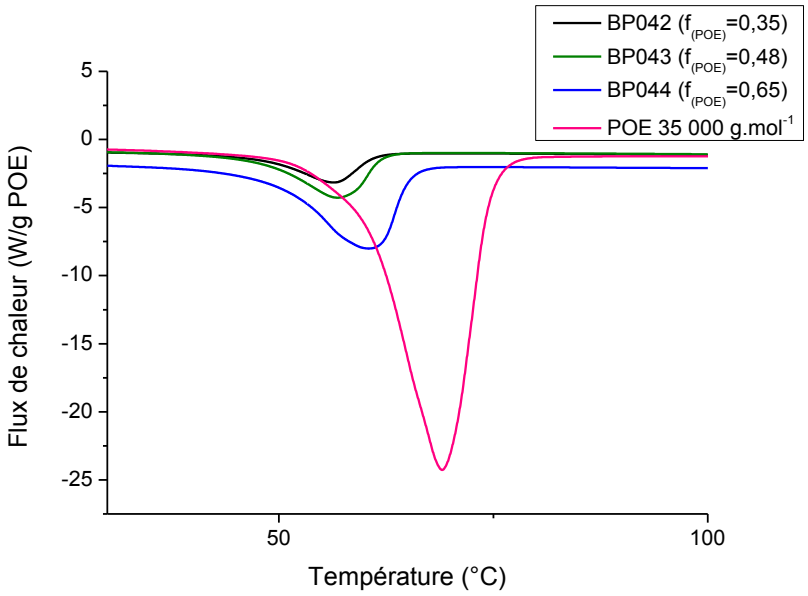


Figure 74 : Agrandissement au niveau de la température de fusion du POE.

L'analyse des thermogrammes de la Figure 74 montre que lorsque la proportion de POE diminue dans le copolymère à blocs, une forte diminution de la température de fusion est observée. En effet, en augmentant la taille des blocs PS, la proportion de phase POE cristalline devient minoritaire et par conséquent la température de fusion diminue. La température de fusion (T_f « onset »*[2]) passe ainsi de 63,9°C pour le POE commercial de 35 000 g.mol^{-1} à 44,5°C pour l'échantillon BP042 composé à 35% volumique de POE.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution de la cristallinité en fonction de la fraction volumique de POE dans l'échantillon. Pour cette étude nous avons ajouté un échantillon préalablement synthétisé par David Glé nommé SEOS-76.

Tableau 10 : Résultats DSC obtenus sur les copolymères bruts.

Echantillon	$f_{(POE)}$	$T_{f(POE)}$ onset (°C)	Xc %
BP042	0,35	44,5	18,2
BP043	0,48	48,5	26,5
BP044	0,65	50,0	36,1
SEOS-76	0,76	55,3	55,4
POE 35 000 g.mol^{-1}	1	63,9	83,4

La Figure 75 représente l'évolution du taux de cristallinité en fonction de la fraction volumique de POE dans chaque copolymère à blocs ainsi que pour l'homoPOE commercial de 35 000 g.mol^{-1}

* T_f(« onset ») correspond à l'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion du pic endothermique de fusion.

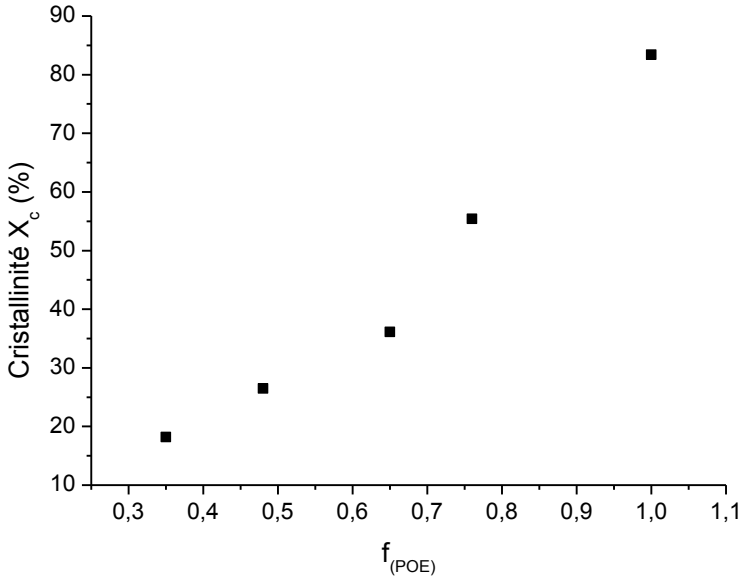


Figure 75 : Cristallinité en fonction du pourcentage massique de POE dans le tribloc.

Lorsque la proportion de PS augmente dans le copolymère, la cristallinité diminue linéairement. Cette diminution est liée au phénomène de confinement des chaînes POE au sein des copolymères à blocs qui dépend de la morphologie des nano-domaines[30]. Ce même phénomène a été décrit dans la littérature sur différents copolymères à blocs tels que des triblocs PFS-*b*-POE-*b*-PFS[31] ou encore des PE-*b*-PVCH-*b*-PE[32]. Cette situation est comparable au confinement d'un fluide au sein d'un matériau rigide et poreux. Dans le cas de copolymères diblocs POE-*b*-PS, Zhu et *al*.[3,4] ont également observé ce phénomène de confinement et prouvé que la taille des cristallites était plus petite que la taille des domaines POE. Plus récemment, Beaudoin et *al*.[6] ont mis en évidence la présence d'une zone amorphe, de quelques nanomètres d'épaisseur, à l'interface POE/PS (Figure 76).

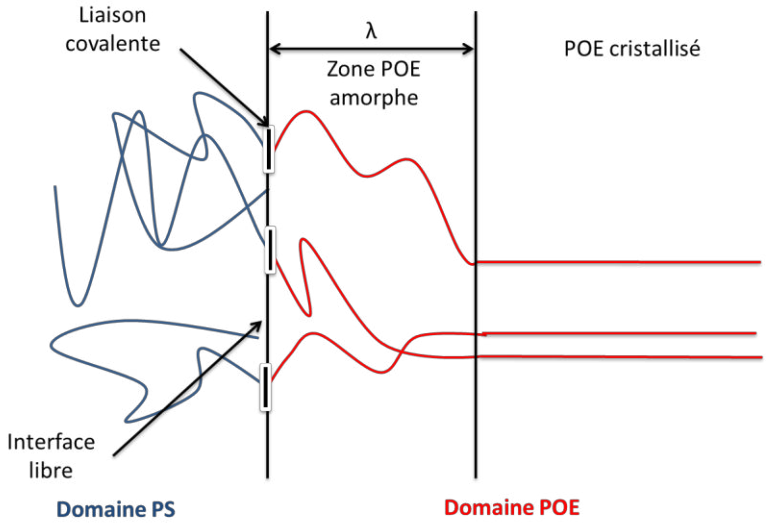


Figure 76 : Représentation schématique de l'interface POE/PS.

Pour des triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS avec un bloc central de POE de 9 000 g.mol^{-1}, l'épaisseur de cette zone amorphe λ est de 1,7±0,2 nm. Il a également été démontré dans la littérature que sur les diblocs POE-*b*-PS[33], cette zone perturbée augmente avec la masse molaire du POE. Nous avons ainsi souhaité vérifier si l'épaisseur de cette zone augmente également en fonction de la masse molaire de POE sur les systèmes triblocs.

L'équation de Gibbs-Thomson[34] (Equation 6) relie la diminution de la température de fusion au rapport $Surface_{POE}/Volume_{POE}$. Elle permet de calculer la taille des cristallites et de décrire la cristallisation confinée dans les polymères.

$$\frac{T_{fPOE}-T_{fPOE}^0}{T_{fPOE}^0} = -\frac{\sigma_{SL}}{\Delta H_f^0} \times \frac{S_{POE}}{V_{POE}} \quad \textbf{Equation 6}$$

Avec :

T_{fPOE}^0 = Température de fusion du POE 100% cristallin dans notre cas nous prendrons la valeur obtenue pour le POE de 35 000 g.mol^{-1} commercial, dont la valeur est de 63,9°C

σ_{SL} = Energie de l'interface solide liquide en mJ.m^{-2}

ΔH_f^0 = Enthalpie volumique de fusion du POE 100% cristallin, soit 2,13x10^8 J.m^{-3} [35].

S_{POE}/V_{POE} = 2/ d_{POE} en considérant une morphologie de type lamellaire en accord avec les résultats obtenus en SAXS. d_{POE} correspond à la valeur d_0 déterminée en SAXS multipliée par la fraction volumique de POE.

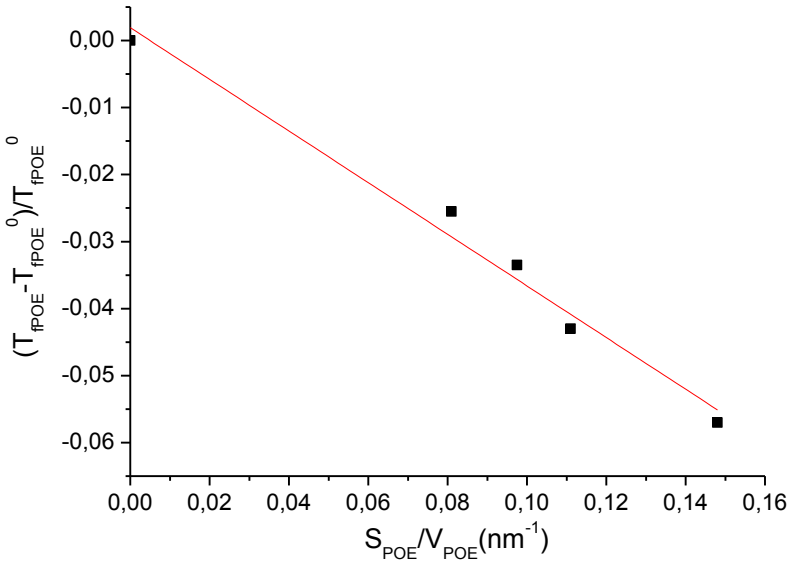


Figure 77 : Evolution $(T_{fPOE}-T_{fPOE}^{0})/T_{fPOE}^{0}$ en fonction du ratio S_{POE}/V_{POE}.

La Figure 77 représente l'évolution de la température de fusion en fonction du rapport surface sur volume pour les copolymères à blocs BP042, BP043, BP044 et SEOS-76 ainsi que pour le POE commercial de 35 000 g.mol^{-1}. La température de fusion diminue linéairement avec l'augmentation du rapport sur volume. L'équation de la droite est : $(T_{fPOE}-T_{fPOE}^{0})/T_{fPOE}^{0}$ = -0,37(S_{POE}/V_{POE}). Connaissant la valeur de ΔH_f^0, il est alors possible de calculer le paramètre σ_{SL}. On obtient une valeur pour σ_{SL} de 78,8 mJ.m^{-2} du même ordre que les valeurs déterminées dans la littérature[36,37].

Il est également possible de représenter le taux de cristallinité X_c en fonction du rapport S_{POE}/V_{POE} (Figure 78).

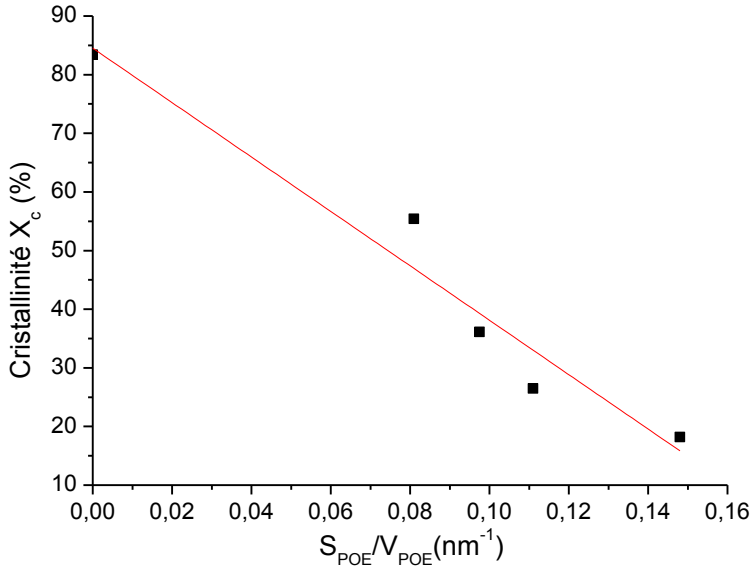


Figure 78 : Evolution de la cristallinité en fonction du rapport S_{POE}/V_{POE}.

L'analyse de la Figure 78 montre une diminution linéaire de la cristallinité en fonction du rapport S_{POE}/V_{POE}. L'évolution de la cristallinité peut alors s'écrire :

$$X_c = X^0_C - \left(X^0_C \times \lambda \times \frac{S_{POE}}{V_{POE}}\right) \quad \textbf{Equation 7}$$

La pente de la droite nous donne alors la valeur de cette zone amorphe dans laquelle la réorganisation des chaînes de POE est perturbée. Cette distance est de 5,5 nm. Pour rappel, la valeur de λ est de 1,7 ± 0,2 nm pour les triblocs avec un bloc POE de 9 000 $g.mol^{-1}$. Par conséquent, cette zone interfaciale augmente avec l'augmentation de la masse molaire du bloc POE comme cela avait été observé sur les diblocs par Gomez et *al*[33].

Enfin, nous nous intéressons à l'évolution des températures de transition vitreuse en fonction de la composition des copolymères à blocs que nous avons préparés. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Résultats DSC obtenus pour les échantillons BP042, BP043 et BP044

Echantillon	$f_{(POE)}$	T_g POE (°C)	T_g PS (°C)
BP042	0,35	-60,6	101,6
BP043	0,48	-47,7	98,9
BP044	0,65	-49,8	
POE 35 000	1	-49,4	

Après optimisation de la méthode DSC, en jouant notamment sur la vitesse de rampe (cf. procédure retenue dans le chapitre 4), nous avons pu observer nettement les transitions vitreuses du POE. La T_g du POE augmente lorsque la fraction volumique de POE augmente dans l'échantillon. En effet, la T_g du POE passe de -60,6°C pour l'échantillon BP042 ($f_{(POE)}$=0,35) à -49,4°C pour le POE commercial de 35 000 g.mol^{-1}. Les T_g du PS ont été observées quant à elles sur les échantillons majoritaires en PS BP042 et BP043. La T_g du PS pour les échantillons minoritaires en PS pourrait être masquée par la fusion de la phase cristalline du POE car ces deux phénomènes se produisent à des températures assez proches. La T_g passe de 101,6°C à 98,9°C lorsque la composition volumique de POE passe de 0,35 à 0,48. La T_g du PS diminue lorsque la taille du bloc PS diminue en accord avec ce qui a été observé dans la littérature sur des homopolymères PS[38].

3.3.2 Influence du rapport [OE]/[Li]

L'étude de l'influence du taux de dopage sur les propriétés thermiques des copolymères à blocs a ensuite été réalisée. D'après la littérature, les études effectuées sur des homoPOE ont montré une diminution de la température de fusion et du taux de cristallinité avec l'augmentation de la concentration en sel. La Figure 79 représente la superposition des thermogrammes obtenus pour l'échantillon BP043 non dopé, dopé à [OE]/[Li]=25 et [OE]/[Li]=15.

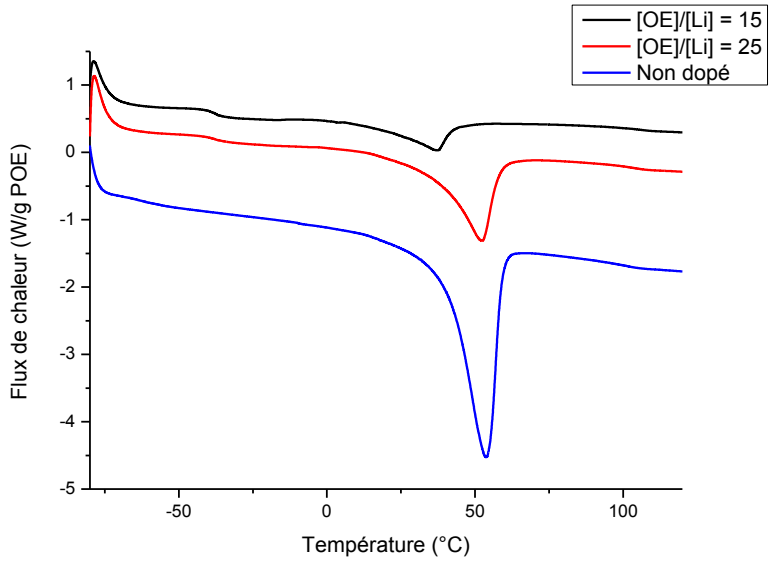


Figure 79 : Flux de chaleur en fonction de la température pour l'échantillon BP043 non purifié, [OE]/[Li]=25 et [OE]/[Li]=15. Conditions expérimentales décrites dans le chapitre 4.

L'analyse de la figure ci-dessus met en évidence la diminution de la température de fusion en fonction du taux de dopage en sel. En effet, la T_f du POE passe de 44,5°C pour l'échantillon BP043 non dopé en sel de lithium à 17,3°C pour l'échantillon dopé à [OE]/[Li]=15. L'introduction du sel de lithium correspond à l'introduction d'impuretés dans la phase POE, ce qui entraîne une diminution de la température de fusion du POE (loi de mélange)[39].

La cristallinité en fonction du pourcentage volumique de POE dans le copolymère pour [OE]/[Li]=15, 25 et pour les copolymères non dopés est représentée dans la figure 80.

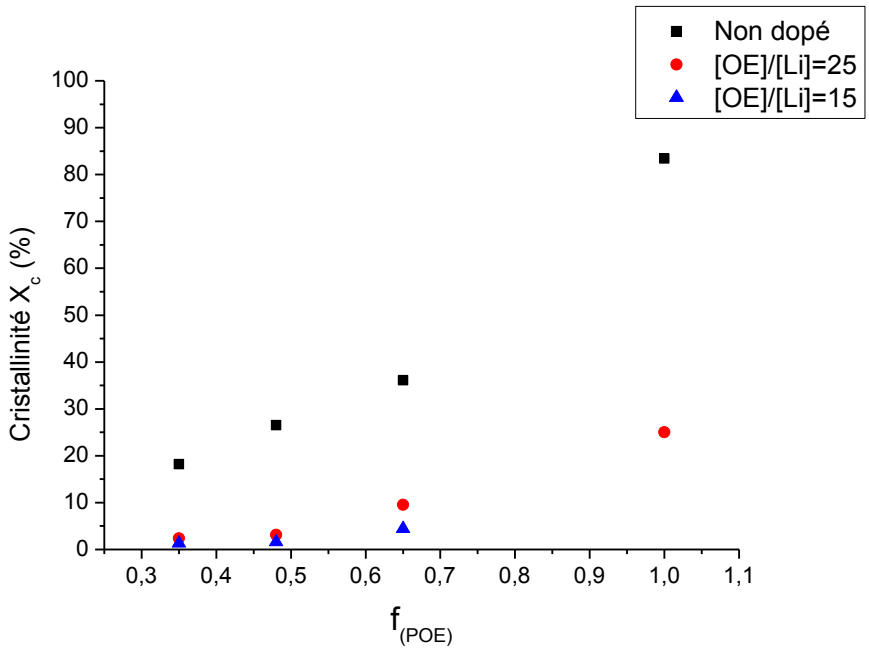


Figure 80 : Cristallinité en fonction du pourcentage volumique de POE.

La Figure 80 montre nettement la diminution de la cristallinité avec l'introduction du sel de lithium. A [OE]/[Li]=15, la cristallinité est inférieure à 5% pour l'ensemble des copolymères à blocs étudiés. Le LiTFSI perturbe l'organisation des chaînes de polymères et les empêche de se réorganiser pour cristalliser.

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la T_g du POE en fonction de la concentration en sel. La Figure 81 est un agrandissement au niveau de la T_g du POE de la Figure 79.

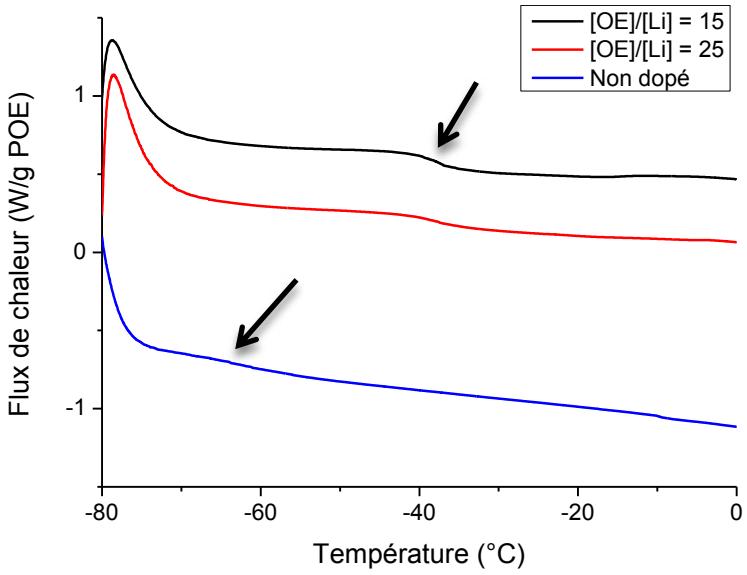


Figure 81 : Flux de chaleur en fonction de la température. Les T_g sont indiquées par des flèches. Conditions expérimentales décrites dans le chapitre 4.

Cet agrandissement permet de visualiser nettement la T_g du POE sur les copolymères à blocs dopés en sel de lithium. La figure suivante représente la T_g du POE en fonction de la fraction volumique $f_{(POE)}$ pour les copolymères non dopés et dopés à [OE]/[Li]=15 et 25.

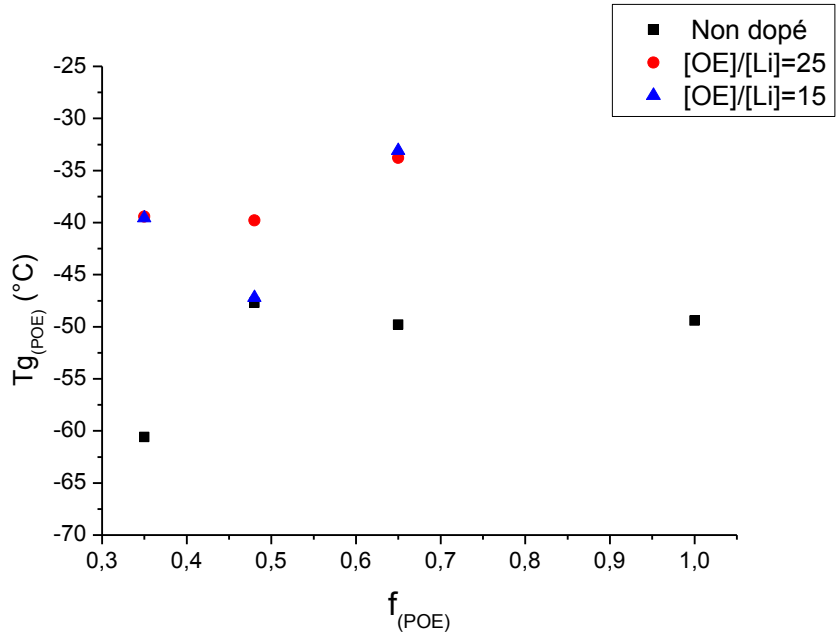


Figure 82 : Evolution de la température de transition vitreuse du POE en fonction de la fraction volumique de POE.

D'une manière générale, l'ajout de sel dans les électrolytes augmente la température de transition vitreuse. On observe une augmentation d'environ 20°C de la T_g du POE entre les copolymères à blocs non dopés et dopés en sel de lithium (seul l'échantillon BP043 $f_{(POE)}$=0,48 à [OE]/[Li]=15 semble avoir un comportement différent mais nous n'avons pas d'explication valable vis-à-vis de cette observation). Comme pour la cristallinité, ce phénomène est dû à une réticulation physique des chaînes POE notamment avec l'ion lithium qui empêche la réorganisation des chaînes POE.

Du point de vue de l'application SPE, ces résultats sont intéressants puisqu'ils montrent un abaissement important de la T_f et de X_c ce qui est favorable à la conductivité à basse température. En effet, l'introduction de sel permet de diminuer la phase cristalline de POE qui ne participe pas à la conductivité ionique.

3.3.3 Influence de la purification :

Enfin, l'influence de la purification sur les propriétés thermiques a été étudiée sur les copolymères à blocs non dopés en sel.

Copolymère majoritaire en PS BP042 ($f_{(POE)}$=0,35):

La superposition des thermogrammes du copolymère à blocs BP042 purifié et non purifié est donnée dans la figure suivante.

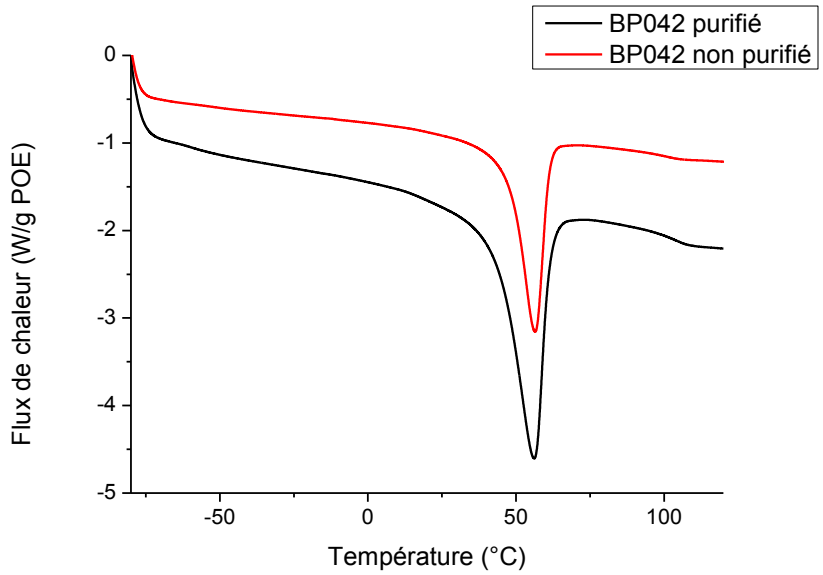


Figure 83 : Flux de chaleur en fonction de la température pour le copolymère BP042 purifié et non purifié.

L'évolution de la température de fusion n'est pas significative. En effet, la température de fusion (T_f « onset ») passe de 44,5°C pour l'échantillon non purifié à 43,4°C sur l'échantillon purifié. Ces résultats sont en accord avec le fait que d'après les résultats RMN^{1}H du chapitre 2 (3.2), seulement 1% d'homoPOE résiduel avait été éliminé.

Echantillons à composition égale PS/POE BP043 ($f_{(POE)=0,48}$):

La Figure 84 représente la superposition des thermogrammes pour l'échantillon BP043 non purifié et purifié.

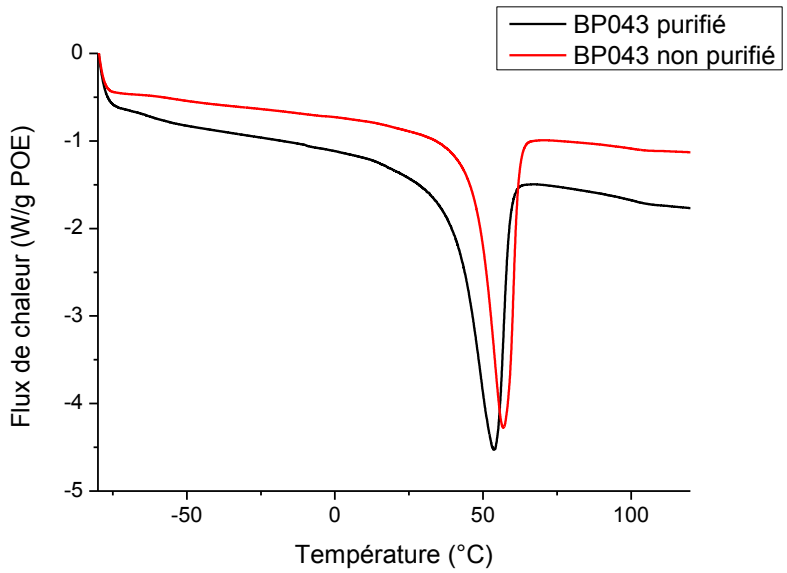


Figure 84 : Flux de chaleur en fonction de la température sur le copolymère BP043 purifié et non purifié.

Sur l'échantillon BP043, la diminution de la température de fusion après purification est plus significative (48,5°C pour l'échantillon non purifié et 41,4°C pour l'échantillon purifié). En effet, les résultats RMN ^{1}H donnés dans le chapitre 2 ont montré qu'une proportion plus grande d'homoPOE résiduel avait été éliminée ce qui explique cette diminution plus nette de la température de fusion.

La cristallinité en fonction de la composition des copolymères à blocs a été tracée pour les échantillons purifiés et non purifiés. Il est à noter que les analyses n'ont pas pu être réalisées sur le copolymère BP044 purifié majoritaire en POE par manque d'échantillon.

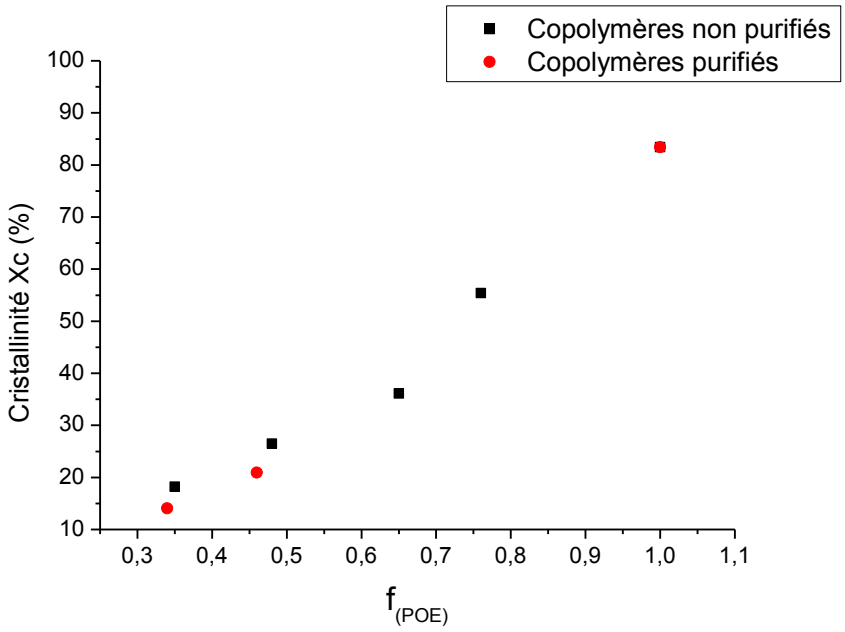


Figure 85 : Cristallinité en fonction de la composition massique de POE pour les copolymères purifiés et non purifiés.

L'analyse de la Figure 85, montre qu'après purification la cristallinité diminue d'environ 5%. En effet, la proportion en POE dans l'échantillon est plus faible après purification, ceci explique cette diminution du degré de cristallinité.

3.4 Conclusion sur les propriétés thermiques

Premièrement, nous avons observé une diminution de la cristallinité et de la température de fusion lorsque la proportion en PS augmente dans l'échantillon. Ceci est dû notamment à la présence d'une zone perturbée à l'interface POE/PS. Nous avons comparé la taille de cette zone à celle obtenue pour des triblocs composés d'un bloc POE central de 9 000 $g.mol^{-1}$. Cette valeur passe d'environ 1,7 nm pour la série à 9 000 $g.mol^{-1}$ à environ 5,5 nm pour notre série de triblocs avec le bloc central à 35 000 $g.mol^{-1}$. Ces résultats seront à prendre en compte pour l'étude de la conductivité car cette interface perturbée limite le transport ionique. Dans un second temps, nous avons étudié l'influence du taux de dopage. L'introduction de sel entraîne un abaissement significatif de la température de fusion du POE et de la cristallinité ce qui est favorable à la conduction des ions. Enfin, nous avons vu que l'étape de purification avait un impact sur la cristallinité de nos matériaux ainsi que sur la

température de fusion. L'étude des propriétés mécaniques sur les copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS synthétisés est décrite dans le paragraphe suivant.

4 Propriétés mécaniques

4.1 Introduction

Dans le cahier des charges de Blue Solution pour la technologie LMP, la valeur minimale de module d'Young (E_y) requise est de 30 MPa sur le domaine de température 40 à 100°C. Dans ces conditions, la résistance mécanique de l'électrolyte devrait être suffisante pour éviter la formation de dentrites et être compatible avec les procédés de mise en forme industriels.

Afin d'évaluer les propriétés mécaniques des matériaux étudiés au cours de cette thèse, des analyses mécaniques dynamiques (DMA) ont été réalisées et plus particulièrement des expériences en traction. Ces expériences permettent de déduire notamment le module de Young (E_y) et la contrainte à la rupture (E_R)[40].

Le module d'Young permet de relier la contrainte de traction à la déformation du matériau et la contrainte à la rupture permet de connaitre la valeur maximale de contrainte que peut supporter le matériau avant de rompre.

Ainsi, nous avons étudié l'influence de la composition et de la concentration en sel de lithium sur les propriétés mécaniques des matériaux.

4.2 Méthode d'analyse

Le matériel et le principe de la méthode sont décrits dans la partie expérimentale. En accord avec les résultats DSC précédents, deux températures ont été testées : 40°C afin de se situer en dessous de la température de fusion du POE et 60°C pour être au-dessus. Un exemple de courbe obtenue pour un copolymère à blocs (BP043 $f_{(POE)=}$0,48 [OE]/[Li]=15 à 40°C) est donné dans la Figure 86.

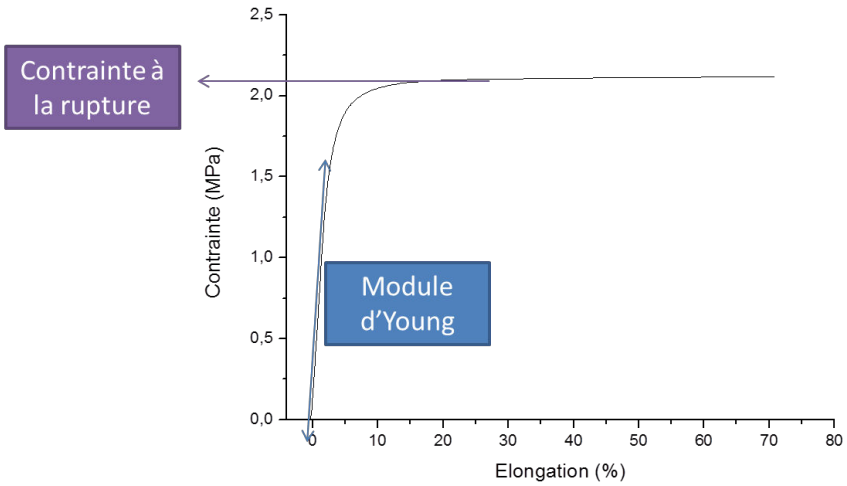


Figure 86 : Elongation en fonction de la rupture pour l'échantillon BP043 $f_{(POE)}$=0,48, [OE]/[Li]=15 à 40°C. Conditions d'analyse décrites dans le chapitre 4.

Grâce à la figure ci-dessus, il est possible d'obtenir les 3 paramètres physiques qui sont : l'allongement à la rupture, le module d'Young et la contrainte à la rupture. Le module d'Young est directement déduit de la loi de Hook $\sigma = E_y \varepsilon$ mais cette relation linéaire n'est valable qu'aux faibles déformations (zone élastique linéaire du matériau). E_y sera donc déterminé par la pente à l'origine de la courbe $\sigma = f(\varepsilon)$.

4.3 Résultats

Afin d'étudier les différents paramètres influençant les propriétés mécaniques de nos échantillons, les analyses en traction ont été réalisées sur plusieurs copolymères à blocs (Tableau 12). Nous avons également étudié l'effet de la purification sur les propriétés mécaniques. L'évolution n'étant pas significative, les résultats ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

Tableau 12 : Copolymères à blocs utilisés pour l'étude des propriétés mécaniques

ECHANTILLON	M_n PS total (g.mol^{-1})	$f_{(POE)}$	$Đ$
BP042	60900	0,35	1,33
BP043	35 700	0,48	1,17
BP044	16 960	0,65	1,13

Le Tableau 13 résume l'ensemble des résultats obtenus lors des essais en traction.

Tableau 13 : Résumé des analyses mécaniques

Echantillon	[OE]/[Li]	Température (°C)	$f_{(POE)}$	E_y(MPa)	E_r (Mpa)	Allongement à la rupture %
BP042	15	40	0,35	193,0	5,0	94,4
BP043	15	40	0,48	62,0	2,1	20,4
BP044	15	40	0,65	16,3	0,6	102,8
BP042	15	60	0,35	40,7	4,1	56,7
BP043	15	60	0,48	26,3	1,5	26,3
BP044	15	60	0,65	1,0	0,4	86,7
BP042	25	40	0,35	69,0	4,2	41,8
BP043	25	40	0,48	93,0	1,3	3,6
BP044	25	40	0,65	13,9	1,3	88,0
BP042	25	60	0,35	176,2	4,5	12,2
BP043	25	60	0,48	23,1	2,8	66,4
BP044	25	60	0,65	1,4	0,4	90,1

D'une manière générale, l'analyse des données du Tableau 13 montre que les copolymères à blocs dopés en sel avec une fraction volumique en POE inférieur à 0,48, possèdent un module de Young supérieur à 30 MPa. L'analyse détaillée des propriétés mécaniques en fonction de la composition ainsi que du rapport [OE]/[Li] est donnée dans les paragraphes suivants.

4.3.1 Influence de la composition

La Figure 87 représente la contrainte en fonction de l'élongation pour les échantillons BP042, BP043, BP044 à 60°C pour un [OE]/[Li]=15.

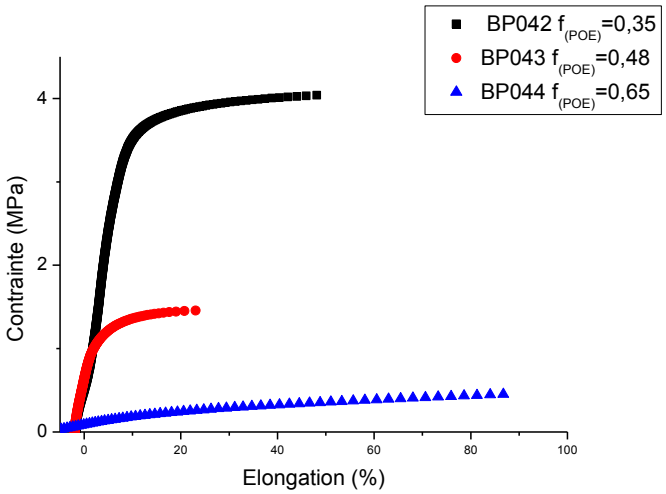


Figure 87: Contrainte en fonction de l'élongation pour les échantillons BP042, BP043 et BP044 à 60°C avec [OE]/[Li]=15. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale.

Comme attendu, on observe nettement sur la Figure 87 que, lorsque la quantité de POE augmente dans l'échantillon, la contrainte à la rupture ainsi que le module d'Young diminuent fortement. En revanche, l'allongement à la rupture augmente fortement.

Les modules d'Young des essais en traction à 60°C des électrolytes dopés à [OE]/[Li]=25 sont représentés en fonction de la fraction volumique de POE (Figure 89). Cette figure contient aussi les données à 60°C avec un [OE]/[Li]= 30 d'un homopolymère de PS de 10^4 kg.mol^{-1} [41] et un homopolymère de POE de 100 kg.mol^{-1}.

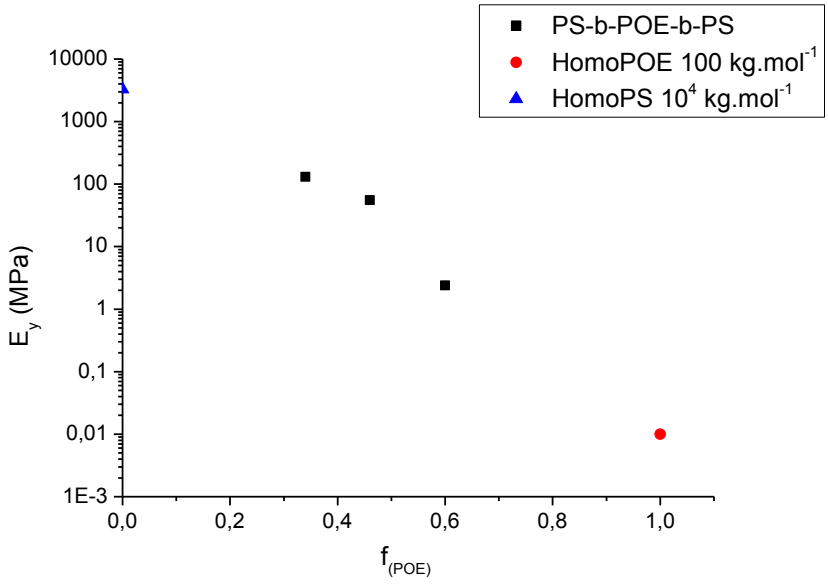


Figure 88 : Module d'Young à 60°C en fonction de la fraction volumique de POE

Le module d'Young augmente avec la proportion en PS jusqu'à tendre vers celui de l'homoPS. De plus, un comportement sigmoïde est observé avec une chute prononcée lorsque la proportion en POE augmente. Cette chute débute lorsque $f_{(POE)}$ est supérieure à 0,60 et que le PS ne percole plus. Ainsi lorsque $f_{(POE)}$ est supérieure à 0,60, la tenue mécanique du copolymère à blocs s'effondre. Par conséquent, pour les copolymères triblocs PS-*b*-POE_{35k}-*b*-PS, la meilleure tenue mécanique est obtenue lorsque la proportion en PS est la plus volumineuse possible.

4.3.2 Influence du rapport [OE]/[Li]

Enfin, l'influence du rapport [OE]/[Li] sur les propriétés mécaniques des électrolytes a été étudiée. Les modules d'Young et les contraintes à la rupture des essais en traction à 60°C des électrolytes dopés à [OE]/[Li]= 15 et [OE]/[Li]= 25 sont représentés en fonction du pourcentage volumique de POE pour les échantillons BP042, BP043 et BP044.

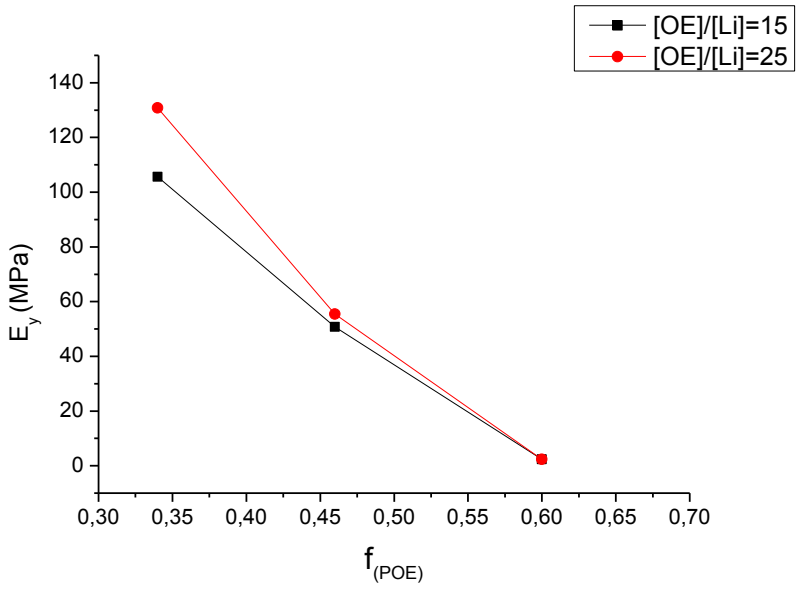


Figure 89 : Evolution du module d'Young en fonction du pourcentage volumique de POE à 60°C pour les échantillons BP042, BP043 et BP044.

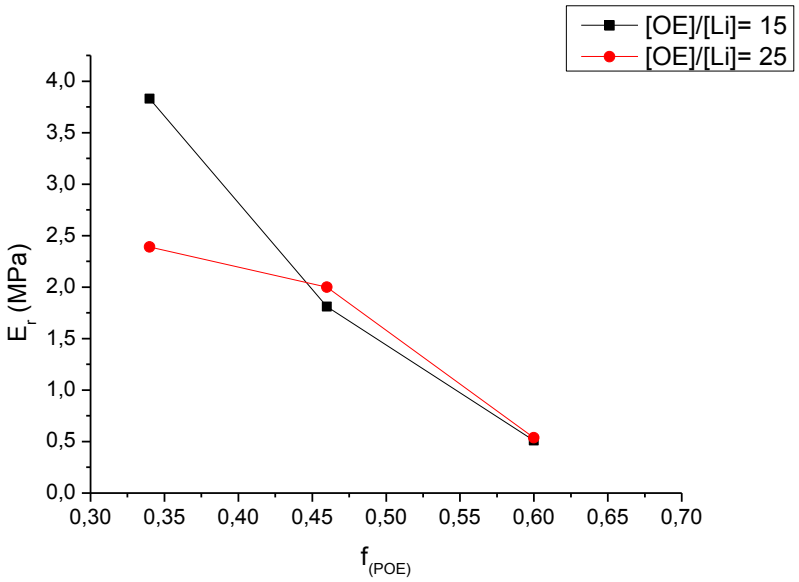


Figure 90 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du pourcentage volumique de POE à 60°C pour les échantillons BP042, BP043 et BP044.

L'analyse des figures ci-dessus, montrent que l'effet de la concentration en sel est uniquement significatif sur les copolymères à blocs dont la fraction volumique de POE est inférieure à 0,48 : on observe une diminution du module d'Young et une augmentation de la contrainte à la rupture lorsque la concentration en sel augmente. Ces observations peuvent être reliées aux propriétés thermiques. En effet, nous avons vu que l'ajout de sel diminuait la cristallinité. Ainsi, le matériau est moins résistant à la déformation car la proportion de POE amorphe (T_g basse) augmente d'où la diminution du module d'Young. De plus l'accroissement de la fraction de POE amorphe avec l'ajout de sel de lithium rend le matériau plus flexible d'où l'augmentation de la contrainte à la rupture.

4.4 Conclusions sur les propriétés mécaniques des matériaux

Comme attendu les propriétés mécaniques de nos matériaux sont meilleures lorsque la proportion en PS, dans nos échantillons, est grande. Ainsi, les copolymères triblocs avec une fraction volumique en POE inférieure à 45% respectent le cahier des charges imposé pour la technologie LMP. Afin de vérifier, si ces matériaux avec une fraction volumique de POE inférieure à 45%, possèdent en plus d'une bonne tenue mécanique des propriétés de conductivité ionique suffisantes, des corrélations propriétés mécaniques-propriétés de conduction des ions sont données dans la conclusion de ce chapitre.

5 Etude de la conductivité

Ce dernier paragraphe a pour objectif d'étudier les mécanismes de transport des ions au sein de nos matériaux. Pour caractériser les électrolytes, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur des assemblages symétriques Lithium/Electrolyte/Lithium[42]. Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec Renaud Bouchet au Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI, UMR 5279) de Grenoble.

5.1 Principe de la mesure

- **Préparation des cellules symétriques lithium/électrolyte/lithium :**

A partir des films préparés par « solvent-cast » (cf. chapitre 4 3.1), un montage en cellule symétrique lithium/électrolyte/lithium a été élaboré. Ces cellules ont été assemblées en boîte à gants. En effet, le caractère très hydrophile du sel de lithium et du POE impose que cette opération soit effectuée sous atmosphère inerte.

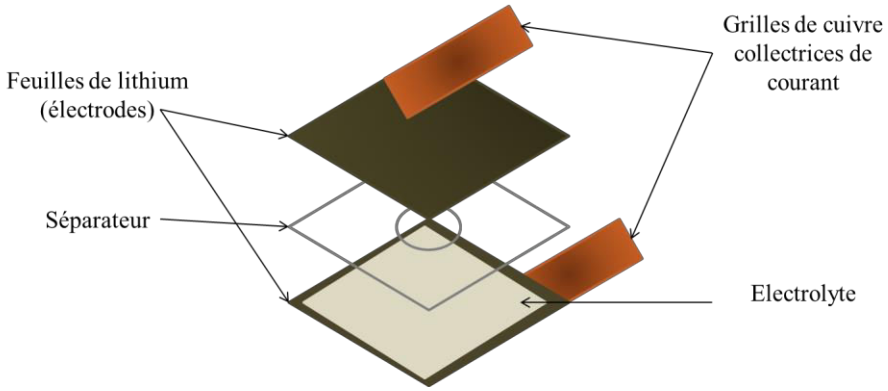


Figure 91 : Représentation d'une cellule symétrique

Des grilles de cuivre sont tout d'abord imprégnées mécaniquement dans des feuilles de lithium d'environ 100 µm d'épaisseur. Le cuivre permet d'assurer le lien électrique entre les électrodes et l'appareil de mesure. L'électrolyte est ensuite déposé sur l'une des feuilles de lithium puis recouvert d'une feuille isolante en polyéthylène de 18 µm d'épaisseur percée d'un trou de diamètre déterminé (8 mm ou 12 mm). Ce séparateur a 2 objectifs : éviter les

courts circuits et définir la surface active de lithium lors des mesures. Enfin, la deuxième feuille de lithium est placée et des laminages successifs sont réalisés. Une lamineuse de laboratoire (AP 5021T) est utilisée avec 3,5 bars de pression sur les rouleaux et une température déterminée en fonction de la composition de l'électrolyte. Pour un électrolyte majoritaire en POE, la température choisie sera d'environ 80°C (au-dessus de la température de fusion du POE) tandis que la température sera d'environ 110°C pour un électrolyte majoritaire en PS (au-dessus de la T_g du PS). Cette étape de laminage est importante car elle permet un bon contact des matériaux entre eux. Il est important également de déterminer l'épaisseur de l'électrolyte avec un micromètre une fois la cellule terminée afin de pouvoir calculer la conductivité de façon précise.

La cellule symétrique terminée est ensuite placée dans un « coffee bag » thermoscellé grâce à une pince chauffante (Figure 92). Le sachet suivant est obtenu, où seuls les collecteurs de cuivre dépassent.



Figure 92 : cellule symétrique dans le coffee bag

Avant de sortir la cellule de la boîte à gant une mesure avec un ohmmètre classique est réalisée afin de confirmer l'absence de courts-circuits.

- **Mesure de l'impédance :**

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode de mesures électriques mise en œuvre afin d'analyser les diverses contributions d'une cellule électrochimique constituée, dans le cadre de cette étude, de deux électrodes de lithium et un électrolyte à base de PS-*b*-POE-*b*-PS dopé au sel de lithium.

Afin d'effectuer les mesures d'impédance, la cellule est sortie de la boîte à gant et placée dans une enceinte climatique CTS (Clima Temperature System). Cette enceinte permet d'étudier les propriétés électrochimiques de l'interface lithium/électrolyte en fonction de la température.

Une première montée en température de 25°C à 90°C est réalisée par pas de 10°C. A chaque pas, un spectre d'impédance est collecté grâce à un impédancemètre (Solartron SI 1260). Le signal d'excitation varie entre 40 et 80 mV sur un intervalle de fréquence compris entre 10^7 Hz et 10^{-1} Hz. Enfin, une descente en température avec des pas de 10°C est réalisée de 90°C à 20°C et les spectres d'impédance sont également recueillis.

- **Traitement du spectre d'impédance :**

L'impédance correspond au rapport entre la tension sinusoïde appliquée E(w) et l'intensité mesurée I(w), également sinusoïdale.

A chaque mesure, un spectre d'impédance en représentation de Nyquist est obtenu (Figure 93). Cette représentation consiste à tracer l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance (-Z'') en fonction de la partie réelle (Z') dans un repère orthonormé. Un exemple de diagramme d'impédance obtenu sur le copolymère BP044 ($f_{(POE)}$=0,65) à [OE]/[Li]=25 est donné dans la Figure 93.

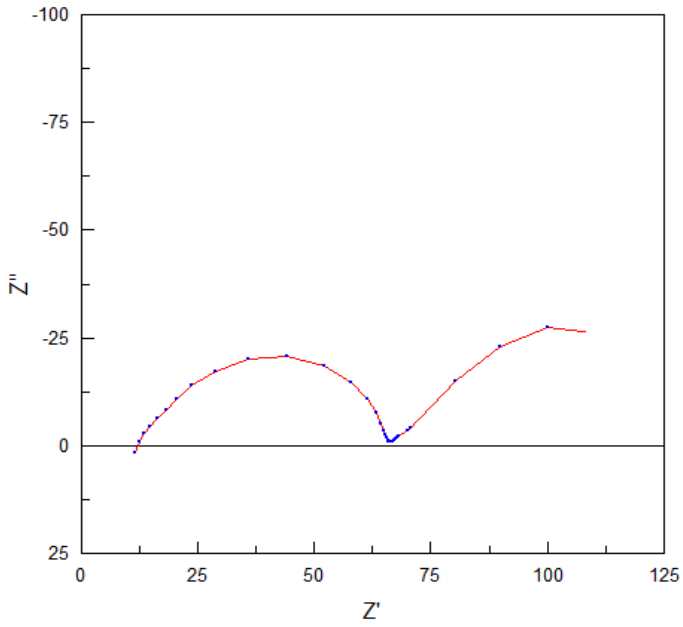


Figure 93 : Représentation de Nyquist de l'impédance à 90°C d'un tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS (POE 35 000 g.mol^{-1} et 69% POE) dopé par du LiTFSi à [OE]/[Li]=25.

Sur cette représentation de Nyquist, on observe la présence de demi-cercles qui caractérisent les phénomènes résistifs et capacitifs intervenant au sein de la cellule électrochimique. Ce type de diagramme d'impédance est complexe à exploiter car chaque composant du système (électrodes, électrolyte, connections électriques) possède une impédance. Avec le programme Zview, le dispositif de mesure est modélisé comme un circuit électrique[43,44] équivalent (Figure 94).

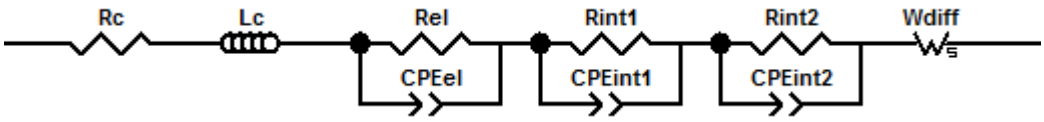


Figure 94 : Circuit équivalent utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance.

A l'aide de ce circuit équivalent, il est alors possible de déterminer les valeurs des capacités équivalentes et des résistances ainsi que des fréquences de relaxation associées. La valeur de la résistance est déterminée à l'intersection entre chaque demi-cercle et l'axe des réels Z'.

L'inhomogénéité des systèmes solides entraine souvent une dispersion en fréquence ainsi les demi-cercles mesurés sont parfois décentrés par rapport à l'axe des réels Z'. Le CPE

(« Constant Phase Element » ou élément à phase constante) est basé sur un modèle de distribution de constantes de temps[45,46] et plusieurs facteurs[47,48] ont été proposés afin d'expliquer cette distribution comme la rugosité de l'électrode ou les inhomogénéités de surface de l'électrode dues à l'adsorption d'ions ou d'éléments chimiques. Un facteur, noté n, prend alors en compte l'angle de décentrage entre l'axe des réels Z' et le centre du demi-cercle. La capacité équivalente $C_{éq}$ associée au phénomène est donnée par la relation suivante (avec R la résistance associée et Q la valeur du CPE) :

$$C_{éq} = R^{\frac{1-n}{n}} \times Q^{\frac{1}{n}} \quad \textbf{Equation 8}$$

Enfin, la fréquence de relaxation f_{relax} est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$f_{relax} = \frac{1}{2\pi x R x C_{éq}} \quad \textbf{Equation 9}$$

Avec le circuit équivalent utilisé dans le cadre de ce travail, le diagramme d'impédance est divisé en trois domaines de fréquence, notés de I à III, correspondant à chaque phénomène physique (Figure 95).

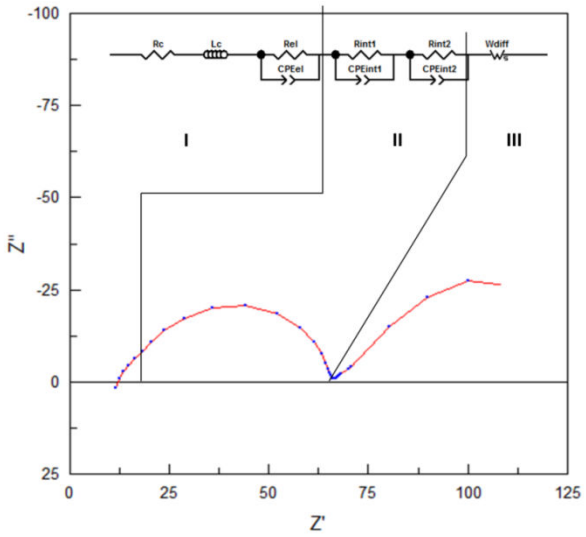


Figure 95 : Représentation de Nyquist de l'impédance à 90°C d'un tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS (POE 35 000 g.mol^{-1} et 69% POE) dopé par du LiTFSi à [OE]/[Li]=25 et représentation schématique du circuit équivalent.

Le domaine I à hautes fréquences (f > 10^5 Hz) est caractéristique des propriétés électriques, résistive R_{el} (conductivité) et capacitive CPE_{el} (permittivité), de l'électrolyte, perturbées à hautes fréquences par l'inductance l_C de la connectique et de l'appareillage. La conductivité de l'électrolyte est calculée par la relation suivante :

$$\sigma(T) = \frac{L}{S} \times \frac{1}{R_{el}(T)} \quad \textbf{Equation 10}$$

Avec :

- L : Epaisseur de l'électrolyte
- S : Surface active de l'électrolyte

Le domaine II correspond aux moyennes fréquences, entre 10^5 Hz et 1 Hz et aux phénomènes se déroulant à l'interface lithium/électrolyte. Il peut se décomposer en une contribution de l'impédance des couches passives à la surface du lithium et de celle due au transfert électronique à l'interface lithium/électrolyte[42]. Ces impédances sont modélisées par des résistances en parallèle avec un CPE. En général deux circuits R//CPE suffisent à traiter les données.

Enfin le troisième domaine (III) à basses fréquences (f < 1 Hz), permet d'observer les phénomènes de transport par diffusion des ions au sein de l'électrolyte. L'élément électrique équivalent est une impédance de Warburg (impédance du phénomène de diffusion) qui permet d'extraire la résistance de diffusion R_d afin d'en déduire le nombre de transport t^+ du lithium[42] tel que :

$$R_d = R_{el} \times \frac{1-t^+}{t^+} \quad \textbf{Equation 11}$$

Le premier domaine nous permet ainsi de remonter à la conductivité de notre électrolyte. A chaque température cette dernière est calculée. Il est ensuite possible de tracer la conductivité en fonction de l'inverse de la température. Ce type de courbe est alors obtenu (figure 96) :

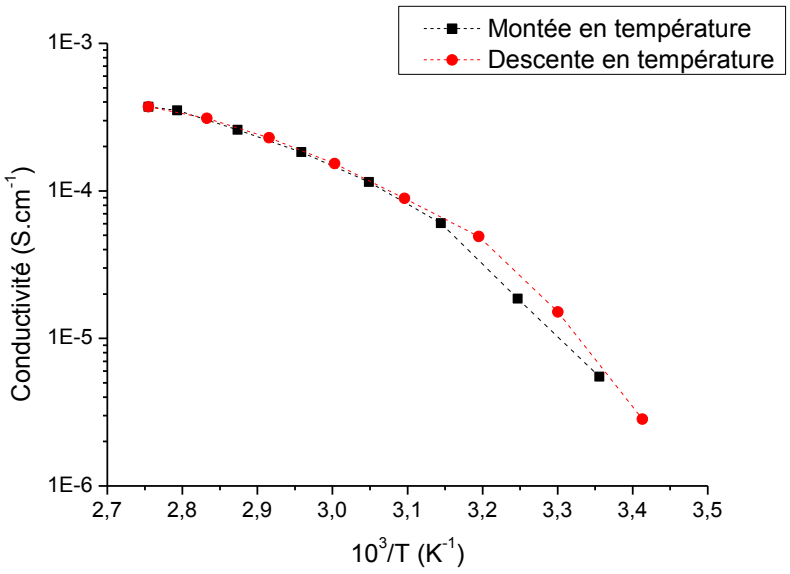


Figure 96 : Conductivité en fonction de la température pour le copolymère BP044 avec [OE]/[Li]=15

D'après la figure précédente, la conductivité diminue avec la diminution de la température et une transition entre 35°C et 40°C caractéristique de la fusion du POE est observée. Cette température de transition est en accord avec la température de fusion déterminée en DSC sur cet échantillon (32°C).

Une étude détaillée de la conductivité en fonction de la composition et du taux de dopage en sel de lithium est donnée dans le paragraphe suivant.

5.2 Résultats

5.2.1 Influence de la composition sur la conductivité ionique

Les conductivités ioniques sont comparées pour les copolymères BP042, BP043 et BP044 avec un ratio [OE]/[Li] = 25 dans la Figure 97. Celle-ci représente la conductivité en fonction de l'inverse de la température. Cette figure inclut également les résultats obtenus pour le complexe POE_{35k}/LiTFSI avec un ratio [OE]/[Li]=30.

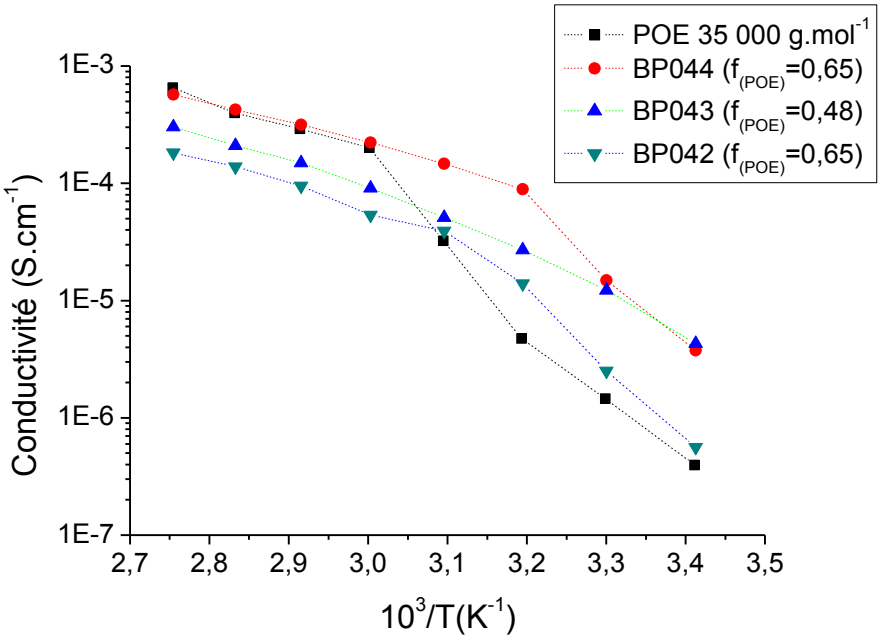


Figure 97 : Conductivité en fonction de la température pour les copolymères BP042, BP043 et BP044 avec [OE]/[Li]=25 et le complexe POE_{35k}/LiTFSI [OE]/[Li]=30

Tout d'abord, l'analyse de la Figure 97 montre une différence au niveau de la transition caractéristique de la cristallisation entre l'homoPOE et les triblocs. Cette transition est d'environ 60°C pour l'homopolymère 35 000 $g.mol^{-1}$ et d'environ 40°C pour l'ensemble des triblocs. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus en DSC sur ces électrolytes où l'on observe une diminution de la T_f avec l'ajout des blocs PS. En effet la cristallinité diminue avec l'ajout des blocs PS non conducteurs. On observe également qu'en dessous d'environ 40°C les copolymères à blocs présentent une conductivité globale supérieure à celle de l'homoPOE. Ce phénomène est dû au confinement du POE[6] qui décale la température de cristallisation vers des températures plus basses.

La conductivité diminue lorsque la proportion en PS augmente dans les électrolytes. Comme nous l'avons vu lors des analyses des propriétés thermodynamiques, il existe une interface perturbée d'unité OE de longueur λ qui limite le transport ionique[49]. Il est alors possible d'appliquer les concepts de tortuosité[50] et de volume exclu aux cas des électrolytes polymères.

La tortuosité correspond au rapport de la longueur d'un pore sur la distance la plus courte entre l'entrée et la sortie. Une représentation schématique est donnée dans la figure suivante :

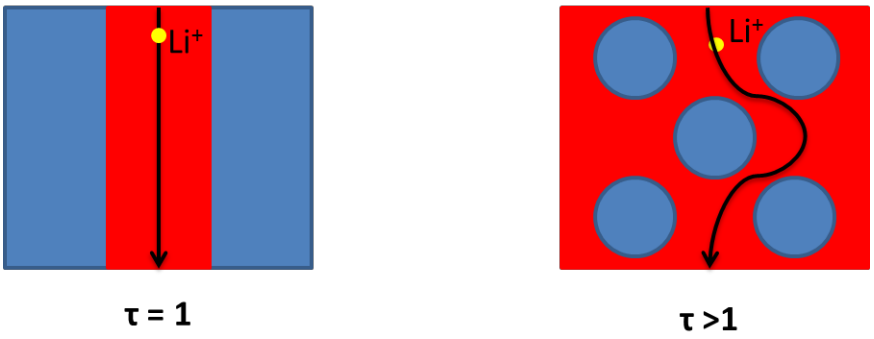


Figure 98 : Illustration de la tortuosité dans un matériau de type lamellaire et un matériau de type sphérique. Avec en rouge la phase POE et en bleu la phase PS.

La tortuosité dans le cas idéal (morphologie linéaire) sera égale à 1 tandis qu'une morphologie désorganisée aura une tortuosité supérieure. Il est donc important de connaître la nanostructuration des électrolytes pour la relier à la conductivité. En effet, une partie du volume ne participera pas au transport des ions et par conséquent la conductivité effective sera diminuée.

L'équation ci-dessous, relie la conductivité effective σ_{eff} ($S.cm^{-1}$) à la fraction volumique de la phase conductrice (correspond à la fraction volumique du POE) au sein des copolymères à blocs, à la conductivité du complexe POE-Li (dans notre cas avec un homoPOE de masse molaire 35 000 $g.mol^{-1}$) et à la tortuosité τ (sans unité).

$$\sigma_{eff} = \frac{\sigma_{(POE)} \times f_{(POE)}}{\tau} \quad \textbf{Equation 12}$$

La dépendance de la tortuosité par rapport à la fraction volumique de la phase conductrice peut être introduite par l'équation suggérée par Weissberg[51] :

$$\tau = 1 - p\ln(f_{(POE)}) \quad \textbf{Equation 13}$$

La valeur de *p* est spécifique à la morphologie adoptée par nos électrolytes[52,53]. Nous considérerons que nos échantillons possèdent une morphologie globale non-orientée et par conséquent, par analogie au travail réalisé par Weissberg, nous prendrons p=0,5 comme première approximation.

La Figure 99 relie la tortuosité à la fraction volumique de POE à deux températures 60°C et 80°C. La tortuosité théorique en fonction de la fraction volumique de POE est également représentée.

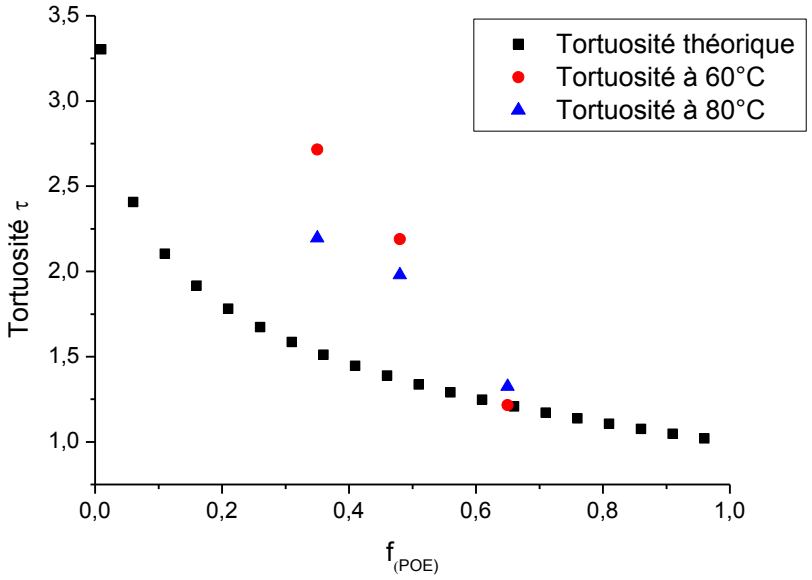


Figure 99 : Evolution de la tortuosité en fonction de la composition du bloc conducteur à 60°C et 80°C pour les triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS. La tortuosité théorique est représentée par les carrés noirs.

Les valeurs de tortuosités obtenues pour les copolymères triblocs synthétisés varient entre 1,2 et 2,7 et ne vérifient pas la loi $\tau = 1 - p\ln(f(POE))$ avec p=0,5. D'après l'étude réalisée par Bouchet et *al.*[49] sur les triblocs avec un bloc POE de 9 000 g.mol^{-1}, une zone d'épaisseur λ de 1,6±0,1 nm entre le POE et le PS où la dynamique moléculaire des chaînes POE est perturbée par la rigidité du bloc PS vitreux a été mise en évidence. Cette zone possède une épaisseur similaire à la zone amorphe et n'est pas favorable au mécanisme de conduction des ions. Par conséquent, cette zone non conductrice doit être prise en compte pour le calcul de la fraction volumique de POE participant à la conduction des ions. Dans le cas d'une morphologie de type lamellaire la fraction volumique effective de POE peut être recalculée avec la relation suivante :

$$f_{eff(POE)} = f_{(POE)} \times \left(1 - \frac{2\lambda}{d_{POE}}\right) \quad \textbf{Equation 14}$$

Dans notre cas la valeur de λ qui vérifie la loi $\tau = 1 - p\ln(f(POE))$ est de 2,2 nm (Figure 100).

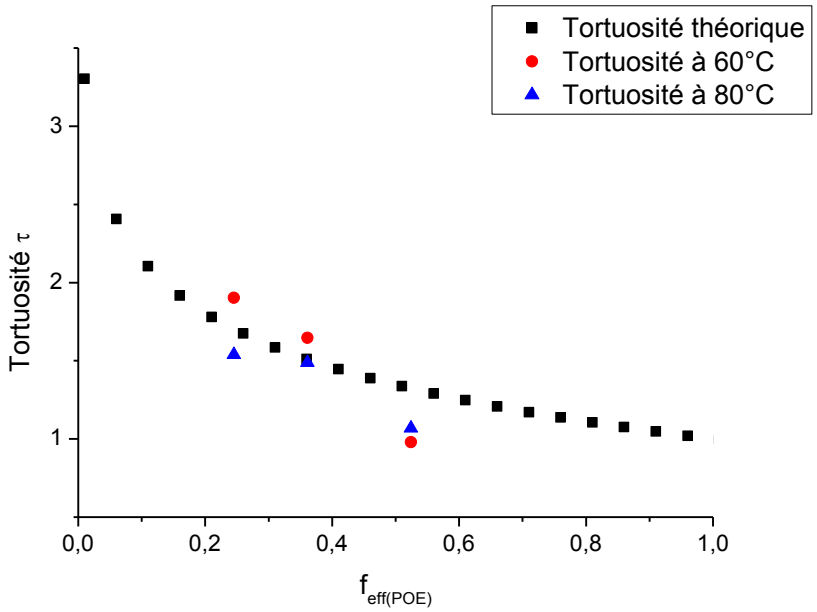


Figure 100 : Evolution de la tortuosité en fonction de la fraction volumique effective de POE.

Contrairement aux études réalisées sur les triblocs avec un bloc POE de 9 000 g.mol^{-1}, la zone ne participant pas à la conduction ionique (2,2 nm) est plus étroite que la zone amorphe perturbée (5,5 nm, cf 3.3.1). Ce résultat suggère que la zone amorphe ne limite pas totalement la concentration ionique. Il est à noter également que l'épaisseur de la zone amorphe a été déterminée sur les copolymères à blocs non dopés donc il est également possible que cette zone diminue avec l'addition de sel de lithium.

5.2.2 Influence du rapport [OE]/[Li] sur la conductivité ionique

Les études réalisées par Vallée et *al*.[54] et plus récemment par Balsara et *al*.[10] ont montré qu'il existait un rapport entre la quantité de sel et la conductivité ionique. La conductivité atteint un maximum pour des ratios [OE]/[Li] entre 15 et 30 selon la température et la masse molaire du bloc POE.

Les conductivités ioniques du copolymère BP044 dont les proportions [OE]/[Li] sont de 15 et 25 sont comparées dans la figure 101 ci-dessous.

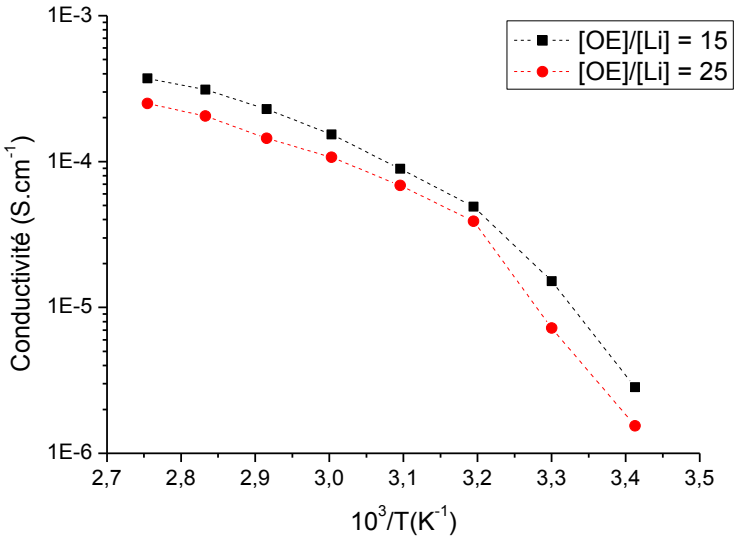


Figure 101 : Conductivité en fonction de la température pour le copolymère BP044 avec [OE]/[Li]=15 et 25.

L'étude de la Figure 101 permet d'observer une amélioration de la conductivité lorsque le rapport [OE]/[Li] augmente. En effet, les résultats obtenus en DSC ont montré une diminution de la cristallinité et de la T_f du POE avec l'augmentation de la concentration en sel de lithium. Ces diminutions sont favorables à la conduction des ions comme on peut l'observer sur la Figure 101 ainsi que la Figure 102 qui représente l'évolution de la conductivité en fonction de la fraction volumique de POE à [OE]/[Li]=25 et 15 à 60°C.

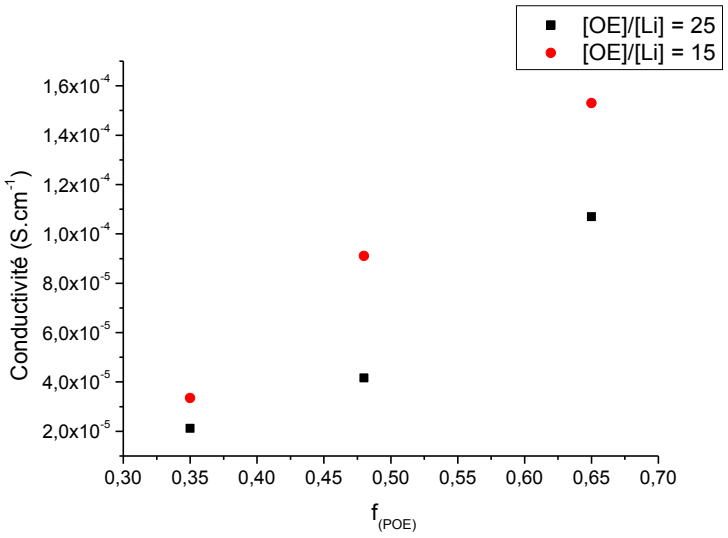


Figure 102 : Evolution de la conductivité en fonction de la fraction volumique pour [OE]/[Li]=15 et 25 à 60°C.

L'analyse de la figure ci-dessus, montre une augmentation de la conductivité d'environ 50% à 60°C avec le rapport [OE]/[Li]=15 comparé au rapport [OE]/[Li]=25

6 Conclusions

Les analyses effectuées en SAXS et en TEM nous ont permis de déterminer la morphologie adoptée par les copolymères à blocs synthétisés. Sur l'intervalle $f_{(POE)}$ 0,35-0,65, la nanostructuration serait de type lamellaire.

L'étude des propriétés thermiques a montré que la température de fusion et le taux de cristallinité augmentent linéairement avec la proportion volumique de POE. Cet effet est relié au confinement des chaînes POE au sein des copolymères à blocs nanostructurés et à une zone perturbée d'épaisseur λ à l'interface POE/PS. Cette épaisseur dépend de la taille du bloc conducteur POE. Pour un bloc de 9 000 $g.mol^{-1}$ λ=1,7±0,2 nm et pour un bloc de 35 000 $g.mol^{-1}$ λ=5,5±0,2 nm. L'ajout de sel de lithium permet de diminuer la T_f et la cristallinité ce qui est intéressant pour une application en tant que SPE.

Comme attendu, la meilleure tenue mécanique est obtenue lorsque la taille des blocs PS est importante. Ainsi, les copolymères à blocs dont $f_{(POE)}$ est inférieure à 0,45 respectent le cahier des charges imposé pas la technologie LMP (E_y>30MPa).

Enfin, la conductivité effective des électrolytes a été modélisée grâce au concept de tortuosité associé à un volume exclu. Cette zone exclue à une épaisseur d'environ 2,2 nm. Cette zone augmente également avec la taille du bloc conducteur (1,6 nm pour les triblocs avec un POE de 9 000 $g.mol^{-1}$). Contrairement à ce qui a été observé par Bouchet et *al*. sur les blocs POE de 9 000 $g.mol^{-1}$, cette zone est plus étroite que la zone amorphe.

Enfin, la détermination de la conductivité ionique et du module d'Young des copolymères à blocs PS-*b*-POE_{35k}-*b*-PS de différente composition a mis en évidence le compromis entre ces deux propriétés (Figure 103 et Figure 104).

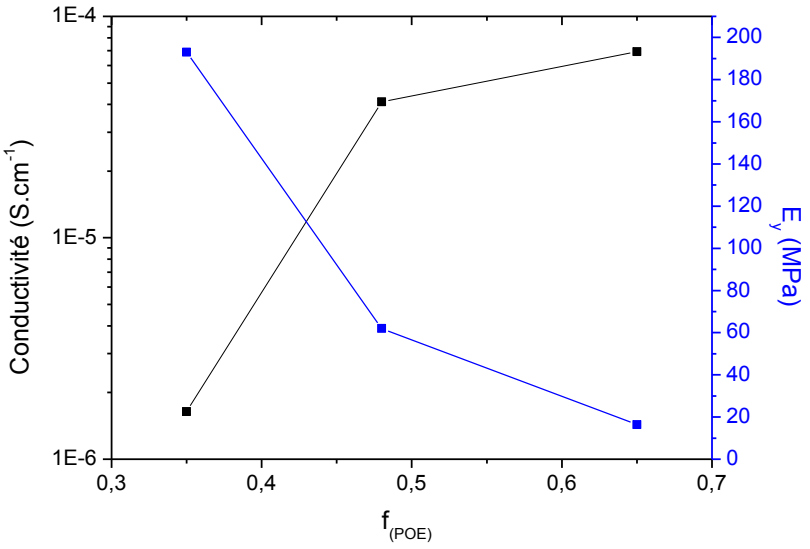


Figure 103 : Conductivité ionique et module d'Young en fonction de la fraction volumique de POE à 40°C et [OE]/[Li] = 15.

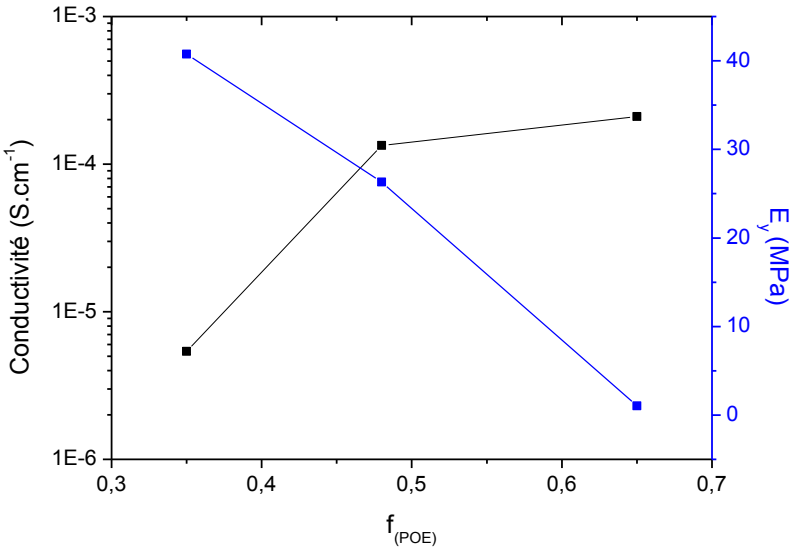


Figure 104 : Conductivité ionique et module d'Young en fonction de la fraction volumique de POE à 60°C et [OE]/[Li]=15.

En effet, la conductivité ionique et le module d'Young ont des évolutions antagonistes. A 40°C, les valeurs de conductivité ionique sont largement en dessous de la valeur $2x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ fixée par le cahier des charges LMP. Le meilleur compromis serait le copolymère BP043 à [OE]/[Li]=15 ($f_{(POE)}$=0,48). Il possède à 60°C un module de Young d'environ 26 MPa et une conductivité d'environ $1,3x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$.

Ces travaux constituent une avancée significative sur la compréhension des paramètres qui influencent les performances de nos matériaux tels que la présence d'homopolymère résiduel, la composition et la concentration en sel de lithium.

7 Références

[1] Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, 13, 1602-1617
[2] Matsen, M.W. ; Thompson, R.B. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 7139-7146
[3] Zhu, L.; Cheng, S.Z.D.; Calhoun, B.; Ge, Q.; Quirk, R.P.; Thomas, E.L.; Hsiao, B.S.; Yeh, F.; Lotz, B. *Polymer* **2001**, 42, 5829-5839
[4] Huang, P. ; Zhu, L. ; Guo, Y. ; Ge, Q. ; Jing, A.J. ; Chen, W.Y. ; Quirk, R.P. ; Cheng, S.Z.D. ; Thomas, E.L. ; Hsiao, B.S. ; Avila-Orta, C.A. ; Sico, I. *Macromolecules* **2004**, 37, 3689-3698
[5] Huang, P. ; Guo, Y. ; Quirk, R.P. ; Ruan, J.J.; Lotz, B.; Hsiao, B.S. ; Avila-Orta, C.A. ; Sico, I.; Cheng, S.Z.D. *Polymer* **2006**, 47, 5457-5466
[6] Beaudoin, E. ; Phan, T.N.T ; Robinet, M. ; Denoyel, R.; Davidson, P.; Bertin, D.; Bouchet, R. *Langmuir* **2013**, 29, 10874-10880
[7] Hashimoto, T.; Hasegawa, N.; Tanaka, H. *Macromolecules* **1990**, 23, 4378-4386
[8] Epps, T.H.; Bailey, T.S.; Pham, H.D. ; Bates, F.S. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1706-1714
[9] Epps, T.H.; Bailey, T.S.; Waletsko, R. ; Bates, F.S. *Macromolecules* **2003**, 36, 2873-2881
[10] Panday, A. ; Mullin, S. ; Gomez, E.D. ; Wanakule, N. ; Chen, V.L.; Hexemer, A.; Pople, J.; Balsara,N.P. *Macromolecules* **2009**,42, 4632-4637
[11] Wanakule, N.S. ; Panday, A. ; Mulin, S.A.; Gann, E.; Hexemer, A.; Balsara,N.P. *Macromolecules* **2009**, 42, 5642-5651
[12] Teran, A.A.; Balsara, N.P. *J. Phys. Chem. B.* **2014**, 118, 4-17
[13] Ruzette, A.V.G.; Soo, P.P.; Sadoway, D.R.; Mayes, A.M. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, A537
[14] Young, W.S.; Epps, T.H. *Macromolecules* **2009**, 42, 2672
[15] Gunkel, I.; Thurn-Albrecht, T. *Macromolecules* **2012**, 45, 283
[16] Wanakule, N.S.; Virgili, J.M.; Teran, A.A.; Wang, Z.G.; Balsara, N.P. *Macromolecules* **2010**, 43, 8282-8289
[17] Peng, J. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 064-702
[18] Liu, Y.; Gong, Y.; He, L.; Xie, B.; Chen, X; Han, M.; Wang, G. *Nanoscale* **2010**, 2, 2065-2068
[19] Demirel, A. L.; Degirmenci, M.; Ya, Y. *European Polymer Journal* **2004**, 40, 1371–1379
[20] Wang, Y.; Song, R.; Li, Y.; Shen, J. *Surface Science* **2003**, 530, 136-148
[21] Peng, J. ; Han, Y. ; Knoll, W. ; Kim, D.H. *Macromol. rapid. Commun.* **2007**, 28, 1422-1428
[22] Tata, J. ; Scalarone, D. ; Lazzari, M. ; Chiantore, O. *European polymer journal* **2009**, 45, 2520-2528
[23] Singh, M. ; Odusanya, O. ; Wilmes, G.M. ; Balsara, N.P. *Macromolecules* **2007**, 40, 4578-4585
[24] Young, W.S. ; Epps, T.H. *Macromolecules* **2009**, 42, 2672-2678
[25] Weimann, P.A. ; Hajduk, D.A. ; Chu, C. ; Chaffin, K.A.; Brodil, J.C.; Bates, F.S. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1999**, 37, 2053-2068
[26] Denoyel, R. ; Pellenq, R.J. *Langmuir* **2002**, 18, 2710-2716
[27] Teran, A.A., Balsara, N.P. *Macromolecules* **2011**, 44, 9267-6275
[28] Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Techniques de l'ingénieur* A 3042
[29] Beaumont, R.H. ; Clegg, B. ; Gee, G.; Herbert, T.B.M.; Marks, D.J.; Roberts, R.C.; Sims, D. *Polymer* **1966**, 7, 401-417
[30] Abetz,V. ; Goldacker, T. *Macromol. Rapid. Communications* **2000**, 21, 16-34
[31] Jankova, K.; Jannasch, P.; Hvilsted, S. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2902-2908
[32] Weimann, P.A. ; Hadjuk, D.A. ; Chu, C. ; Chaffin, K.A.; Brodil, J.C.; Bates, F.S. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1999**, 37, 2053-2068
[33] Gomez, E.D. ; Panday, A. ; Feng, E.H. ; Chen,V. ; Stone, G.M.; Minor, A.M.; Kisielowski, C.; Downing, K.H; Borodin, O.; Smith, G.D.; Balsara, N.P. *Nano Letters* **2009**, 9, 1212-1216
[34] Petrov, O. ; Furo, I. *Phys. Rev. E* **2006**, 73, 011608
[35] Huang, Y.P. ; Woo, E.M. *Polymer* **2001**, 42, 6493-6502
[36] Zhong, Z. ; Guo, Q. *Polymer* **2000**, 41, 1711-1718
[37] Calleja, F. J. B. ; Cruz, C.S. *Acta Polym.* **1996**, 47, 303-309
[38] Fox, Jr. T.G. ; Flory, P.J. *J. Appl. Phys* **1950**, 21, 581
[39] Armand, M. ; Gorecki, W. ; Andréani, R. *Second Intern. Sym. On Polymer Electrolytes* (Elsevier Applied Science) **1990**, p91
[40] Krawczak, P. *Techniques de l'ingénieur* AM 3274
[41] Wu, J. C.B.; Brown, N. *Journal of material science* 1982, 17, 1311-1319
[42] Bouchet, R. ; Lascaud, S. ; Rosso, M. *Journal of the Electrochemical Society* **2003**, 150, A1385-A1389
[43] Gabrielli, C. Rapport Technique 004/83, Solartron **1998**
[44] Thèse A. Teyssot **2005**
[45] Brug, G.J. ; Eeden, A.L.G. v.d. ; Sluyters-Rehbach,M.; Sluyters,J.H. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1984**, 176, 275-295
[46] Cole, K.S. ; Cole, R.H. *Journal of Chemical Physics* **1941**, 9, 341-351

[47] Pajkossy, T. *Journal of Electroanlytical Chemistry* **1994**, 364, 111-125
[48] Thèse J.B. Jorcin **2007**
[49] Bouchet,R. ; Phan,T.N.T. ; Beaudoin, E. ; Devaux, D. ; Davidson,P. ; Bertin, D. ; Denoyel, R. *Macromolecules* **2014**, 47, 2659-2665
[50] Clennell, M.B. *Geological Society Special Publication* **1997**, 122, 299-344
[51] Weissberg, H. L. *J*. *Appl*. *Phys*. **1963**, 34, 2636-2639
[52] Mauret, E. ; Renaud, M. *Chem*. *Eng*. *Sci*. **1997**, 52, 1807-1817
[53] Comiti, J. ; Renaud, M. *Chem*. *Eng*. *Sci*. **1989**, 44, 1539-1545
[54] Vallée, A. ; Besner, S. ; Prud'homme, J. *Electrochimica Acta* **1992**, 37, 1579-1583

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était d'apporter une contribution à la compréhension des paramètres importants (composition, concentration en sel de lithium, présence d'homopolymères) qui influencent les performances des copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS utilisés comme Electrolyte Polymères Solides pour les batteries lithium métal polymère. En effet, ces copolymères à blocs permettent de combiner au sein d'un même matériau deux propriétés qui évoluent en général en sens opposé : la tenue mécanique et la conduction ionique. Plus particulièrement, nous avons cherché à obtenir des corrélations entre la composition chimique (proportion PS/POE), la nanostructuration et les performances de nos matériaux afin d'atteindre un optimum entre une bonne conductivité ionique et une tenue mécanique suffisante pour éviter la croissance dendritique.

Afin de répondre à cet objectif, nous avons tout d'abord synthétisé une série de copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS par NMP avec un bloc central de POE de masse molaire de 35 000 $g.mol^{-1}$ et différentes masses molaires de PS. Nous avons ensuite établi une caractérisation détaillée de la composition chimique en comparant trois techniques de chromatographie liquide : SEC, LC CC et LC LCD. Nous avons montré que la LC LCD était la technique la plus adaptée car elle a permis de mettre en évidence la présence d'homoPS auto amorcé et d'homoPOE résiduel dans nos échantillons. Nous avons alors cherché à optimiser les conditions de synthèse afin d'obtenir des copolymères à blocs de haute pureté. Dans le cas de l'homoPS auto-amorcé, il semble possible de diminuer la quantité d'homoPS auto-amorcé en diluant le milieu réactionnel. Dans le cas de l'homoPOE résiduel, la purification par lavage à l'eau ne semble pas suffisante pour éliminer la totalité de l'homoPOE non réagi. Dans le cadre d'une étude modèle, l'obtention de copolymères triblocs purs pourrait être envisagée au moyen de la LC LCD préparative.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à l'étude de la morphologie des films obtenus à partir des copolymères à blocs que nous avions synthétisés au prélable. Des analyses en SAXS, AFM et TEM ont ainsi été réalisées. Ces analyses ont montré que dans le domaine étudié $f_{(POE)}$=0,35-0,65, nous obtenons des morphologies de type lamellaire. La

distance inter-domaine augmente avec l'augmentation de la taille des blocs PS. L'ajout de sel de lithium permet d'améliorer la nanostructuration à longue distance. Enfin, la purification n'a pas d'effet significatif sur la nanostructuration des matériaux synthétisés.

L'étude des propriétés thermiques a été réalisée via des analyses en DSC. Nous avons confirmé que les deux paramètres : ajout de sel de lithium et augmentation de la taille des blocs PS, permettaient de diminuer la cristallinité ainsi que la température de fusion du POE. Ces diminutions sont favorables à la conductivité ionique dans le contexte SPE. La purification, c'est-à-dire l'élimination d'homoPOE permet de diminuer la T_f du POE et la cristallinité. Enfin, nous avons mis en évidence la présence d'une zone amorphe perturbée λ de 5,5 nm. Cette zone augmente avec l'augmentation de la taille du bloc POE comme il avait été observé sur des systèmes diblocs PS-*b*-POE. En effet, cette zone était de 1,7 ± 0,2 nm pour un tribloc avec un bloc POE de 9 000 $g.mol^{-1}$.

Ensuite, des essais en traction simple nous ont conduits aux propriétés mécaniques de des copolymères à blocs synthétisés. Comme attendue, la meilleure tenue mécanique est obtenue lorsque la proportion de PS augmente. Ainsi, les échantillons avec $f_{(POE)}<0,45$ répondent au cahier des charges fixé par Blue solution pour la technologie LMP à savoir un module de Young supérieur à 30 MPa.

Enfin, des mesures d'impédance ont été réalisées sur des cellules symétriques Lithium/Electrolyte/Lithium. D'une manière générale, les échantillons ont une conductivité inférieure à celle fixée par le cahier des charges à 40°C. Cependant, l'échantillon BP043 dopé à [OE]/[Li]=15 semble être un bon compromis avec une conductivité et une tenue mécanique suffisantes.

Afin d'aller plus loin dans l'optimisation des copolymères à blocs en tant que SPE et obtenir plus d'informations, il serait intéressant de consacrer un effort sur les axes de recherche suivant :

1) Obtention de copolymères à blocs de haute « pureté ».

Pour répondre à cet objectif, il est nécessaire de continuer à optimiser les conditions de synthèse. De ce fait, les paramètres tels que la concentration en styrène, la concentration en POE, la température ou encore le temps de réaction pourront être étudiés.

2) Amélioration de la nanostructuration à longue distance.

Il paraît fondamental d'améliorer l'organisation à longue distance des copolymères à blocs synthétisés. Pour cela, un effort devra être consacré à l'étude des paramètres qui influencent l'organisation des copolymères à blocs au sein des films à savoir : le choix des solvants, la durée d'évaporation, la température de recuit, l'épaisseur des films…

3) Etude approfondie de l'interface PS/POE.

Des efforts doivent être encore fournis pour analyser précisément le comportement de l'interface PS/POE. Ainsi, il est nécessaire d'étudier d'autres concentration en sel [OE]/[Li]=10 par exemple mais également des systèmes triblocs avec un bloc POE de 20 000 $g.mol^{-1}$.

Publications

1) **"Separation of parent homoplymers from plystyrene-*b*-poly(ethylene oxide)-*b*-polystyrene triblock copolymers by means of liquid chromatography: 1. Comparison of different methods"**

Marion Rollet, Bérengère Pelletier, Anaïs Altounian, Dusan Berek, Sébastien Maria, Emmanuel Beaudoin, Didier Gigmes
Analytical Chemistry **2014,** 86, 2694−2702

2) **"Separation of parent homoplymers from poly(ethylene oxide) and polystyrene based block copolymers by liquid chromatography under limiting condition of desorption : 1. Determination of the suitable molar mass range and optimization of chromatographic conditions"**

Marion Rollet, Bérengère Pelletier, Anaïs Altounian, Dusan Berek, Sébastien Maria, Trang N.T. Phan, Didier Gigmes
J. Chromato. A **2015,** 1392, 37-47

3) **"Separation of parent homoplymers from poly(ethylene oxide) and polystyrene based block copolymers by liquid chromatography under limiting condition of desorption : 2. Studies of samples obtained from ATRP and NMP"**

Marion Rollet, Bérengère Pelletier, Dusan Berek, Sébastien Maria, Trang N.T. Phan, Didier Gigmes
ACS **2015**

Communications Orales

- Internationales

1) **ISPAC 2013 : "Detailed characterization of the composition and morphology of PS-*b*- PEO-*b*-PS of interest as solid electrolytes for lithium batteries"** *International Symposium of Polymer Analysis and Characterization (New Orleans, USA, Juin 2013)*

2) **Polymer Institute SAS : "Detailed characterization of the composition and morphology of PS-*b*- PEO-*b*-PS of interest as solid electrolytes for lithium batteries"** *(Bratislava, Slovaquie, Octobre 2013)*

- Nationales

1) **JEPO 41 : "Detailed characterization of the composition and morphology of PS-*b*- PEO-*b*-PS of interest as solid electrolytes for lithium batteries"** *Rencontre des Jeunes Polyméristes français (Aussois, France, Septembre 2013)*

2) **Rencontre des doctorants : "Separation of parent homoplymers from PS-*b*-PEO-*b*-PS triblock copolymers by means of liquid chromatography"***4èmes Rencontres Scientifiques des doctorants en chimie de Marseille (Marseille, France, Avril 2014)*

Chapitre 4 :
Partie expérimentale

Contenu

1 Synthèse 171

1.1 Matériel 171

1.2 Analyses RMN ^{1}H 171

1.3 Méthode 171

1.3.1 Estérification du POE-diOH en POE-diacrylate : 171

1.3.2 Addition radicalaire 1,2-intermoléculaire conduisant au macroamorceur POE-di MAMA-SG1 174

1.3.3 Polymérisation du styrène par NMP 175

2 Caractérisation en chromatographie liquide 177

2.1 Matériel 177

2.2 SEC 177

2.2.1 Appareillage 177

2.2.2 Méthode 178

2.3 LC CC 178

2.3.1 LC CC du PS 178

2.3.2 LC CC du POE 179

2.4 LC LCD 179

3 Caractérisation physico-chimique 180

3.1 Préparation des échantillons 180

3.2 Etude de la nanostructuration : AFM, TEM et SAXS 183

3.2.1 Mesures AFM 183

3.2.2 Mesures TEM 183

3.2.3 Mesures SAXS 183

3.3 Analyses DSC 184

3.3.1 Préparation des échantillons 184

3.3.2 Mesures DSC 184

3.4 Analyses DMA 185

3.4.1 Préparation des échantillons 185

3.4.2 Mesures DMA 185

1 Synthèse

1.1 Matériel

Le POE de masse molaire (M_n) 35 000 g.mol $^{-1}$ provient de Sigma-Aldrich (USA). Le BlocBuilder MAMA-SG1 (>99%) nous est fournit par Arkema (France). Le chlorure d'acryloyle, la triethylamine (TEA), l'éthylbenzène, le pentane, le tetrahydrofurane (THF) et le styrène proviennent de chez Sigma-Aldrich et sont utilisés directement, sans purification particulière. L'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$) et le sulfate de magnésium anhydre ($MgSO_4$) proviennent respectivement de chez WVR et Carlo Erba.

1.2 Analyses RMN ^{1}H

Pour tous nos échantillons, les analyses ont été effectuées sur le spectromètre Bruker Avance III 400 MHz Nanobay (aimant de 9,04 T) équipé d'une sonde de mesure BBFO multi-noyaux de 5 mm de diamètre, avec gradient Z et lock ^{2}H avec une fréquence d'enregistrement à 400 MHz.

Les copolymères sont solubilisés dans du chloroforme deutéré ($CDCl_3$) + 0,03 % de tétraméthylsilane (TMS) fourni par Eurisotop.

Les spectres RMN^{1}H sont enregistrés à 300° K avec un temps de pulse de 12,7 µs 30° et un temps de répétition de 2s par scan (64 scans au total).

1.3 Méthode

1.3.1 Estérification du POE-diOH en POE-diacrylate :

Le Tableau 14 présente les conditions expérimentales de l'estérification du POE par le chlorure d'acryloyle en présence de triéthylamine dans le THF à 40°C.

Tableau 14 : Résumé des quantités utilisées pour la synthèse

	Masse molaire (g/mol)	Pureté	Masse (g)	Densité	Nombre de mole (mol)	Concentration ($mol.L^{-1}$)	Equivalent molaire	Volume (mL)
POEdiOH	35000	1	25	1,247	$7,10x10^{-4}$	0,035	1	
TEA	101,19	0,99	7,3	0,726	$7,14x10^{-2}$	7,10	100	10,1
THF	72,11		267	0,89	4,16	13,86		300,00
Chlorure d'acryloyle	90,51	0,96	6,734	1,114	$7,14x10^{-2}$	11,81	100	6,05

Le POE 35 000 $g.mol^{-1}$ et le tétrahydrofurane (THF) sont placés dans un ballon tricol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant. Le système est ensuite chauffé à 40°C pour solubiliser le mélange et en même temps, désoxygéné par barbotage d'argon pendant 10 minutes.

Lorsque le POE est complètement dissout (environ 10 minutes à 40°C), la triéthylamine (TEA) est ajoutée sous barbotage d'argon. Le barbotage est maintenu encore pendant 10 minutes. Le chlorure d'acryloyle est ensuite additionné lentement à l'aide d'une seringue. Le système est laissé sous atmosphère inerte pendant 15h à 45°C.

La suspension est ensuite filtrée sur fritté de porosité 4 pour éliminer le chlorure d'ammonium et le solide est rincé avec 30 mL de THF. Le filtrat obtenu est concentré à l'évaporateur rotatif puis précipité dans de l'éther glacé (environ 0°C). Le polymère est ensuite récupéré par filtration sur fritté de porosité 3 puis séché sous pression réduite à température ambiante.

Le polymère obtenu est solubilisé dans 300 mL de dichlorométhane, puis la solution est extraite successivement 3 fois avec 50 mL d'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$), et, 3 fois avec 50 mL d'eau distillée. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre ($MgSO_4$) puis filtrée avant d'être concentrée à l'évaporateur rotatif. La solution est ensuite précipitée dans de l'éther diéthylique glacé. Le polymère est récupéré par filtration puis séché sous pression réduite à température ambiante jusqu'à masse constante. Une analyse en RMN^1H est ensuite réalisée pour vérifier le taux de couplage.

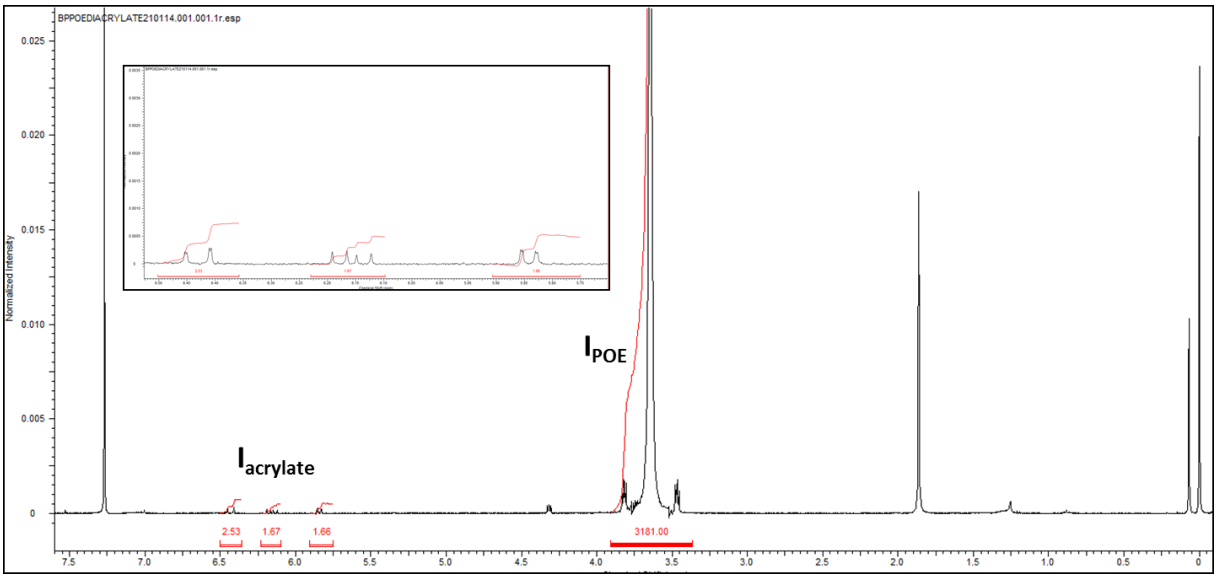


Figure 105 : Spectre RMN^{1}H d'un POE$_{35k}$-diacrylate

Le taux de couplage est calculé grâce à l'équation suivante :

$$\tau = 100 \text{ x } \frac{I_{acrylate}}{3n}$$

Avec :

$I_{acrylate}$ = somme des intégrations des signaux à 5,8 ; 6,2 et 6,4 ppm correspondant aux protons vinyliques des acrylates, lorsque l'intégration I_{POE} des pics entre 3,2 et 4,4 ppm, correspondant aux protons de la chaîne de POE, est normée en considérant le nombre moyen d'unités monomères par chaîne (X_n) (pour un POE de masse molaire 35 000 g.mol^{-1}, X_n = M_n/M_{OE}= 35 000/44= 795), or on a 4 protons par motif OE ce qui fait I_{POE} = 4x795= 3181 protons par chaîne de POE).

n = fonctionnalité du POE ici égale à 2 car il s'agit du dihydroxy. Dans ce cas, si le taux de couplage est de 100%, $I_{acrylate}$ doit être égale à 3x2=6, soit le nombre de protons acryliques par chaîne.

Les taux de couplages obtenus lors de ces synthèses sont de 96% ± 3%.

1.3.2 Addition radicalaire 1,2-intermoléculaire conduisant au macroamorceur POE-di MAMA-SG1

Tableau 15 : Résumé des quantités utilisées pour la formation de la macroalcoxyamine

	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Pureté	Masse (g)	Nombre de mole (mol)
POEdiacrylate	35 110	1	12	$3,42x10^{-4}$
MAMA-SG1	381	0,99	1,3	$3,42x10^{-3}$
Ethanol	46,068		58,8	1,28
SG1	294	0,85	0,025	$8,40x10^{-5}$

Le POEdiacrylate, le SG1 et l'éthanol sont placés dans un ballon tricol de 500 ml. Le système surmonté d'un réfrigérant est ensuite chauffé légèrement (40°C-50°C) afin de mieux fluidifier le mélange. En même temps le système est dégazé par barbotage d'argon. Une fois la solution bien homogène et après retour à température ambiante, le blocbuilder MAMA-SG1 est ajouté sous flux d'argon. Puis, on laisse réagir le mélange pendant 4h à reflux (80°C - 85°C, température du bain) sous atmosphère inerte.

La solution obtenue est diluée avec quelques mL de dichlorométhane (DCM), puis le polymère est récupéré par précipitation dans de l'éther glacé (-18°C), suivi d'une filtration sur fritté de porosité 4. Le solide est ensuite séché sous pression réduite à température ambiante jusqu'à masse constante. Le POE_{35k}-$(MAMA\text{-}SG1)_2$ est stocké au frais à 4°C. Des analyses RMN^1H et ^{31}P sont ensuite réalisées pour vérifier le taux de couplage et la disparition des fonctions acrylates. Le spectre RMN^1H est donné dans la figure suivante.

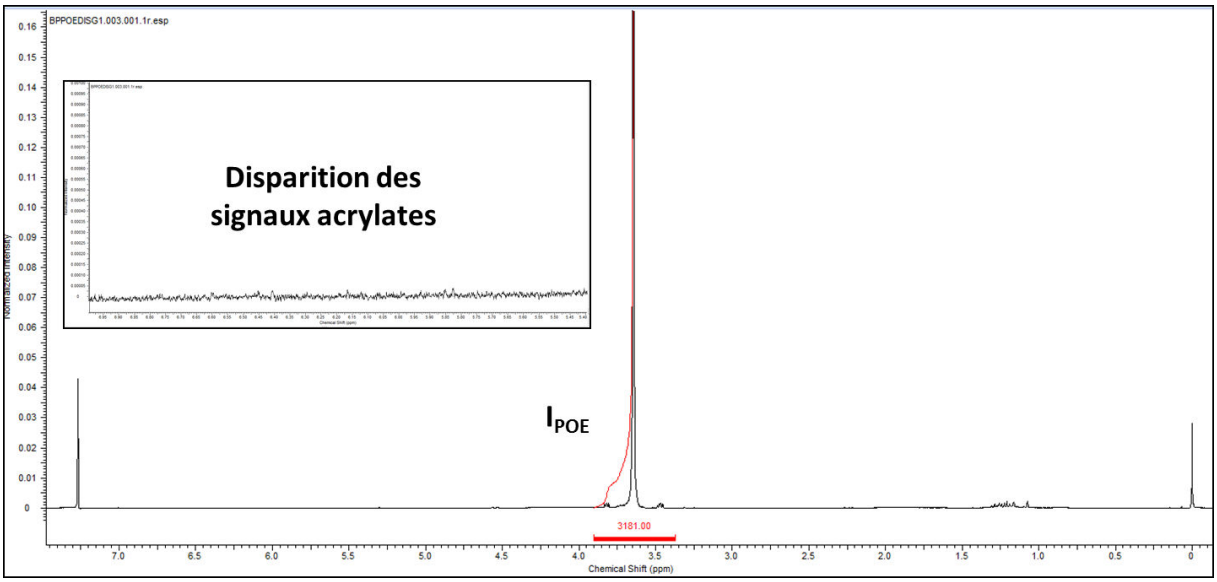


Figure 106 : Spectre RMN^{1}H d'un POE$_{35k}$ diSG1.

Le taux de couplage est calculé à partir de la relation suivante :

$$\tau = 100 \text{ x } \frac{I_{\text{acrylate i}} - I_{\text{acrylate f}}}{I_{\text{acrylate i}}}$$

Avec :

$I_{\text{acrylate i}}$ = somme des intégrations des signaux à 5,8 ; 6,2 et 6,4 correspondant aux protons acrylate en début de réaction, c'est-à-dire sur le spectre de l'étape précédente (normé en fonction de I_{POE}).

$I_{\text{acrylate f}}$ = somme des intégrations des signaux à 5,8 ; 6,2 et 6,4 correspondant aux protons acrylate en fin de réaction (spectre ci-dessus, toujours normé en fonction de I_{POE}).

Pour l'ensemble des réactions on remarque, la disparition des signaux acrylates en fin de réaction. La réaction d'addition radicalaire 1,2-intermoléculaire est donc quantitative et le taux de couplage est d'environ 100%. Ceci est confirmé par l'analyse RMN^{31}P avec la disparition du signal à 27,7 ppm correspondant à la MAMA-SG1 et avec l'apparition du signal à 25,0 ppm correspondant à l'adduit.

1.3.3 Polymérisation du styrène par NMP

Le POE$_{35k}$-macroamorceur difonctionnel, le monomère de styrène et l'éthylbenzène sont placés dans un ballon tricol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant.

Le système est dégazé sous argon pendant 20 minutes pour éliminer tout l'oxygène dissout. Le mélange est chauffé légèrement (environ 40°C) pour favoriser l'homogénéisation. Toujours sous atmosphère inerte, le milieu réactionnel est ensuite immergé dans un bain d'huile à 110°C (température mesurée à l'intérieur du ballon).

Pour réaliser les cinétiques, les échantillons sont collectés à des temps définis et analysés en RMN ^{1}H. Une partie des prélèvements est également précipitée dans le pentane pour suivre l'évolution de la composition chimique en fonction du temps de réaction.

Après un temps de réaction déterminé, la solution est refroidie à température ambiante puis précipitée dans le pentane. Le copolymère est filtré sur fritté de porosité 4 et séché sous pression réduite à température ambiante jusqu'à masse constante. Une analyse RMN^{1}H est ensuite effectuée afin de déterminer la masse molaire totale de PS dans le copolymère. Un exemple de spectre obtenu est donné dans la figure suivante :

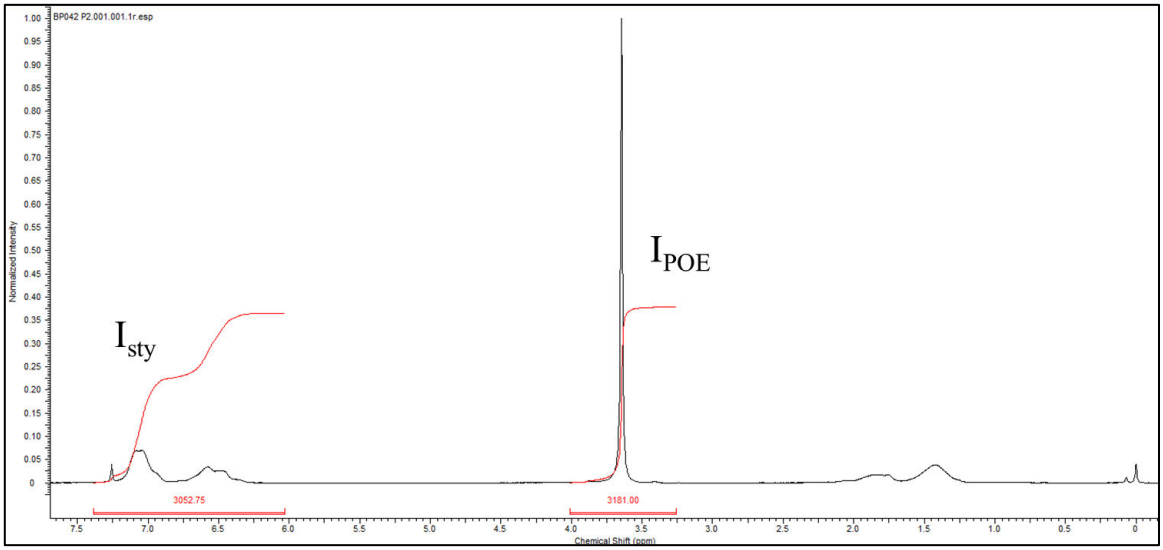


Figure 107 : Spectre RMN ^{1}H d'un copolymère tribloc PS-*b*-POE$_{35k}$-*b*-PS

I_{sty} correspond à l'intégration du signal entre 6,25 et 7,75 ppm caractéristique des protons aromatiques du styrène. I_{POE} correspond à l'intégration du signal à 5,25 ppm caractéristique des protons vinyliques du monomère OE.

En attribuant une valeur de 5 au massif aromatique des PS I_{sty}(donc valeur pour un proton PS=1), il est possible dans un premier temps de déterminer le pourcentage massique de PS dans l'échantillon :

$$\%\text{PS massique} = \frac{1 \times M_{sty}}{1 \times M_{sty} + I_{POE} \times M_{POE}} \times 100$$

Avec M_{POE} = 44 g.mol^{-1} et M_{Sty}=104,15 g.mol^{-1}

Dans un deuxième temps, connaissant le pourcentage massique de PS et celui du POE, il est possible de remonter à la masse molaire de PS avec la relation suivante :

$$M_{nPS} = \frac{\%\text{PS massique}}{\%\text{POE massique} \times M_{nPOE}}$$

Avec M_{nPOE} = 35 000 g.mol^{-1}

2 Caractérisation en chromatographie liquide

2.1 Matériel

Les standards POE avec une masse molaire de 615 à 114 000 g.mol^{-1} et les standards PS de 217 à 124 000 g.mol^{-1} proviennent respectivement de chez PSS (Allemagne) et de chez Agilent (Etats-Unis). Le 1-chlorobutane (CLB) de grade HPLC est issu de chez Sigma-Aldrich et ne requière aucune purification. Le dimethylformamide (DMF) et le tétrahydrofurane (THF) sont achetés chez Carlo Erba et ont tous les deux le grade analytique. Le DMF est filtré sur des membranes de Nylon de 0,2 µm de chez Alltech (Etats-Unis) avant utilisation. Le THF est filtré sur des membranes de PTFE de 0,2 µm de chez Alltech également. Le dibloc $POE_{2,3k}$-*b*-$PS_{3,1k}$ utilisé pour l'optimisation de la méthode LC LCD provient de chez Polymer Source.

2.2 SEC

2.2.1 Appareillage

Les analyses SEC sont effectuées sur un appareil EcoSEC provenant de chez PSS. Les conditions d'analyses SEC sont résumées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : conditions d'analyses pour la SEC

Détecteur	Réfractomètre différentiel
Eluant	THF
Débit	0,3 ml.min^{-1}
Phase stationnaire	1 Pré-colonne PL Resipore (50x4,6)mm 2 colonnes PL Resipore (250x4,6)mm
Température des colonnes	40°C
Volume d'injection	20 µl

2.2.2 Méthode

5 mg d'échantillon sont solubilisés dans 2 ml de THF contenant 0,25 % volumique de toluène (marqueur de débit). Une solution à 0,25 % massique est ainsi obtenue. Les échantillons sont ensuite injectés en SEC.

La masse molaire moyenne en nombre (M_n) ainsi que la dispersité ($Đ$) sont calculées à partir d'une courbe de calibration réalisée avec des standards PS (kit Easivial de chez Agilent, Etats-Unis).

2.3 LC CC

2.3.1 LC CC du PS

Les conditions critiques du PS ont été obtenues sur un appareil Agilent PL-GPC 120 muni d'un injecteur automatique PL-AS MT thermostaté à 40°C. Les conditions d'analyses sont résumées dans le Tableau 17 :

Tableau 17 : Résumé des conditions d'analyses LC CC du PS

Détecteur	Réfractomètre différentiel
Eluant	DMF
Débit	0,8 mL/min
Phase stationnaire	1 colonne Nucléodure Gravity Macherey-Nagel C18 110Å 3 µm (250x4,6) mm 1 colonne Nucléodure Gravity Macherey-Nagel C18 110Å 5 µm (250x4,6) mm
Température des colonnes	80°C
Volume d'injection	20 µl
Concentration des échantillons	2,5 mg/mL

2.3.2 LC CC du POE

Les analyses aux conditions critiques du POE sont réalisées sur un système chromatographique Waters 600 équipé d'une pompe et de son contrôleur Waters 600E et d'un passeur automatique Waters 717plus. Les conditions d'analyses sont les suivantes :

Tableau 18 : Résumé des conditions d'analyses LC CC du POE

Détecteur	Détecteur évaporatif à diffusion de lumière (PL-ELS 2100) Température d'évaporation : 90°C Température de nébulisation : 40°C Gaz vecteur : N_2 à 1,4 $mL.min^{-1}$
Eluant	DMF 10%/THF 90% (% volumique)
Phase stationnaire	1 colonne Nucléosil 4000 Å 7µm (250x406) mm 1 colonne Nucléosil 1000 Å 7µm (250x406) mm
Température des colonnes	30°C
Débit	0,5 $mL.min^{-1}$
Volume d'injection	20 µl
Concentration des échantillons	2,5 $mg.mL^{-1}$

2.4 LC LCD

Les analyses LC LCD sont effectuées sur un système chromatographique Waters 600 équipé d'une pompe Waters 600E et d'un passeur automatique Waters 717plus. Pour l'injection des barrières une vanne d'injection manuelle Rhéodyne (Etats-Unis) équipée d'une boucle de 1000 µl est utilisée. Le Tableau 19 résume les conditions chromatographiques :

Tableau 19 : Conditions d'analyses LC LCD

Détecteur	Détecteur évaporatif à diffusion de lumière (PL-ELS 2100) Température d'évaporation : 70°C Température de nébulisation : 40°C Gaz vecteur N_2 à 1,2 $mL.min^{-1}$
Eluant	DMF 30%/ CLB 70% (% massique)
Débit	1 $mL.min^{-1}$
Colonne	Kromasil 60 Å-10 µm (7,5x300)mm
Température de la colonne	30°C
Volume d'injection	50 µl
Concentration des échantillons	2,5 $mg.mL^{-1}$

3 Caractérisation physico-chimique

3.1 Préparation des échantillons

« Spin coating »

Pour les analyses AFM, les échantillons sont préparés par « spin coating » (enduction centrifuge). Le copolymère est dissout dans le toluène afin d'obtenir une solution à 10% en masse de polymère. Une fois la solution homogène, 200 µl sont prélevés et déposés sur le substrat (wafer de silicium) dans le spin coater (Spin 150).



Figure 108 : Spin coater Spin 150

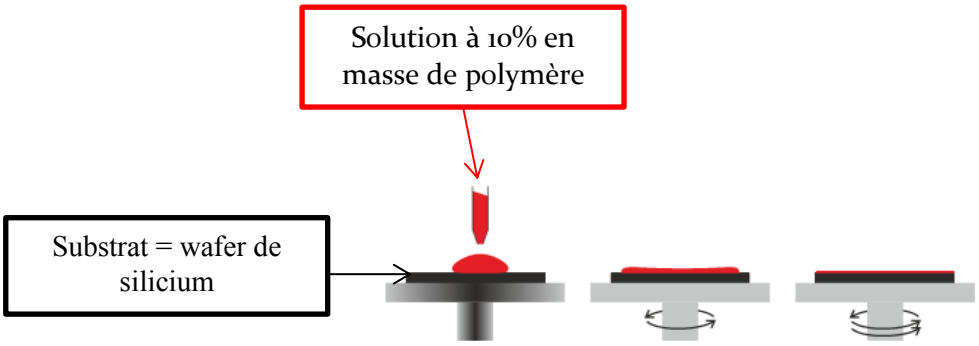


Figure 109: Principe du spin coating

La vitesse de rotation est de 2000 rpm pendant 60 secondes après une rampe d'accélération de 50 rpm.s^{-2}. Après ces 60 secondes, la vitesse ralentit jusqu'à devenir nulle. Une fois le vide coupé, le film déposé sur wafer de Silicium est récupéré. Ce film est ensuite séché à température ambiante. La figure suivante est un exemple de dépôt obtenu :

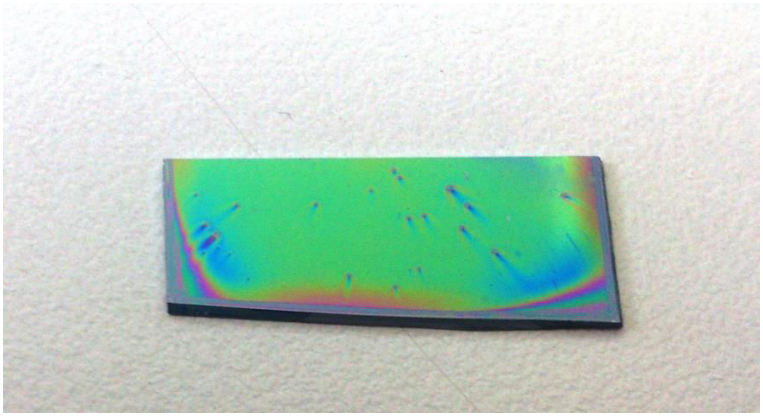


Figure 110 : Exemple de film obtenu par spin coating

L'épaisseur des films obtenus, mesurée à l'aide d'un micromètre (QuantuMike IP65 de chez Mitutoyo) est de l'ordre de 40 µm.

« Solvent-cast »

Pour la préparation des films non dopés et dopés en sel (électrolytes) c'est le procédé par « solvent-cast » (évaporation de solvant) qui a été utilisé. Ce procédé permet d'obtenir des films d'électrolytes homogènes et d'épaisseur contrôlée. Les paramètres principaux qui entrent en jeu pour mener à bien cette procédure sont la nature du solvant, celle du substrat et la vitesse d'évaporation du solvant.

Pour la préparation des électrolytes, la pesée des copolymères et du sel de lithium LiTFSI se fait en boîte à gants. En effet, le caractère très hydrophile du sel de lithium et du POE impose que cette opération soit effectuée en atmosphère inerte afin de ne pas fausser les pesées et par conséquent les résultats finaux. Différents échantillons sont ainsi préparés avec différents ratio [OE]/[Li] allant de 15 à 25. Des solutions à 10% en masse sont ensuite préparées. Le solvant utilisé est un mélange acétonitrile (ACN) 50%/ dichlorométhane (DCM) 50% (% volumique). Nous avons choisis ce mélange de solvants car le DCM est un bon solvant des deux blocs et l'ACN permet une bonne dispersion du sel dans le POE. Une fois les solutions homogènes, elles sont répandues dans des boîtes de pétri en téflon et laissées évaporer pendant la nuit à température ambiante. Le téflon a été choisi comme substrat car il possède une faible mouillabilité et permet donc de décoller facilement le film tout en permettant à la solution de rester homogène tout au long du processus d'évaporation du solvant réalisé à température ambiante. Les films sont ensuite décollés puis placés en boîte à gants pour éliminer l'eau qui a pu être captée. Les films préparés à partir des copolymères à blocs non dopés en sel de lithium ont été préparés avec la même méthode. L'épaisseur des films obtenus, mesurée à l'aide d'un micromètre, est d'environ 100 µm.

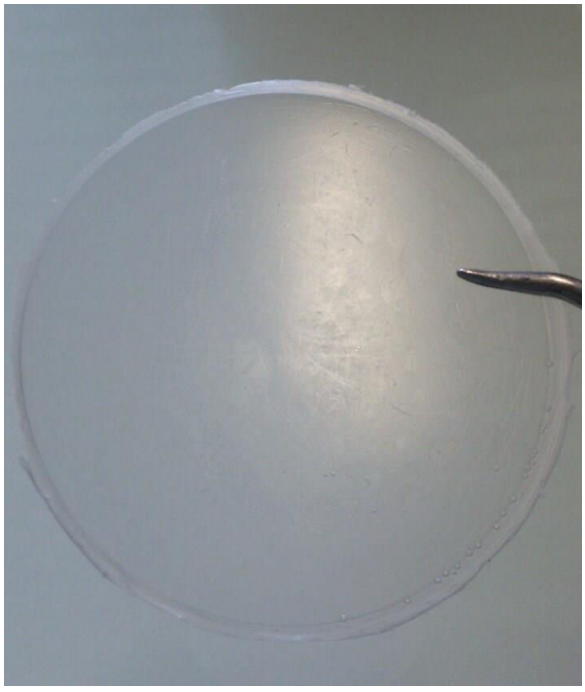


Figure 111 : Exemple de film obtenu par le procédé « solvent-cast » pour un échantillon dopé au sel de lithium.

3.2 Etude de la nanostructuration : AFM, TEM et SAXS

3.2.1 Mesures AFM

Les mesures AFM sont obtenues à température ambiante avec un appareil JEOL JSPM-5410 équipé d'une pointe PPP-NCHR de chez Nanosensors avec une fréquence de résonance d'environ 330 kHz et une force constante de 10-130 $N.m^{-1}$ (donnée par le fabriquant). La topographie ainsi que les images en phase sont obtenues en mode tapping avec une vitesse de scan de 3 Hz pour les images de 1µmx1µm et de 7 Hz pour les images de 5µmx5µm.

3.2.2 Mesures TEM

Une partie des films préparés par solvent cast a été prise dans de la résine Epofix. Des sections ont ensuite été découpées avec le couteau en diamant d'un microtome Leica Reichard Ultracut E avec cryo-attachement. La température de coupe dépend de la composition de l'échantillon. Des sections d'épaisseur d'environ 70 nm sont obtenues et sont ensuite placées sur des grilles de cuivre. Le contraste entre le domaine POE et les domaines PS est ensuite augmenté par une exposition au tétraoxyde de ruthénium (RuO_4). Le temps d'exposition aux vapeurs de RuO_4 est d'environ 5 minutes. Dans ces conditions, le RuO_4 se fixe préférentiellement dans les régions POE qui, par conséquent apparaîtront en noir.

Le microscope électronique en transmission Zeiss EM 912 a été utilisé pour examiner la morphologie des copolymères triblocs.

3.2.3 Mesures SAXS

Les analyses SAXS sont réalisées sur des morceaux de film obtenus par « solvent-cast ». Les périodes des microstructures ont été obtenues par un SAXS de laboratoire équipé d'un générateur rotatif avec une anode de cuivre (longueur d'onde = 0,154 nm) et des optiques multicouches Osmic. La distance entre l'échantillon et le détecteur est de 115 cm. Le système de détection est une caméra CCD Princeton. Le temps d'exposition varie entre 5 et

15 minutes. Les données sont ensuite traitées par un logiciel développé au laboratoire. Une courbe de l'intensité I(q) en fonction du module q peut enfin être obtenue.

3.3 Analyses DSC

3.3.1 Préparation des échantillons

Dans la boîte à gants, 10 mg d'échantillon provenant des électrolytes préparés par « solvent-cast » ou des copolymères à blocs non dopés en sel de lithium sont placés dans un creuset en aluminium. Le creuset est ensuite scellé et est sorti de la boîte à gants juste avant la mesure.

3.3.2 Mesures DSC

Les mesures ont été réalisées dans notre laboratoire avec l'appareil DSC Q20 de chez TA instruments.



Figure 112 : DSC Q20 de chez TA instrument

Le tableau suivant résume la méthode DSC suivie pour réaliser nos mesures.

Tableau 20 : Méthode DSC

Température	Rampe ou isotherme
25°C→130°C	10°C/min
130°C	3 min
130°C→10°C	10°C/min
10°C	10 min
10°C → -80°C	10°C/min
-80°C	3 min
-80°C→130°C	10°C/min
130°C	3 min
130°C→25°C	10°C/min

Tous les échantillons ont été analysés avec cette même méthode.

3.4 Analyses DMA

3.4.1 Préparation des échantillons

Des rectangles de 5 mm x 2 cm sont découpés en boîte à gants sur les films préparés par « solvent-cast ».

L'épaisseur des échantillons est mesurée avant d'effectuer l'analyse. L'échantillon est sorti de la boîte à gants juste avant d'effectuer la mesure.

3.4.2 Mesures DMA

Les analyses DMA ont été réalisées au LEPMI de Grenoble. L'appareil utilisé pour l'analyse des propriétés mécaniques de nos électrolytes est le DMA-Q800 de chez TA instruments (photographies ci-dessous).



Figure 113 : DMA-Q800

L'échantillon est positionné entre deux mors. Le mors supérieur est immobile. Le mors inférieur est mobile et permet d'exercer une contrainte à l'échantillon. Une fois l'échantillon positionné, une enceinte climatique vient se localiser sur le porte-échantillon. Un essai mécanique simple est ensuite réalisé en exerçant une contrainte en traction sous flux constant d'air sec à une température donnée.

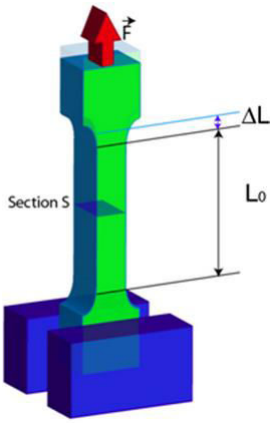


Figure 114 : Essai en traction simple

Les mesures de tractions sont réalisées en isotherme à 40°C et 60°C sous une rampe de 0,1 N/min jusqu'à une force maximale de 18 N. Tous les échantillons ont été analysés dans ces conditions.

Liste des figures

Figure 1 : Différents types de copolymères. 8
Figure 2 : Représentation des copolymères à blocs obtenus à partir de 2 et 3 blocs de natures différentes 9
Figure 3 : Diagramme de phase obtenu pour un copolymère tribloc ABA; L : Lamellaire, C : Cylindrique, S : Sphérique, G : Gyroïde. 11
Figure 4 : Morphologies adoptées en fonction de f_A : f_A=1/2 morphologie de type lamellaire, f_A>1/2 morphologie de type sphérique. 12
Figure 5 : Représentation des différentes morphologies obtenues pas les copolymères AB et ABA à l'état solide. 13
Figure 6 : Schéma des différents systèmes adoptés par les diblocs AB et les triblocs ABA 13
Figure 7 : Différents types de morphologie adoptés par les copolymères triblocs ABC en fonction des fractions volumiques. 14
Figure 8 : Représentation des micelles « inverses » et « directes » avec le bloc hydrophobe (en bleu) et le bloc hydrophile (en rouge). 15
Figure 9 : Schéma général de la polymérisation radicalaire contrôlée basée sur un mécanisme de terminaison réversible. 19
Figure 10 : Mécanisme général de l'ATRP 21
Figure 11 : Formule générale de l'agent de transfert utilisé en RAFT. Z = aryl, alkyl, NR'$_2$, OR', SR' et R = groupe partant homolytiquement de l'agent RAFT. 22
Figure 12 : Principe général du procédé RAFT 22
Figure 13 : Mécanisme général de polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes. 24
Figure 14 : Principaux modes d'élution en chromatographie liquide 32
Figure 15 : Densité d'énergie volumique en fonction de la densité d'énergie massique des différents types de batterie. 35
Figure 16 : Représentation schématique du fonctionnement d'une batterie avec une anode Li-Métallique et image MEB d'une dendrite de Lithium à la surface de l'anode. 35
Figure 17 : Principe de la technologie Lithium-ion ou « Rocking-chair ». 36
Figure 18 : Batterie LMP commercialisée par Blue Solution[154] 37
Figure 19 : bis(trifluorosulfone)imide de lithium (LiTFSI). 40
Figure 20 : Image MEB de la section de la batterie après test de cyclage[179] 41
Figure 21 : Représentation schématique du mécanisme de De Gennes. 42
Figure 22 : Conductivité ionique des complexes POE/LiTFSI ([OE/Li]=25) pour Mn= 200, 1000, 9000 et 35 000 g.mol^{-1} [179]. 43
Figure 23 : Illustration de la zone de volume "mort" à l'interface PS/POE dans un copolymère tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS dopé au sel de lithium LiTFSI[182]. 44
Figure 24 : Conductivité ionique des copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS en fonction du pourcentage massique de POE dans l'électrolyte à 40°C avec un [OE]/[Li]=25[178]. 44
Figure 25 : Module d'Young des copolymères triblocs dopés en sel de lithium [OE]/[Li]= 25 à 60°C. 45
Figure 26 : Contrainte à la rupture des copolymères triblocs dopés en sel de lithium [OE]/[Li]=25 à 60°C. 46

Figure 27 : Représentation des trois structures possibles d'un mélange entre un copolymère dibloc A-*b*-B et un homopolymère selon Hashimoto B. a) macroséparation de phase b) « dry brush » c) « wet brush »).[194] 49
Figure 28 : Effet de l'orientation des domaines dans le transport des ions pour une morphologie lamellaire. Le domaine rouge représente la phase non conductrice et le domaine bleu la phase conductrice. 50
Figure 29 : Schéma d'un électrolyte à base de copolymère à blocs mettant en évidence la discontinuité des domaines. Avec en rouge les domaines non conducteurs, en bleu les domaines conducteurs et en noir des « grains ». b) illustre une diminution de la conductivité dû à la présence de coudes. a) illustre une absence de conduction dû à l'orientation perpendiculaire des deux « grains »[203]. 51
Figure 30 : Structure chimique du copolymère tribloc anionique P(STFSILi)-*b*-POE-*b*-P(STFSILi)[210] 53
Figure 31 : Mécanisme général de la synthèse des copolymères PS-*b*-POE-*b*-PS..... 64
Figure 32 : Fonctionnalisation du POE-diOH en POE-diacrylate..... 64
Figure 33 : Formation de la macroalcoxyamine bi-fonctionnelle 65
Figure 34 : Polymérisation du styrène par NMP 65
Figure 35 : Evolution de -ln(1-X) en fonction de temps pour l'échantillon BP025. Condition de synthèse : rapport molaire Sty/POE = 1361,6 ; pourcentage d'éthylbenzène dans le milieu réactionnel = 65,1% ; température de réaction = 110°C ; temps de réaction = 7h. 66
Figure 36 : Chromatogramme SEC d'un copolymère PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k} BP011. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale. 69
Figure 37 : Représentation des séparations obtenues en LC CC : en haut selon la fonctionnalité en bout de chaîne et en bas en fonction de la taille du 2ème bloc..... 70
Figure 38 : Log(Mp) = f(volume d'élution) dans les conditions critiques du PS. 72
Figure 39 : Chromatogramme LC CC d'un standard PS 28 000 $g.mol^{-1}$ et du copolymère tribloc PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k}. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale. 73
Figure 40 : Log (Mp) en fonction de volume d'élution pour des standards POE et PS aux conditions critiques du POE avec 4% de DMF et 96% de THF. (Colonne de silice Nucléosil 300Å 4.6x250 mm à 29.7°C)[30] 75
Figure 41 : Log(Mp) en fonction du volume d'élution pour des standards POE dans les conditions critiques du POE. Conditions d'analyses décrites dans la partie expérimentale. 76
Figure 42 : Chromatogramme LC CC du POE commercial 35 000 $g.mol^{-1}$et de deux copolymères PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k} (BP011) et PS_{160k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{160k} (BP012). Conditions d'analyses décrites dans la partie expérimentale. 77
Figure 43 : Principe de la méthode LC LCD appliquée aux copolymères à blocs..... 79
Figure 44 : Log (Mp) = f(volume d'élution) pour les standards PS et POE. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale..... 81
Figure 45 : Illustration de la zone d'élution "SEC-ADA". ε correspond à l'énergie d'interaction polymère-phase stationnaire. ε_{cr} est la valeur critique. 81
Figure 46 : Chromatogramme LC LCD du copolymère tribloc PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k}, du standard PS 28 000 $g.mol^{-1}$ et du POE commercial 35 000 $g.mol^{-1}$. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale. 83
Figure 47 : Spectre RMN ^1H du témoin. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale. 84
Figure 48 : Spectres RMN ^1H des fractions PS et du copolymère PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k}. Conditions d'analyses décrites dans la partie expérimentale..... 85
Figure 49 : Spectre RMN ^1H de la fraction POE. Conditions d'analyses décrites dans la partie expérimentale. 86

Figure 50 : Log(Mp) en fonction du volume d'élution des standards PS et POE. Conditions LC LCD : éluant DMF 30%/CLB 70%, B1 DMF 5%/CLB 95%, B2 DMF 24%/CLB 76%, délai d'injection 0-3'-5'. 87
Figure 51 : Comparaison des délais d'injection en LC LCD pour un standard PS 2170 g.mol^{-1}, un standard POE 3870 g.mol^{-1} et un copolymère dibloc $PS_{2,3k}$-*b*-$POE_{3,1k}$. Eluant DMF 40%/CLB 60%, B1 100% CLB, B2 30% DMF/ 70% CLB, délai d'injection a)0-3'-5' et b)0-2'-3'10 90
Figure 52 : Chromatogramme LC LCD d'un copolymère tribloc $PS_{30,5k}$-*b*-POE_{35k}-*b*-$PS_{30,5k}$, d'un standard PS 28 000 g.mol^{-1} et d'un standard POE 35 000 g.mol^{-1}. Conditions LC LCD : éluant DMF 40%/CLB 60%, B1 CLB 100%, B2 DMF 23%/CLB 77%, temps de délai 0-2'-3'10..... 92
Figure 53 : Chromatogrammes obtenus en SEC-THF pour la cinétique de l'échantillon BP025. Conditions d'analyses décrites dans la partie expérimentale. 94
Figure 54 : Superposition des chromatogrammes LC LCD obtenus pour la cinétique de l'échantillon BP022 PS_{60k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{60k}. Conditions LC LCD : éluant DMF30/CLB70, B1 DMF5/CLB95, B2 DMF24/CLB76, temps de délai 0-3'-5'. Conditions d'analyses décrites dans la partie expérimentale. 95
Figure 55 : Superposition des chromatogrammes LC LCD (conditions optimisées) des copolymères BP011, BP022, BP023 et BP024. Conditions LC LCD : éluant DMF 40%/CLB 60%, B1 CLB 100%, B2 DMF 23%/CLB 77%, temps de délai 0-2'-3'10. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale. 96
Figure 56 : Superposition des chromatogrammes LC LCD réalisés dans les conditions optimisées (éluant DMF 40%/CLB 60%, B1 CLB 100%, B2 DMF 23%/CLB 77%, temps de délai 0-2'-3'10) pour l'échantillon BP042 purifié et non purifié. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale. 98
Figure 57 : Illustration de la température de transition ordre-désordre..... 107
Figure 58 : Morphologies adoptées par les copolymères diblocs et triblocs. 107
Figure 59 : Exemple de spectre SAXS obtenu pour un $PS_{9,2k}$-*b*-$POE_{8,7k}$ synthétisé par polymérisation anionique[3]..... 109
Figure 60 : Illustration de la périodicité du domaine pour une morphologie de type lamellaire..... 110
Figure 61 : Spectre de diffusion des rayons X pour l'échantillon BP042 purifié et non purifié [OE]/[Li]=15. Conditions d'analyse décrites dans le chapitre expérimental. 112
Figure 62 : Spectres de diffusion des rayons X des copolymères non dopés en sel de lithium..... 113
Figure 63 : Evolution de la distance inter-domaine d_0 en fonction de la fraction volumique de POE dans le copolymère à blocs. 113
Figure 64 : Spectre de diffusion des rayons X pour l'échantillon BP042. 115
Figure 65 : Principe d'une mesure AFM..... 116
Figure 66 : Image de phase 1 000x1 000 nm obtenue à partir du copolymère BP012 ($f_{(POE)}$=0,09). Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale..... 118
Figure 67 : Image de phase AFM 1 000 nmx1000 nm pour l'échantillon BP010 ($f_{(POE)}$=0,62). Conditions d'analyses décrites dans le chapitre 4. 119
Figure 68 : Image AFM 1 000 nmx1 000 nm obtenue en mode détection de phase pour le BP017 $f_{(POE)}$=0,27. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale. 119
Figure 69 : Image TEM obtenue pour l'échantillon BP017 PS_{45k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{45k} $f_{(POE)}$=0,27. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale. 121
Figure 70 : Image TEM obtenue pour l'échantillon BP017 PS_{45k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{45k} $f_{(POE)}$=0,27 purifié. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale. 122
Figure 71 : Image TEM de l'échantillon BP011 purifié PS_{23k}-*b*-POE_{35k}-*b*-PS_{23k} $f_{(POE)}$ = 0,43. 122
Figure 72 : Transitions dans une courbe DSC..... 125
Figure 73 : Thermogrammes DSC obtenus pour les échantillons BP042, BP043, BP044 et le POE 35 000 g.mol^{-1} commercial. 127

Figure 74 : Agrandissement au niveau de la température de fusion du POE 127
Figure 75 : Cristallinité en fonction du pourcentage massique de POE dans le tribloc. 129
Figure 76 : Représentation schématique de l'interface POE/PS. 130
Figure 77 : Evolution $(T_{fPOE}-T_{fPOE}^{0})/T_{fPOE}^{0}$ en fonction du ratio S_{POE}/V_{POE}. 131
Figure 78 : Evolution de la cristallinité en fonction du rapport S_{POE}/V_{POE}. 132
Figure 79 : Flux de chaleur en fonction de la température pour l'échantillon BP043 non purifié, [OE]/[Li]=25 et [OE]/[Li]=15. 134
Figure 80 : Cristallinité en fonction du pourcentage volumique de POE. 135
Figure 81 : Flux de chaleur en fonction de la température. 136
Figure 82 : Evolution de la température de transition vitreuse du POE en fonction de la fraction volumique de POE. 136
Figure 83 : Flux de chaleur en fonction de la température pour le copolymère BP042 purifié et non purifié. 138
Figure 84 : Flux de chaleur en fonction de la température sur le copolymère BP043 purifié et non purifié. 139
Figure 85 : Cristallinité en fonction de la composition massique de POE pour les copolymères purifiés et non purifiés. 140
Figure 86 : Elongation en fonction de la rupture pour l'échantillon BP043 $f_{(POE)}$=0,48, [OE]/[Li]=15 à 40°C. Conditions d'analyse décrites dans le chapitre 4. 142
Figure 87: Contrainte en fonction de l'élongation pour les échantillons BP042, BP043 et BP044 à 60°C avec [OE]/[Li]=15. Conditions d'analyse décrites dans la partie expérimentale. 144
Figure 88 : Module d'Young à 60°C en fonction de la fraction volumique de POE 144
Figure 89 : Evolution du module d'Young en fonction du pourcentage volumique de POE à 60°C pour les échantillons BP042, BP043 et BP044. 145
Figure 90 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du pourcentage volumique de POE à 60°C pour les échantillons BP042, BP043 et BP044. 146
Figure 91 : Représentation d'une cellule symétrique 147
Figure 92 : cellule symétrique dans le coffee bag 148
Figure 93 : Représentation de Nyquist de l'impédance à 90°C d'un tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS (POE 35 000 $g.mol^{-1}$ et 69% POE) dopé par du LiTFSi à [OE]/[Li]=25. 150
Figure 94 : Circuit équivalent utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance. 150
Figure 95 : Représentation de Nyquist de l'impédance à 90°C d'un tribloc PS-*b*-POE-*b*-PS (POE 35 000 $g.mol^{-1}$ et 69% POE) dopé par du LiTFSi à [OE]/[Li]=25 et représentation schématique du circuit équivalent. 151
Figure 96 : Conductivité en fonction de la température pour le copolymère BP044 avec [OE]/[Li]=15 153
Figure 97 : Conductivité en fonction de la température pour les copolymères BP042, BP043 et BP044 avec [OE]/[Li]=25 et le complexe POE_{35k}/LiTFSI [OE]/[Li]=30 154
Figure 98 : Illustration de la tortuosité dans un matériau de type lamellaire et un matériau de type sphérique. Avec en rouge la phase POE et en bleu la phase PS. 155
Figure 99 : Evolution de la tortuosité en fonction de la composition du bloc conducteur à 60°C et 80°C pour les triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS. La tortuosité théorique est représentée par les carrés noirs. 156
Figure 100 : Evolution de la tortuosité en fonction de la fraction volumique effective de POE. 157
Figure 101 : Conductivité en fonction de la température pour le copolymère BP044 avec [OE]/[Li]=15 et 25. 158
Figure 102 : Evolution de la conductivité en fonction de la fraction volumique pour [OE]/[Li]=15 et 25 à 60°C. 158

Figure 103 : Conductivité ionique et module d'Young en fonction de la fraction volumique de POE à 40°C et [OE]/[Li] = 15. 160
Figure 104 : Conductivité ionique et module d'Young en fonction de la fraction volumique de POE à 60°C et [OE]/[Li]=15. 160
Figure 105 : Spectre RMN^{1}H d'un POE_{35k}-diacrylate 173
Figure 106 : Spectre RMN^{1}H d'un POE_{35k} diSG1. 175
Figure 107 : Spectre RMN ^{1}H d'un copolymère tribloc PS-*b*-POE_{35k}-*b*-PS 176
Figure 108 : Spin coater Spin 150 180
Figure 109: Principe du spin coating 181
Figure 110 : Exemple de film obtenu par spin coating 181
Figure 111 : Exemple de film obtenu par le procédé solvent-cast pour un échantillon dopé au sel de lithium. 182
Figure 112 : DSC Q20 de chez TA instrument 184
Figure 113 : DMA-Q800 186
Figure 114 : Essai en traction simple 186

Liste des tableaux

Tableau 1: Résumé des SPE 38
Tableau 2 : Copolymères à blocs PS-*b*-POE-*b*-PS synthétisés par NMP. Les M_n du PS sont mesurées en RMN^{1}H et la dispersité en SEC-THF. 67
Tableau 3 : Résumé des limitations et solutions à envisager pour l'optimisation des conditions LC LCD. 89
Tableau 4: Copolymères triblocs utilisés pour l'étude de l'influence de la quantité d'Ethylbenzène dans le milieu réactionnel. 95
Tableau 5 : Composition et dispersité des échantillons utilisés pour l'étude de la purification. 97
Tableau 6 : Degré de ségrégation et morphologie théorique des copolymères étudiés. 108
Tableau 7 : Positions relatives des pics secondaires par rapport au pic du premier ordre pour les différentes morphologies. q* correspond au pic de premier ordre. 110
Tableau 8 : Résumé des résultats SAXS obtenus sur les copolymères dopés en sel et non dopés. 111
Tableau 9 : Echantillons utilisés pour les mesures AFM. 117
Tableau 10 : Résultats DSC obtenus sur les copolymères bruts. 128
Tableau 11 : Résultats DSC obtenus pour les échantillons BP042, BP043 et BP044 133
Tableau 12 : Copolymères à blocs utilisés pour l'étude des propriétés mécaniques 143
Tableau 13 : Résumé des analyses mécaniques 143
Tableau 14 : Résumé des quantités utilisées pour la synthèse 172
Tableau 15 : Résumé des quantités utilisées pour la formation de la macroalcoxyamine 174
Tableau 16 : conditions d'analyses pour la SEC 178
Tableau 17 : Résumé des conditions d'analyses LC CC du PS 178
Tableau 18 : Résumé des conditions d'analyses LC CC du POE 179
Tableau 19 : Conditions d'analyses LC LCD 180
Tableau 20 : Méthode DSC 185

Résumé

Aujourd'hui, la recherche sur les technologies de stockage d'énergie connaît un essor important dû au fort développement de l'électronique portable et des modes de transport écologiques. La plupart des batteries commercialisées utilisent des électrolytes liquides ou à base de liquides qui limitent leur stabilité thermique, la densité d'énergie et la sécurité. Ces limitations pourraient être considérablement diminuées par l'utilisation d'électrolytes polymères solides (SPE) et la technologie lithium métal polymère (LMP). L'objectif des SPE est de combiner au sein du même matériau une conductivité ionique élevée et une tenue mécanique suffisante pour éviter la formation de dentrites de lithium. Dans ce contexte, les copolymères triblocs PS-*b*-POE-*b*-PS, avec le POE comme bloc conducteur et le bloc PS apportant la résistance mécanique, sont d'excellents candidats. Afin d'établir des corrélations composition/morphologie/performance, le but de mes travaux de thèse est d'obtenir une caractérisation détaillée des copolymères à blocs synthétisés. Ainsi, les PS-*b*-POE-*b*-PS synthétisés (NMP) ont été analysés par chromatographie liquide aux conditions limites de désorption LC LCD. De plus, les analyses de la nano structuration (AFM, TEM et SAXS), des propriétés thermiques (DSC) et mécaniques (DMA) sont discutées. Enfin, des mesures d'impédance ont été effectuées via des cellules symétriques Lithium/ Electrolyte/ Lithium.

Mots clés

Copolymères à blocs - Polymérisation Contrôlée par les Nitroxydes - Electrolyte Polymère Solide - Batterie - Lithium Métal Polymère - PS - POE - LiTFSI - SEC - LC CC - LC LCD - AFM - TEM - SAXS - DSC - DMA - Spectroscopie d'impédance.

Abstract

The research on electrochemical storage of energy is today in a stage of fast and profound evolution owing to the strong development of portable electronics requesting power energy as well as the requirement of greener transport modes. Most commercial batteries use liquid or liquid-based electrolytes, which limits their thermal stability, energy density and safety. These limitations could be considerably offset by the use of solid polymer electrolytes (SPE) and lithium metal polymer technology (LMP). However, the main drawback of the SPE is the decrease of the ionic conductivity with increasing mechanical strength, necessary to avoid the formation of lithium dendrites during the recharge of the battery. In this context, triblock copolymers PS-*b*-PEO-*b*-PS with a PEO block as ionic conductor and PS block providing mechanical strength was a promising candidate as SPE. In order to build composition/morphology/performance relationships, the aim of my PhD is to characterize carefully the block copolymer. For that purpose, the PS-*b*-PEO-*b*-PS synthesized (NMP) were characterized using Liquid Chromatography under Limiting Conditions of Desorption (LC LCD). Furthermore, analyses of morphologies and nano-structure by Atomic Force Microscopy (AFM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Small Angle X-ray Scattering (SAXS) techniques, analyses of thermal (DSC) and mechanical (DSC) properties will be also discussed. Finally, measures of impedance were made via symmetric cells Lithium / Electrolyte / Lithium.

Key words

Block copolymer - Nitroxide Mediated Polymerization - Solid Polymer Electrolyte - Battery -Lithium Metal Polymer - PS - PEO - LiTFSI - SEC - LC CC - LC LCD - AFM - TEM - SAXS - DSC - DMA - Impedance spectroscopy.