

**Titre:** Structures et dynamiques de Poly(liquide ionique) en volume et aux interfaces

**Mots clés:** Liquide Ionique, Poly(Liquide Ionique), Diffusion de neutrons, Réflectivité de rayons X, Viscoélasticité polymère

**Résumé:** Les poly(liquide ionique)s (PLI) sont des macromolécules composées de liquides ioniques (LI). Ils possèdent donc des propriétés hybrides qui font d'eux des matériaux prometteurs, notamment pour des applications en tant qu'électrolyte solide. Ils héritent des LIs une nanostructure particulière qui repose sur la ségrégation de la phase apolaire qui mène chez les LI imidazolium à une structure globulaire ou bicontinue en éponge suivant la longueur de la chaîne carbonée. L'ajout de ces interactions locales à un polymère ouvre la voie au développement de nouvelles fonctionnalités reposant à la fois sur leur structure et leur dynamique.

La présente étude est centrée sur une série de PLI imidazolium ( $PC_nVI\text{mTFSI}$ ) de longueur de chaîne latérale  $n$  variable, et par conséquent aux interactions locales ajustables. En utilisant la diffusion de neutrons aux petits angles et celle des rayons X aux grands angles, nous avons étudié la structure en volume de la taille de la chaîne de PLI jusqu'à son diamètre. Le rayon de giration révèle une surprenante évolution non monotone et à l'échelle locale une interpénétration des longues chaînes latérales. Ces résultats suggèrent une variation de la flexibilité de la chaîne, potentiellement affectée par des répulsions électrostatiques qui varient avec  $n$ .

Malgré les nombreuses applications qui se jouent aux interfaces et le comportement inhabituel des LIs qui s'y stratifient en couches d'ions, la structure interfaciale des PLIs est peu connue.

À ce sujet, nous avons étudié la structure de films fins de PLIs dans les trois directions de l'espace en utilisant à la fois la réflectivité de rayons X et leur diffusion en incidence rasante. Pour des chaînes latérales courtes, les films sont homogènes mais une stratification apparaît pour les chaînes plus longues. La distance interlamellaire et la distance interchaîne dans le plan dépendent de l'épaisseur du film. Nous proposons ici un mécanisme moléculaire impliquant un alignement préférentiel des groupes latéraux avec l'interface.

Ces matériaux sont aussi un rare cas de polyélectrolyte en fondu, malgré leur grande densité ionique. D'autres matériaux comme les ionomères perdent leur processabilité quand leur fraction ionique augmente et pourtant, les PLI ont la totalité de leurs monomères chargés. La longueur de la chaîne latérale est un moyen de changer la polarité des interactions et nous avons, par conséquent, étudié les propriétés viscoélastiques de la même série de ( $PC_nVI\text{mTFSI}$ ). Ces résultats sont discutés en lien avec leur structure et les polymères associatifs.

Cette approche fondamentale, reposant sur une série de PLI modèle, révèle les propriétés remarquables de ces matériaux. Il reste cependant à démontrer si ces conclusions sont universelles pour fournir les outils nécessaires pour tirer le meilleur parti de la variété de structures chimiques, d'architecture polymère ou encore de conditions de température ou de confinement afin de cibler au mieux leurs applications.

**Title:** Structures and dynamics of Poly(Ionic liquid) in bulk and at interface

**Keywords:** Ionic Liquid, Poly(ionic liquid), Neutron Scattering, X-ray reflectivity, Polymer viscoelasticity

**Abstract:** Polymerized ionic liquids (PIL) are macromolecules composed of covalently linked ionic liquid (IL) monomers. As such, they present a unique combination of properties from both polymers and ILs and are promising for potential applications as solid-state electrolytes. They inherit their particular nanostructure from ILs, arising from the segregation of the alkyl moiety leading, in imidazolium-based ILs, to either a globular or a bicontinuous sponge-like structure depending on the alkyl chain length. The addition of such interactions to macromolecules provides new opportunities to design polymer materials with targeted functionalities, highly related to both structural and dynamic properties of PILs.

The present work focuses on a series of imidazolium-based PILs ( $PC_nVImTFSI$ ) with varying side-chain length  $n$ , thereby finely tuning the local interactions. Using small angle neutron scattering and wide angle X-ray scattering, the bulk structure was probed at length scales ranging from the polymer coil to the chain diameter. The former showed a surprising non-monotonic evolution with  $n$ , while at the latter scale, interdigitation was observed for long side-chains. This suggests the flexibility of the main chain varies with  $n$ , with a potential contribution of modulated electrostatic repulsions.

Although numerous applications rely on interfacial behaviours, and ILs themselves are unusual in that regard, arranging in a layered structure, very little is known about PILs at interfaces. To address this, we focused on the structure of spin-coated thin films of the same series of PILs using both specular X-ray reflectivity (XRR) and Grazing Incidence Wide Angle X-Ray Scattering (GIWAXS),

so that all directions of space were explored. While short side-chain  $PC_nVImTFSI$  form homogenous films, a lamellar structure develops in long side-chain ones. Both the interlayer spacing and the in-plane distance between neighbouring chains in the vicinity of the interface depend on the thickness of the film. We suggest a molecular picture of such confinement effect, involving a preferential orientation of pendant groups close to the interface in thinner films.

Besides deeply interesting structural considerations, these materials are also rare examples of polyelectrolytes presenting a melt state, despite their ionic nature, akin to ionomers. An increase in ionic content, however, leads to the loss of ionomers' processability. PILs, on the other hand, have an ionic fraction of 100% without losing their viscoelastic properties. Changing the length of the alkyl side chain, as it was done in our structural study, is a way to vary the polarity of interactions at fixed ion fraction. Hence, the linear viscoelasticity of the  $PC_nVImTFSI$  series with varying side-chain length  $n$  was probed. These results are discussed in connection with the structural features mentioned above and similarities with associating polymers such as ionomers.

This fundamental approach of the structure and dynamics of a model PIL series with varying side-chain length brought to light some remarkable properties of these materials. Hopefully this could ultimately be extended to other and more complex PIL chemical structures and provide better guidance to make use of the wide variety of IL ion pairs, polymeric architectures, temperature conditions or confinement design to reach precise targeting of applications.