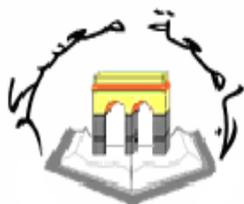


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MUSTAPHA STAMBOULI MASCARA
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Chimie



THESE

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat LMID

En chimie

Option: Matériaux et environnement.

*Synthèse et caractérisation de nanocomposites par
polymérisation de l'aminobenzyl amine et l'aniline dopées par la
maghnite échangée*

Présentée par: M^{elle}. ZEGGAI FATIMA ZOHRA

Devant le jury :

Président	M^r. M. BOUCHEKARA	Pr	U. de Mustapha Stambouli Mascara.
Examineur	M^r. R. MEGHABER	Pr	U. d'Oran-1, Ahmed Ben Bella.
Examineur	M^r. M.I. FERRAHI	Pr	U. d'Oran-1, Ahmed Ben Bella.
Examineur	M^r. S. BOUSSALEM	Pr	C. U. Ain Temouchent.
Rapporteur	M^mc. A. HACHEMAOUI	Pr	U. de Mustapha Stambouli Mascara.
Co-Rapporteur	M^r. A. YAHIAOUI	Pr	U. de Mustapha Stambouli Mascara.

Année Universitaire : 2015/2016

DEDICACES |

- A Ma très chère Maman Z.BOUKHOMS à qui je dois beaucoup, a Ma jolie Maman de pied-noir C.PASSELAC, et a Mon Cher Papa.

- A Mon très cher frère ALI, Mes grands parents en particulier Bouya Hadj.Djelloul, Mes oncles : KHALED et Azzeldine, et toutes mes tantes.

- A Mes Professeurs

- A tout mes amis (es)

- A mes collègues

- Et a tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé sous la direction du Professeur **A. YAHIAOUI** au laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux (**LCOMM**), à l'université Mustapha Stambouli de Mascara.

Madame le Professeur **A.HACHEMAOUI** est à l'origine de ce travail, je la remercie vivement pour m'avoir encadré, je la remercie pour ses compétences scientifiques, et pour m'avoir soutenu avec enthousiasme pendant toutes ces années de travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur **A. YAHIAOUI**, notre directeur de laboratoire et mon co-encadreur pour me faire bénéficier de son expérience et ses compétences scientifiques.

J'exprime mes chaleureux remerciements à Monsieur le Professeur **M. BOUCHEKARA**, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens à remercier les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail :

- Monsieur **MEGHABER. R**, Professeur - Université Ahmed Ben Bella d'Oran-1.

- Monsieur **FERRAHI. M. I**, Professeur - Université Ahmed Ben Bella d'Oran-1.

- Monsieur **BOUSALEM. S**, Professeur – Centre Universitaire d'Ain Temouchent.

Qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour être les examinateurs de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude et reconnaissance à Monsieur le Professeur **B. CARBONNIER**, Professeur - Université Paris-Est, de m'avoir accueillie dans son laboratoire, il m'a fait profiter de ces riches connaissances scientifiques.

Je remercie beaucoup tous mes collègues et amis (es), pour leur encouragement et leurs soutiens. Enfin, je voudrais exprimer à toute ma famille, ma reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection

RESUMÉ

Ce travail à deux objectifs. Le premier a pour but de synthétiser des nanocomposites par polymérisation des dérivés de l'aniline à savoir le 4-Amino benzyl amine avec l'aniline par oxydation chimique, en étudiant l'effet du dopant sur les propriétés des produits formés ainsi que l'effet des fractions molaires des monomères. Les synthèses seront effectuées en utilisant le persulfate d'ammonium comme oxydant avec différents rapports molaires des monomères sur oxydant.

Le second est consacrée à la mise au point des conditions expérimentales d'élaboration des nanocomposites (Polyaniline / Montmorillonite-Diazonium), afin d'améliorer les propriétés mécaniques, barrières ainsi que la résistance au feu de ce type de nanocomposites.

Les produits synthétisés seront analysés qualitativement par UV et FT-IR, analyse thermogravimétrique (ATG), spectroscopie de diffraction aux rayons X. Une étude des propriétés des produits résultants concerne la solubilité, et la réponse électrochimique sera mise en évidence.

Mots clés : 4-Amino benzyl amine, Argile, nanocomposites, aniline, oxydation chimique, sels de diazonium.

ABSTRACT

This work has two purposes. The first aims to synthesize nanocomposite by polymerization of aniline derivatives namely 4-amino benzyl amine with aniline by chemical oxidation, by studying the effect of different dopants on the properties of the products formed and the effect molar fractions of the monomers. The syntheses are carried out using ammonium persulfate as the oxidant with different molar ratios of oxidant to monomer.

The second is devoted to the development of the experimental conditions for the development of nanocomposites (Polyaniline/montmorillonite-diazonium) to improve mechanical properties, barrier and fire resistance of such nanocomposites.

The synthesized products will qualitatively analyzed by UV and FTIR, thermogravimetric analysis (TGA), diffraction X-ray spectroscopy A study of the properties of the resulting products respect to solubility, and the electrochemical response will be highlighted.

Keywords : 4-amino benzyl amine, montmorillonite, nanocomposites, aniline, chemical oxydation, diazonium salt.

المخلص

هذا العمل له هدفين

- 4 - amnio benzyl amine وهو مشتقات الأنيلين مع الأنيلين عن طريق الأكسدة الكيميائية، من خلال دراسة تأثير مواد إشابة مختلفة على خصائص المنتجات المشكلة وتأثير الكسور المولي للأحادية. و سوف تتم التوليفات باستخدام فوق كبريتات الأمونيوم كعامل أكسده مع نسب مولية مختلفة من أحادية .
- ويخصص الهدف الثاني لتطوير الظروف التجريبية لصنع مركبات متناهية الصغر(مبلر الأنيلين / الطين - الديازونيوم)، لتحسين الخواص الميكانيكية , الحواجز ومقاومة الحريق لهذه المركبات

المنتجات تم توليفها وتحليلها نوعيا من قبل الأشعة فوق البنفسجية و FTIR، والتحليل الحراري الوزني (TGA) ، مطيافية انكسار الأشعة السينية DRX. دراسة خصائص المنتجات الناشئة فيما يتعلق الذوبان وسيتم تسليط الضوء على استجابة الكهروكيميائية.

الكلمات المفاتيح :

المركبات متناهية الصغر, مبلر الأنيلين , الأكسدة الكيميائية, 4-Amino benzyl amine, أملاح الديازونيوم

Table des matières

Dédicace.....	I
Remerciement.....	II
Résumé.....	a
Abstract.....	b
المخلص.....	c
Liste des abréviations.....	A
Liste des figures.....	-1-
Liste des Tableaux.....	i
Introduction générale.....	page 01
-Références bibliographiques.....	page 04

- CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique

I. Introduction	page 05
II. Nanocomposites : Généralités	page 05
1. Classification des nanocomposites.....	page 06
i. Suivant la géométrie.....	page 06
ii. Suivant la matrice.....	page 07
A. Les composites à matrice métallique.....	page 07
B. Les composites à matrice céramique.....	page 08
C. Les composites à matrice organique (polymères).....	page 08
1. Les nanocomposites à renforts de nanofeuillets d'argile (polymère-argile).....	page 09
a. Les différents types de nanocomposites polymère-argile.....	page 10
b. Elaboration des nanocomposites polymère-argile.....	page 14

c. Propriétés des nanocomposites polymère-argile.....	page 18
1. Propriétés thermique et propriétés barrière.....	page 18
2. Propriétés mécaniques.....	page 20
2. Les nanocomposites à renforts de nanocharges carbonées.....	page 20
3. Les nanocomposites à renforts oxyde métallique.....	page 21
2. Les applications des nanocomposites.....	page 21
III. Les Polymères ; Généralités.....	page 22
1. Les polymères isolant.....	page 23
2. Les polymères semi-conducteurs.....	page 23
3. Les polymères conducteurs.....	page 24
3.1. Généralités sur les polymères organiques conducteurs.....	page 24
3.2. Les grandes familles des polymères organiques conducteurs...	page 24
3.3. Les Types des polymères conducteurs.....	page 25
3.3.1. Polymères conducteurs électroniques.....	page 26
A. Les Polymères conducteurs extrinsèques (PCE).....	page 26
B. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	page 26
3.3.2. Polymères conducteurs ioniques.....	page 26
3.4. La Synthèse des polymères conducteurs.....	page 27
3.4.1. Synthèse par voie chimique.....	page 27
3.4.2. Synthèse par voie électrochimique.....	page 28
3.5.1 Structure électronique avant dopage.....	page 29
3.5. La Structure électronique et la conductivité des polymères conducteurs.....	page 29
3.5.2. Méthodes de dopage.....	page 32
A. Dopage chimique.....	page 32
B. Dopage électrochimique.....	page 32
C. Dopage photochimique.....	page 33
D. Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi- conducteur.....	page 33
IV. La polyaniline (PANI).....	page 33
a. Structure chimique et propriétés électrochimiques.....	page 34

b. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline.....	page 38
1. Synthèse chimique.....	page 38
2. Synthèse électrochimique.....	page 38
c. Mécanisme de polymérisation de la PANI oxydante.....	page 39
d. Dopage.....	page 40
1. Dopage rédox.....	page 41
2. Dopage acido-basique.....	page 42
e. Applications de la PANI.....	page 42
V. Le 4-aminobenzylamine.....	page 43
VI. Les argiles.....	page 44
1. Introduction.....	page 44
2. Définition des argiles	page 44
3. Structure des argiles.....	page 45
4. Classification des argiles.....	page 47
1. Kaolinites.....	page 47
2. Les Smectites.....	page 48
3. Illite.....	page 49
5. Propriétés des argiles.....	page 50
1. Capacité de gonflement.....	page 50
2. Capacité d'échange cationique (CEC).....	page 51
3. Acidité.....	page 51
6. Modification des argiles.....	page 52
1. Activation par l'acide.....	page 52
2. L'échange de cations.....	page 53
3. Intercalation.....	page 53
VII. Conclusion.....	page 54
- Références bibliographiques.....	page 55

- **CHAPITRE II : Partie expérimentale**

I. Introduction.....	page 62
II. Les produits utilisés.....	page 62
III. Traitement de la Maghnite.....	page 64
IV. Description des expériences.....	page 65
1. Synthèse des nanocomposites par polymérisation In-Situ.....	page 65
V. Techniques de caractérisation.....	page 65
1. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX).....	page 66
a. Principe général.....	page 66
b. Appareillage d'essais.....	page 67
2. Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (FT- IR).....	page 68
a. Principe général.....	page 68
b. Régions du spectre de l'IR.....	page 70
c. Appareillage d'essais.....	page 71
3. Diffraction des rayons X (DRX).....	page 72
a. Principe.....	page 72
b. Appareils.....	page 73
4. Spectroscopie UV-Vis.....	page 75
a. Principe.....	page 75
b. Appareils.....	page 76
5. La voltampérométrie cyclique.....	page 76
a. Principe.....	page 77
b. Appareils.....	page 78
6. L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	page 79
a. Principe.....	page 79
b. Appareils.....	page 80
7. La spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	page 81
a. Principe.....	page 81
b. Appareil.....	page 82

8. La microscopie électronique en transmission (MET).....	page 82
a. Principe.....	page 83
b. Appareil.....	page 84
9. Testes de solubilité.....	page 85
VI. Conclusion.....	page 86
- Références bibliographiquess.....	page 86

- CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanocomposites par polymérisation In-situ d'aniline et d'4-aminobenzylamine dopée par Maghnite cuivrique

I. Introduction.....	page 89
II. Préparation de l'argile échangée.....	page 90
III. Caractérisation des argiles.....	page 91
a. Analyse par la fluorescence X.....	page 91
b. Analyse par Diffraction des rayons X.....	page 93
c. Analyse par L'infra-rouge à transformée de Fourier.....	page 94
IV. Synthèse des nanocomposites par Méthode in situ.....	page 96
A. L'homopolymérisation de l'aniline et d'4-aminobenzylamine dopée par la Maghnite-Cu.....	page 96
B. La copolymérisation de l'aniline et d'4-aminobenzylamine dopée par la Maghnite-Cu.....	page 99
V. Caractérisations des nanocomposites obtenus.....	page 101
1. Analyse spectroscopie IRFT.....	page 101
2. Analyse spectroscopie UV-Vis.....	page 106
3. Analyse spectroscopie DRX des nanocomposites obtenus.....	page 108

4. Réponse électrochimique des nanocomposites obtenus.....	page 109
5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	page 111
6. Les essais de solubilité.....	page 112
V. Conclusion.....	page 114
- Références bibliographiques.....	page 115
- CHAPITRE IV: Synthèse et caractérisation des nanocomposites par polymérisation In-situ d'aniline et d'4-aminobenzylamine dopée par Maghnite chromée	
I. Introduction.....	page 117
II. Préparation de l'argile échangée.....	page 117
III. Caractérisation des argiles.....	page 118
a. Analyse par la fluorescence X.....	page 118
b. Analyse par Diffraction des rayons X.....	page 120
c. Analyse par L'infra-rouge à transformée de Fourier.....	page 121
VI. Synthèse des nanocomposites par Méthode in situ.....	page 122
A. L'homopolymérisation de l'aniline et d'4-aminobenzylamine dopée par la Maghnite-Cr.....	page 122
B. La copolymérisation de l'aniline et d'4-aminobenzylamine dopée par la Maghnite-Cr.....	page 124
V. Caractérisations des nanocomposites obtenus.....	page 126
1. Analyse spectroscopie IRFT.....	page 127
2. Analyse spectroscopie UV-Vis.....	page 131
3. Analyse spectroscopie DRX des nanocomposites obtenus.....	page 132
4. Réponse électrochimique des nanocomposites obtenus.....	page 134

5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	page 135
6. La Microscopie électronique en transmission des nanocomposites	page 136
7. Les essais de solubilité.....	page 137
VII. Conclusion.....	page 138
- Références bibliographiques.....	page 139
- CHAPITRE V: Synthèse et caractérisation des nanocomposites par polymérisation In-situ d'aniline dopée par l'argile/Sels de diazonium	
I. Introduction.....	page 141
II. Préparation de la montmorillonite modifiée avec les sels de Diazonium...page	142
a. Synthèse des sels de diazonium.....	page 142
b. Modification de la montmorillonite avec les sels de Diazonium.....	page 143
c. Réduction de Nitrobenzene.....	page 144
III. Caractérisation de la montmorillonite modifiée avec les sels de Diazonium.....	page 146
1. Analyse spectroscopie IRFT.....	page 146
2. Analyse spectrométrie photoélectronique Rayon-X (XPS).....	page 148
IV. Synthèse de nanocomposite par polymérisation In-situ d'aniline dopée par la montmorillonite modifiée par les sels de diazonium.....	page 150
V. Caractérisation des nanocomposites obtenus.....	page 151
1. Analyse spectroscopie IRFT.....	page 151
2. Caractérisation par DRX.....	page 152
3. Caractérisation par UV-Vis.....	page 154
4. Réponse électrochimique du nanocomposite.....	page 155
5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	page 157
VI. Conclusion.....	page 159
- Références bibliographiques.....	page 161

- Etude comparative entre les deux différents nanocomposites obtenus dopés par Maghnite-Cu et Maghnite-Cr.....page 163
- Conclusion générale.....page 164
- Perspectives.....page 165

Liste des abréviations

PANI	La polyaniline
NCMP	Nanocomposites à matrice polymère
PLA	Poly(lactide)
1D	Une dimension
2D	Deux dimensions
3D	Trois dimensions
Ex	Exemple
PA6	Polyamide
NPA	Nanocomposites polymère-argile
PMMA	Le polyméthacrylate de méthyle
NTsC	Les nanotubes de carbone
S/m	Siemens par minute
OLED	Organic Light Emitting Diode / Diode électroluminescente organique
e-paper	Papier électronique
PCE	Les Polymères conducteurs extrinsèques
PCI	Les Polymères conducteurs intrinsèques
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital / L'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital / L'inoccupée de plus basse énergie
BV	Bande de Valence

BC	Bande de Conduction
eV	Électronvolt
PSA	Peroxydisulfate d'ammonium
PADPA	la para-aminodiphénylamine
PABA	Le poly (4-aminobenzylamine)
TOT	Tétraèdre-Octaèdre-Tétraèdre
CEC	La capacité d'échange de cations
MMT	Montmorillonite
NaCl	Chlorure de sodium
CuSO ₄	Sulfate de Cuivre
CrNO ₃	Nitrate de Chrome
HClO ₄	Acide perchlorique
FRX	La spectrométrie de fluorescence des rayons X
Mag-Na	Maghnite sodique
FT- IR	Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier
DRX	Diffraction des rayons X
UV-Vis	Spectroscopie Ultra-violet Visible
VC	La voltampérométrie cyclique
RHE	électrode d'hydrogène réversible
ATG	L'Analyse Thermogravimétrique
XPS	La spectrométrie photoélectronique X
MET	La microscopie électronique en transmission

EDX	Détection des rayons X
Mag-Cu ⁺²	Maghnite cuivrique
Mag-Cr	Maghnite Chromée
LCOMM	Laboratoire de chimie organique, macromoléculaire et des matériaux
d ₀₀₁	Distance interfoliaire
Poly(ani-co-4aba)	copolymère (aniline-co-amino benzyl amine)
N-B-N	azote-système benzoïde-azote
N=Q=N	azote-système quinoïde-azote
DMA	Sels de Diazonium
NB	Nitrobenzène
MMT	Montmorillonite
MMT-DMA	Montmorillonite-Diazonium
DMSO	Diméthylsulfoxyde
NMP	N-méthyle-2-pyrrolidinone
E _{PA1,2,3}	Les potentiels pics anodiques
E _{PC1,2,3}	Les potentiels pics cathodiques
ΔE _p	La différence entre le pic anodique et cathodique
LE	Leucoéméraldine
EM	éméraldine
PG	Pernigraniline
PANI/MMT-DMA	Polyaniline/Montmorillonite- Diazonium

Liste des figures

- CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique.

Figure 01 : Géométries de remplissage communs et leurs ratios surface respective zone-volume.	Page 07
Figure 02 : Représentation schématique d'une réaction d'échange d'ions. Reproduit de Fischer l'autorisation d'Elsevier Science Ltd, Royaume-Uni	Page 10
Figure 03 : Structures possibles de nanocomposites à matrice polymère.	Page 11
Figure 04 : les analyses DRX attendus des 3 types de structures différentes. ...	Page 11
Figure 05 : les images MET prévus des différents types de structure	Page 13
Figure 06 : Image schématique d'un matériau nanocomposite polymère-argile exfoliée avec feuillets d'argile complètement dispersée dans la matrice polymère.....	Page 13
Figure 07 : Représentation schématique de divers procédés utilisés pour préparer des nanocomposites polymères à couches de silicate. La délaminée (ou exfoliée) et morphologies intercalés sont présentés.....	Page 14
Figure 08 : Schéma de l'élaboration des nanocomposites par mélange en solution	Page 16
Figure 09 : Schéma de l'élaboration des nanocomposites par polymérisation In-Situ.....	Page 16
Figure 10 : Schéma de l'élaboration des nanocomposites par mélange à l'état fondu.....	Page 17
Figure 11 : Modèle pour le chemin de diffusion zigzag tortueux dans un nanocomposite polymère-argile exfoliée proposé lorsqu'il est utilisé comme une barrière de gaz.	Page 19
Figure 12 : Structures chimiques de différents polymères conducteurs.....	Page 25
Figure 13 : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polyacétylènes conjugués	Page 30

Figure 14 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur	Page 31
Figure 15 : Echelle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques	Page 32
Figure 16 . Une structure chimique générale de polyaniline et de ses motifs de répétition	Page 35
Figure 17 . États électrochimiques redox et la forme dopée correspondant de polyaniline	Page 36
Figure 18 . Une courbe voltamétrie cyclique typique (CV) de polyaniline dans HCl (pH 1) montrant deux séries de couples d'oxydo-réduction	Page 37
Figure 19 : Mécanismes de dopage de la polyaniline	Page 41
Figure 20 . Structure d'4-amibenzylamine	Page 43
Figure 21 : Exemple d'Argile (depuis Wikipédia).....	Page 45
Figure 22 : Structure de feuille de minéraux argileux	Page 45
Figure 23 : Unité de base structurale de phyllosilicates	Page 46
Figure 24 : la structure Trioctaédrique et dioctaédrique de pyrophyllite	Page 46
Figure 25 : la structure de kaolinite	Page 48
Figure 26 : Structure de la Montmorillonite	Page 49
Figure 27 : Structure d'Illite	Page 50

- CHAPITRE II : Partie expérimentale

Figure 01 : Diagramme d'énergie d'un atome excité par rayons X	Page 67
Figure 02 : Le spectromètre FRX Philips, PW1480.....	Page 68
Figure 03 : Le spectre électromagnétique.....	Page 69
Figure 04 : Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.....	Page 69
Figure 05 : les spectroscopies IR ; Bruker Alpha et Bruker Tensor 27.....	Page 71

Figure 06 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d	Page 73
Figure 07 : Diffractomètre de rayon X	Page 74
Figure 08 : Zoom autour du détecteur.....	Page 74
Figure 09 : les spectroscopies UV-Vis Win Aspect Plus et CARY 60.....	Page 76
Figure 10 : Allure générale d'un cyclovoltammogramme lors d'une oxydation réversible.....	Page 77
Figure 11 : Montage utilisé lors des mesures de voltampérométrie cyclique....	Page 79
Figure 12 : Appareil TG-Setaram Setsys Evolution 16.....	Page 80
Schéma 1 : Bilan énergétique pour l'XPS	Page 81
Figure 13 : Spectromètre XPS Thermo Fisher K-alpha	Page 82
Figure 14 : Principe de du microscope électronique en transmission.....	Page 84
Figure 15 : Microscope JEOL (JEM-2010).....	Page 85

- **CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanocomposites par polymérisation In-situ d'aniline et d'4-aminobenzylamine dopée par Maghnite cuivrique**

Figure 01 : Images présent au sein de Laboratoire LCOMM, Université Mustapha Stambouli, Mascara.....	Page 90
Figure 02 : Schéma de l'échange cationique de la maghnite traité (Mag-Na^+) par les ions Cu^{++}	Page 91
Figure 03 : Images de Maghnite Cuivrique, présent au sein de Laboratoire LCOMM, Université Mustapha Stambouli, Mascara.....	Page 91
Figure 04 : Les spectres DRX de la Maghnite purifiée et Maghnite cuivrique.....	Page 94
Figure 05 : Spectre IR de La maghnite cuivrique	Page 96
Figure 06 : Images de synthèse de nanocomposite (PABA/Mag-Cu), présent au sein de Laboratoire LCOMM, Université Mustapha Stambouli, Mascara....	Page 97
Figure 07 : Schéma du nanocomposite PABA/Mag-Cu.....	Page 97

Figure 08 : Images de synthèse de nanocomposite (PANI/Mag-Cu), présent au sein de Laboratoire LCOMM, Université Mustapha Stambouli, Mascara...	Page 98
Figure 09 : Schéma du nanocomposite PANI/Mag-Cu.....	Page 99
Figure 10 : Schéma du nanocomposite Poly (Ani-co-4Aba)/Mag-Cu.....	Page 100
Figure 11 : Caractérisation du nanocomposite (PANI/Mag-Cu ⁺²) par IRFT....	Page 102
Figure 12 : Caractérisation du nanocomposite (PABA/Mag-Cu ⁺²) par IRFT....	Page 103
Figure 13 : Caractérisation des maghnites et les nanocomposites obtenus par IRFT.....	Page 104
Figure 14 : Caractérisation de nanocomposite Poly (Ani-co-4-Aba)/Mag-Cu par IRFT.....	Page 105
Figure 15 : Spectroscopie UV-Vis des nanocomposites.....	Page 107
Figure 16 . Diffraction des rayons X de deux argiles (Mag-Na et Mag-Cu), et les nanocomposites (PANI/Mag-Cu, Poly (ani-co-4aba)/Mag-Cu (50/50), PABA/Mag-Cu).....	Page 108
Figure 17 : Voltamogrammes cycliques enregistrées des films polymères formés dans HClO ₄ 1,0 M sur électrode de carbone graphite.....	Page 110
Figure 18 : Analyse thermogravimétrique ATG du nanocomposite polyaniline/Mag-Cu.....	Page 111

- **CHAPITRE IV: Synthèse et caractérisation des nanocomposites par polymérisation In-situ d'aniline et d'4-aminobenzylamine dopée par maghnite chromée**

Figure 01 : Schéma de l'échange cationique de la maghnite traité (Mag-Na ⁺) par les ions Cr ⁺⁺⁺	Page 118
Figure 02 : Les spectres DRX de la Maghnite purifiée et Maghnite chromée..	Page 120
Figure 03 : Le spectre IR de La maghnite chromée.....	Page 121
Figure 04 : Schéma du nanocomposite PABA/Mag-Cr.....	Page 123
Figure 05 : Schéma du nanocomposite PANI/Mag-Cr.....	Page 124

Figure 06: Schéma du nanocomposite Poly(Ani-co-4Aba)/Mag-Cr.....	Page 125
Figure 07: Caractérisation du nanocomposite (Pani/Mag-Cr ⁺³) par IRFT.....	Page 127
Figure 08 : Caractérisation du nanocomposite (PABA/Mag-Cr ⁺³) par IRFT...	Page 128
Figure 09: Caractérisation des nanocomposite obtenus par IRFT.....	Page 129
Figure 10: Caractérisation des nanocomposite obtenus par UV-Vis.....	Page 131
Figure 11: DRX des nanocomposites obtenus.....	Page 132
Figure 12: Voltamogrammes cycliques enregistrées des films polymères formés dans HClO ₄ 1,0 M sur électrode de carbone graphite.....	Page 134
Figure 13: Analyse thermogravimétrique ATG du nanocomposite polyaniline/Mag-Cr.....	Page 135
Figure 14: Images MET de (a) PABA/Mag-Cr, et (b) Poly(Ani-co-Aba)/Mag-Cr.....	Page 136

- CHAPITRE V: Synthèse et caractérisation des nanocomposites par polymérisation In-situ d'aniline dopée par l'argile/Sels de diazonium

Figure 01: Schéma descriptif de la Synthèse des sels de Diazonium.....	Page 142
Figure 02: Photos numérique de la synthèse.....	Page 143
Figure 03: Schéma de la réaction effectué.....	Page 143
Figure 04: Photo numérique de la suspension d'argile avant et après l'addition de sel de Diazonium, ce qui entraîne précipitation.....	Page 144
Figure 05: Schéma descriptif de la Réduction du Nitrobenzene.....	Page 145
Figure 06: Photos numérique de la Réduction du Nitrobenzene.....	Page 145
Figure 07 : Caractérisation du DMA, MMT-DMA, MMT-DMA (NB réduis) par IRFT.....	Page 146
Figure 08 : Spectrométrie photoélectronique Rayon-X du MMT, MMT-DMA.....	Page 149
Figure 09 : Schéma descriptif de la synthèse du nanocomposite PANI/MMT-DMA.....	Page 151
Figure 10 : Caractérisation du nanocomposite par IRFT.....	Page 151

Figure 11 : Diffraction des rayons X de deux argiles (MMT-Na et MMT-DMA), et le Nanocomposite (PANI/MMT-DMA).....**Page 153**

Figure 12 : Caractérisation du nanocomposite par UV-Visible.....**Page 154**

Figure 13 : Voltamogrammes cycliques enregistrées des films polymères formés H₂SO₄ (0.5M) dans sur électrode de carbone graphite.....**Page 155**

Figure 14 : Analyse thermogravimétrique ATG du nanocomposite PANI/MMT-DMA, et du MMT-DMA, MMT-DMA (NB réduis).....**Page 157**

Liste des tableaux

- CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique.

Tableau 01: Applications potentielles des nanocomposites à base de polymère..
.....Page 23

- CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanocomposites par polymérisation In-situ d'aniline et d'4-amino benzyl amine dopée par Maghnite cuivrique

Tableau 01 : Composition chimique des maghnites.....Page 92

Tableau 02 : Les rendements obtenus des nanocomposites.....Page 101

Tableau 03 : Principales bandes d'absorption du spectre IRFT de la maghnite (Mag-Na, Mag-Cu) et les nanocomposites.....Page 106

Tableau 04 : Pic maximal, et la distance interfoliaire- $d_{(001)}$ des nanocomposites intercalés dans la maghnite cuivrique et de la maghnite (Na, Cu).....Page 109

Tableau 05 : solubilité de solution de nanocomposites obtenus préparés dans différents solvants à température ambiante.....Page 113

- CHAPITRE IV: Synthèse et caractérisation des nanocomposites par polymérisation In-situ d'aniline et d'4-amino benzyl amine dopée par Maghnite chromée

Tableau 01 : Composition chimique des Maghnites.....Page 119

Tableau 02 : Les rendements obtenus de nanocomposites.....Page 126

Tableau 03 : principales bandes d'absorption du PANI/Mag-Cr.....Page 128

Tableau 04 : Principales bandes d'absorption du spectre IRFT de la Maghnite (Mag-Na, Mag-Cu) et les nanocomposites.....**Page 130**

Tableau 05 : Pic maximal, et la distance interfoliaire- $d_{(001)}$ des nanocomposites intercalés dans la Maghnite chromée.....**Page 133**

Tableau 06 : solubilité de solution de PANI et PABA préparés dans différents solvants à température ambiante.....**Page 137**

- **CHAPITRE V: Synthèse et caractérisation des nanocomposites par polymérisation In-situ d'aniline dopée par l'argile/Sels de diazonium**

Tableau 01 : Principales bandes d'absorption du spectre IRFT de la DMA, MMT-DMA, et MMT-DMA (NB réduis).....**Page 147**

Tableau 02 : Pourcentage de la surface atomique du MMT, et MMT-DMA déterminés par XPS.....**Page 149**

Introduction Générale

Il est parfois considéré à tort que l'argile n'est pas un matériau de haute performance ni digne de l'attention des chercheurs. Pourtant, il ya eu un intérêt vaste dans les nanocomposites polymère-argile récemment. Les molécules de polymère peuvent intercaler dans les galeries de silicates stratifiés, poussant les couches à part et la création d'un nanocomposite [1,2], dans lequel la phase dispersée est de silicate constitués de particules qui ont au moins l'une des dimensions au niveau du nanomètre. L'une des composantes est la matrice, dans laquelle les particules du second matériau sont dispersées. Les particules minérales les plus utilisées dans ces nanocomposites sont des argiles smectites (montmorillonite, saponite et hectorite) [3, 4, 5].

De tels nanocomposites présentent des propriétés physiques, chimiques, mécaniques, magnétiques et optiques [1,6]. Leurs applications potentielles dans une grande variété de domaines tels que le stockage de l'information, de l'électronique, les capteurs, les composants structurels, et la catalyse etc. [1, 3].

Que ce soit composites polymères conducteurs ou conventionnels, L'utilisation répandue des polymères est due à leur facilité de mise en œuvre, à leurs propriétés mécaniques variées, ainsi qu'à leur légèreté et leur malléabilité. De plus, ils sont souvent moins coûteux que les matériaux traditionnels tels que les métaux et les céramiques [7].

Les polymères conducteurs ou conjugués commencent à prendre une première place non négligeable, dans le domaine des technologies de l'information et de la communication.

L'attribution du prix Nobel de Chimie en 2000 à, A. J. Heeger, A. G. Mac Diarmid et H Shirakawa [7,8], plus de vingt ans après leur découverte révolutionnaire (**Un plastique peut devenir conducteur d'électricité, 1977**), consacre, d'une certaine manière, l'arrivée à maturité de ce domaine de recherche.

Les polymères conducteurs continuent d'être l'objet de recherches actives dans divers domaines tels que l'électronique [9], le stockage d'énergie [10], la catalyse [11], la détection chimique, les cellules photochimique, les piles rechargeables, les membranes de séparation, les capteurs, et les revêtements anticorrosion [12].

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés [13] en raison de sa nature, son excellente polyvalence y compris sa grande stabilité, ses propriétés électronique et optiques [14], sa facilité de préparation en grande quantité et un coût relativement faible [15]. Cependant, la PANI à surmonter pour des applications réussies dans différents champs. Par conséquent, la préparation de composites polymères conducteurs a fait l'objet d'un intérêt considérable récemment.

La recherche menée dans le cadre de cette thèse s'inscrit dans une thématique scientifique visant l'élaboration des nanocomposites à matrices polymères (NCMP) par polymérisation In-situ de l'aniline et d'4-aminobenzylamine dopée par la Maghnite modifié.

L'idée de départ, dans une première étape, était de modifier la structure de la Maghnite en intercalant différents cations dans le volume interlamellaire, alors trois dopants argileux ont été préparées: la Maghnite cuivrique, la Maghnite chromée, et la Montmorillonite échangée aux cations des sels de diazonium. Nous avons choisis ces trois cations afin de suivre les différents facteurs qui peuvent influencés le gonflement de l'argile (ex : le caractère acido-basique, le caractère hydrophile ou organophile la taille du cation inséré) et la structure du nanocomposite polymère/argile formée.

Nous avons choisi aussi d'utiliser le 4-aminobenzylamine en tant que dérivé de l'aniline pour voir les propriétés électroniques et la solubilité des copolymères ainsi que l'évolution structurel des nanocomposites. L'étude des nanocomposites est suivie

par spectroscopie IR ; UV-Visible; DRX; La fluorescence X ; Voltammogrammes cycliques.

Le présent manuscrit comporte les chapitres suivants :

- Le premier chapitre de cette thèse est une synthèse bibliographique axée sur les nanocomposites, les polymères conducteurs, et les matériaux argileux.
- Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale, à savoir la synthèse des différents nanocomposites étudiés, et les techniques d'analyses utilisées.
- Au cours du troisième, et quatrième chapitre, nous présenterons successivement la synthèse et la caractérisation des nanocomposites par la polymérisation In-situ de l'aniline et de l'4-aminobenzylamine dopée par la Maghnite cuivrique et chromée.
- Le dernier chapitre est dédié à la synthèse d'un nanocomposite par la polymérisation In-situ de l'aniline dopée par la montmorillonite modifié par les sels de diazonium. Ainsi l'influence du diazonium sur la Montmorillonite.

Enfin, la conclusion générale ainsi que des recommandations, et des perspectives, pour des thèmes de futures recherches pouvant éventuellement, donné suite aux travaux engagés dans cette thèse.

REFERENCES

- [1] T.J. Pinnavaia, G.W. Beall (Eds.), Polymer–Clay Nanocomposites, John Wiley & Sons Ltd, New York (2000)
- [2] WR Schmidt, HE Eaton Jr - US Patent 6,341,747, (2002)
- [3] M Alexandre, P Dubois - Materials Science and Engineering: R: Reports, (2000)
- [4] ACC Esteves, A Barros-Timmons, T Trindade - Química Nova, (2004)
- [5] P Anadão - Polymer Nanocomposite Foams, (2013) - books.google.com
- [6] RA Vaia, H Ishii, EP Giannelis - Chemistry of Materials, (1993)
- [7] A. J. Heeger, Reviews of Modern Physics, 73, 681, (2001).
- [8] Nobel Lectures Review of Modern Physics, 73, 681-718, (2001).
- [9] S Ihnatsenka, et al. / Physical Review B 92, 035201, (2015).
- [10] N. Casado et al. / Progress in Polymer Science 52, 107–135, (2016)
- [11] L. Yang et al./ Journal of Materials Chemistry A, 3(1), 83-86, (2015).
- [12] T.J. Pan et al. / Journal of Power Sources 302, 180-188, (2016)
- [13] M. Bagherzadeh, & Ghasemi, M. Journal of Petroleum Science and Technology, 5(2), 1-11, (2015).
- [14] X. Gao, et al./ Chemical Engineering Journal 283, 682-691, (2016).
- [15] Z. Luo et al. / Materials Chemistry and Physics 139, 572-579, (2013).

I. Introduction :

Au cours des dernières années les polymères/silicates nanocomposites ont suscité un grand intérêt, tant en l'industrie et dans les milieux universitaires, car ils présentent souvent amélioration remarquable de propriétés des matériaux lorsque par rapport à un polymère vierge ou micro conventionnel et macro-composites [1].

II. Nanocomposites : Généralités

Combinant des matériaux avec des propriétés différentes pour former nouveau composite matériau est largement utilisé dans de nombreux domaines. Les matériaux nanostructures; en particulier avec des renforts de taille nanométrique sont connus pour être plus efficace en raison de leurs ratios zone de volume / haute surface [2]. L'utilisation du préfixe «nano» à la désignation de certain matériau (composite) signifie qu'ils ont au moins une dimension dans la plage du nanomètre, qui est inférieure à 100 nm [3].

Les nanocomposite ont été considérés comme des matériaux très prometteurs pour diverses applications technologiques. Ces matériaux sont particulièrement importants en raison de leur rôle de pont entre le monde de polymères conducteurs, biopolymères et de nanoparticules.

Il existe de nombreux exemples qui décrivent la préparation et les propriétés de ces nanocomposites qui sont en fait des matériaux hybrides dans lesquels les substances organiques, à savoir polystyrène [4], poly(lactide) (PLA) [5]etc., et des oxydes et des sels inorganiques de différents métaux à savoir CuO [6], SiO₂ [7], ZrO₂ [8], etc.

II.1. Classification des nanocomposites :

II.1.i. Suivant la géométrie :

En général, divers nanocomposites existent en différentes tailles et formes et peuvent être classés principalement en trois catégories selon la géométrie de charge (renfort) utilisée [9] :

a- nanocharges lamellaires / nanoargile (**1D**) sont des matériaux en couches généralement avec une épaisseur de l'ordre de 1 nm, mais avec un rapport d'aspect suivant leurs deux dimensions restantes d'au moins 25. Les charges 1D les plus populaires sont des silicates lamellaires, des argiles smectiques, hydroxydes doubles couches ainsi que des feuilles de graphène.

b- nanofibres ou des whiskers (**2D**) ont un diamètre inférieur à 100 nm et caractérisé par un rapport d'aspect d'au moins 100. Les nanotubes de carbone, des substrats nanocellulose, et ainsi de suite toutes entrent dans cette catégorie.

c- Les nanoparticules (**3D**) présentent des dimensions inférieures à 100 nm. Les nano 3D les plus connus sont des particules de silice, et d'oxydes métalliques.

Nous devons mentionner que ces nanocharges peuvent être classées dans leur origine (naturelle, semi-synthétique ou synthétique) en fonction de leur voie de synthèse. Grâce à leurs dimensions nanométriques, nano possèdent une grande surface pour un volume donné (**figure 01**).

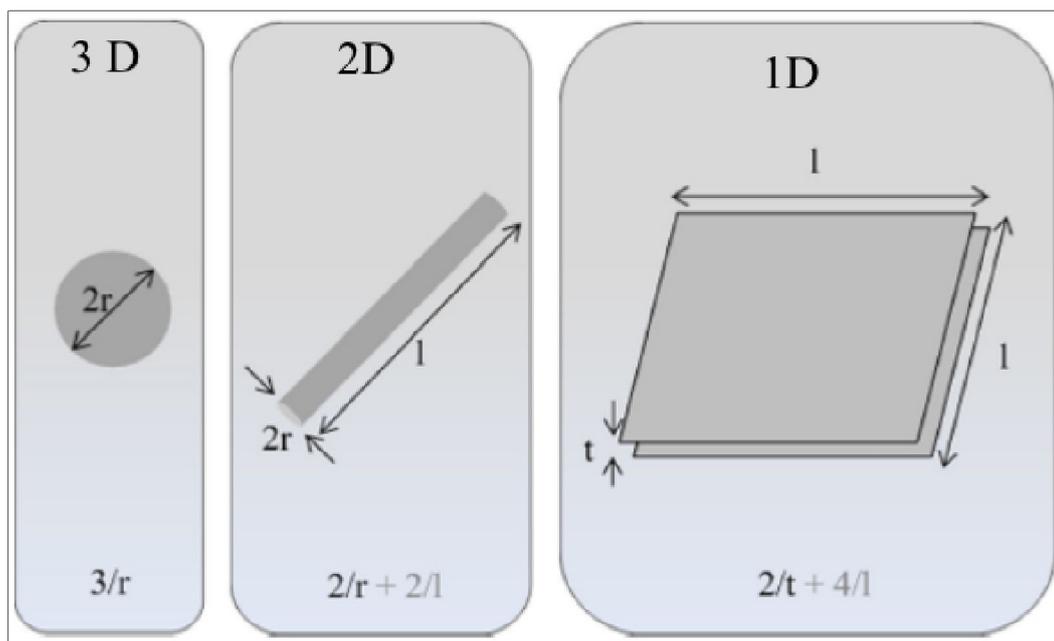


Figure 01 : Géométries de remplissage communs et leurs ratios surface respective zone-volume. l est la longueur, t l'épaisseur et r le rayon.

II.1.ii. Suivant la matrice :

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300°C, alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique [10].

A. Les composites à matrice métallique :

Ont été développés à partir des années 1960-1965 en deux vagues successives. Des efforts importants de recherche ont été dans les années 60 autour d'une fibre monofilamentaire de bore.

Ce composite métal-métal était pénalisé par le coût très élevé de la fibre. À cette date, les applications envisagées étaient exclusivement orientées vers l'aéronautique et

l'espace. Dans les années 80, la disponibilité de nombreuses nouvelles fibres céramiques devait relancer les recherches dans ce domaine avec des perspectives de développement industriel plus encourageantes. Des exemples d'applications industrielles ont été développés dans l'automobile, à l'initiative de l'industrie japonaise [11].

B. Les composites à matrice céramique :

Ont été développés pour des utilisations en conditions extrêmes : haute température, milieu oxydant, sous contrainte mécanique, voire sous irradiation. Bien que composés de céramiques, ces matériaux sont "défragilisés" afin d'éviter leur rupture catastrophique, ce qui a permis de les utiliser dans l'aéronautique et le spatial. Ils sont actuellement étudiés pour de futures utilisations dans l'industrie nucléaire [12].

C. Les composites à matrice organique (polymères):

Ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. On peut classer les nanocomposites à matrice polymère en trois sous-familles selon leur découverte et intérêts scientifiques :

- 1- Les nanocomposites à renforts de nanofeuillets d'argile [13,14],
- 2- Les nanocomposites à renforts de nanocharges carbonées [15],
- 3- Les nanocomposites à d'autres types de renforts (ex : cellulose nanowhiskers [16] et les oxydes de métal [17]).

C.1. Les nanocomposites à renforts de nanofeuillets d'argile (polymère-argile) :

L'incorporation des phyllosilicates dans les polymères a été signalée il ya plus de quarante ans (1974) [18], mais la grave exploitation de cette technologie a commencé au début des années 1990.

Deux travaux pionniers comprenaient les jalons pour le regain d'intérêt: (a) la synthèse de polyamide-6 nanocomposite, présentant nettement améliorée propriétés thermiques et mécaniques, menée par le groupe de recherche Toyota via polymérisation in situ du monomère inséré, [19] et (b) la découverte par Vaia et al. [20] que le mélange des silicates lamellaires avec des polymères à l'état fondu offre une approche souple et respectueuse de l'environnement pour la synthèse de nanocomposites.

La résistance au feu possible de nanocomposites polymères a d'abord été présenté par Unitika Ltd., Japon, en 1976, mais il était l'enquête détaillée sur les propriétés ignifuges de nanocomposites PA6 / argile rapportés par Gilman et al. [21], en 1997, qui a motivé d'autres études dans ce domaine [22].

Beaucoup d'intérêt général, nanocomposite polymère-argile ont attiré à la fois industrielle et des communautés universitaires. De nombreux chercheurs ont largement étudié leur performance à la fois expérimentale et théorique approches [23,24] (p. ex ; l'échange d'ions inorganique (sodium) contre onium organique plus volumineux cations.

Cette réaction d'échange d'ions a deux conséquences: d'une part, l'écart entre les feuilles simples est élargie, permettant chaînes de polymères à se déplacer dans entre eux et d'autre part, les propriétés de surface de chaque feuille individuelle sont modifiées d'être hydrophile à hydrophobe, **figure 02** [25,26].

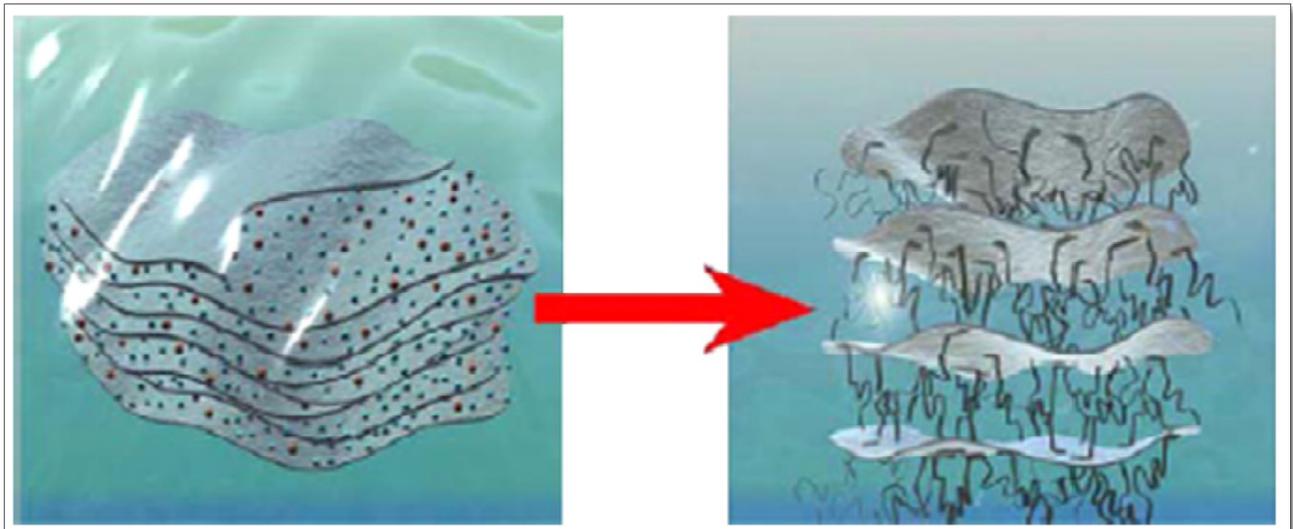


Figure 02 : Représentation schématique d'une réaction d'échange d'ions. [26]

C.1.a. Les différents types de nanocomposites polymère-argile :

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de l'argile utilisée (organiquement modifiée ou non) ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes.

Elles sont illustrés de manière schématique dans la **Fig. 3** et leurs caractérisation par DRX **Fig. 4** et par MET **Fig.5** [27].

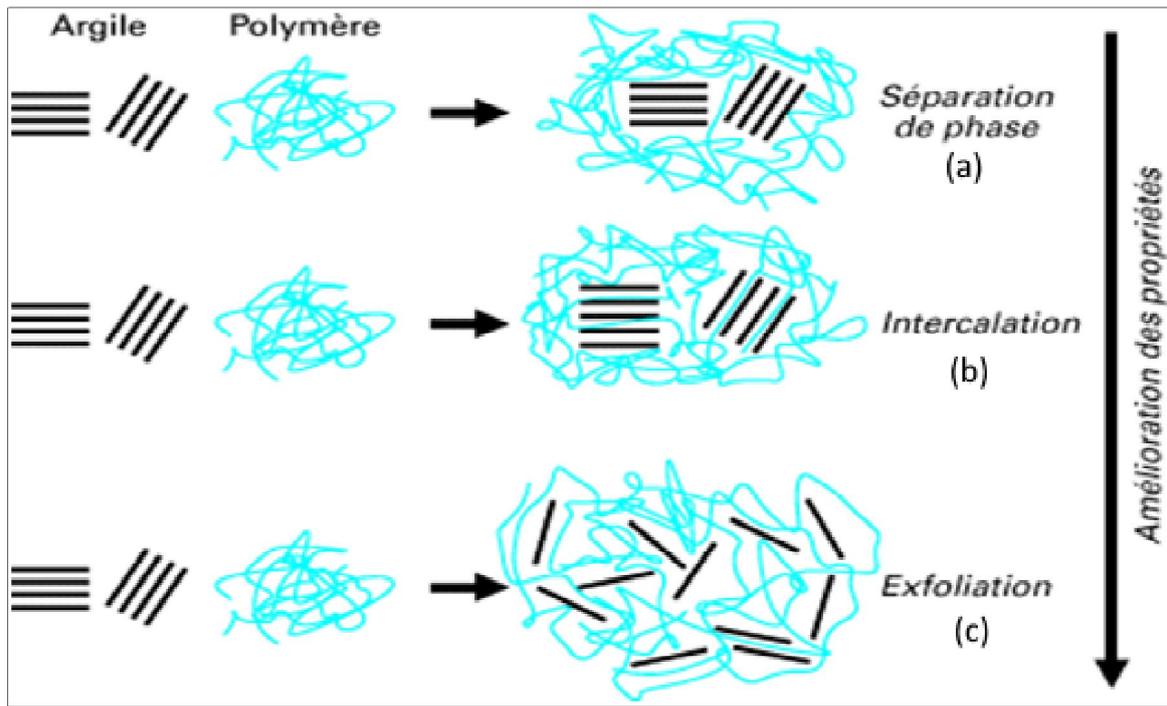


Figure 03 : Structures possibles de nanocomposites à matrice polymère.

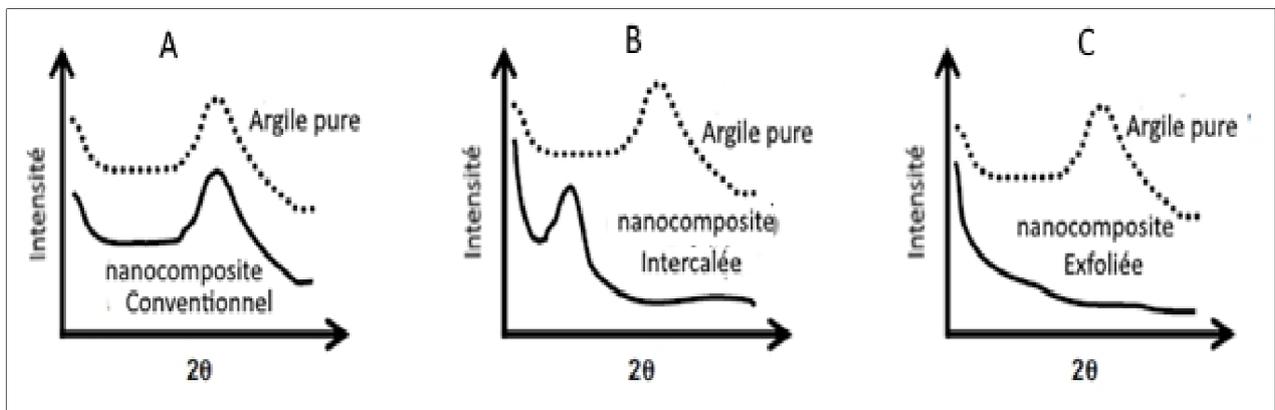


Figure 04 : les analyses DRX attendus des trois types de structures différentes [27].

- Un premier type correspond à la structure d'un polymère chargé conventionnel dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats (**figure 3.a**) et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets d'argile. Ainsi, on prévoit que le grand angle de balayage des rayons X du composite polymère à examiner essentiellement le même que celui obtenu pour la poudre d'argile; il n'y a pas de décalage des rayons X de distance-d (**figure 4.A**).

- La deuxième structure typique des nanocomposites est la structure dite intercalée (**figure 3.b, figure 2**). Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes [28].

Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile. Souvent, les analyses aux rayons X de nanocomposites polymères présentent un pic rappelle le pic de organoargile mais décalés au 2Θ plus faible ou plus grand de distance-d. Le passage du pic indique que la galerie a élargi, et il est généralement supposé que les chaînes de polymère sont entrées ou ont été intercalés dans la galerie (**figure 4.B**).

- Enfin, lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée ou délaminiée (**figure 3.c, figure 6**). L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère ; le quasi totalité de la surface d'interfaces est concerné [25].

Pour organoargile complètement exfoliée, aucun pic large angle des rayons X n'est attendu pour le nanocomposite puisqu'il n'y a pas un espacement régulier des plaquettes et les distances entre les plaquettes seraient, en tout cas, être plus grandes que ce grand angle diffusion des rayons X peut détecter (**figure 4.C**).

D'autre part, MET permet une compréhension qualitative de la structure interne, répartition spatiale des différentes phases, et une vue de la structure de défaut grâce à la visualisation directe (**figure 5**).

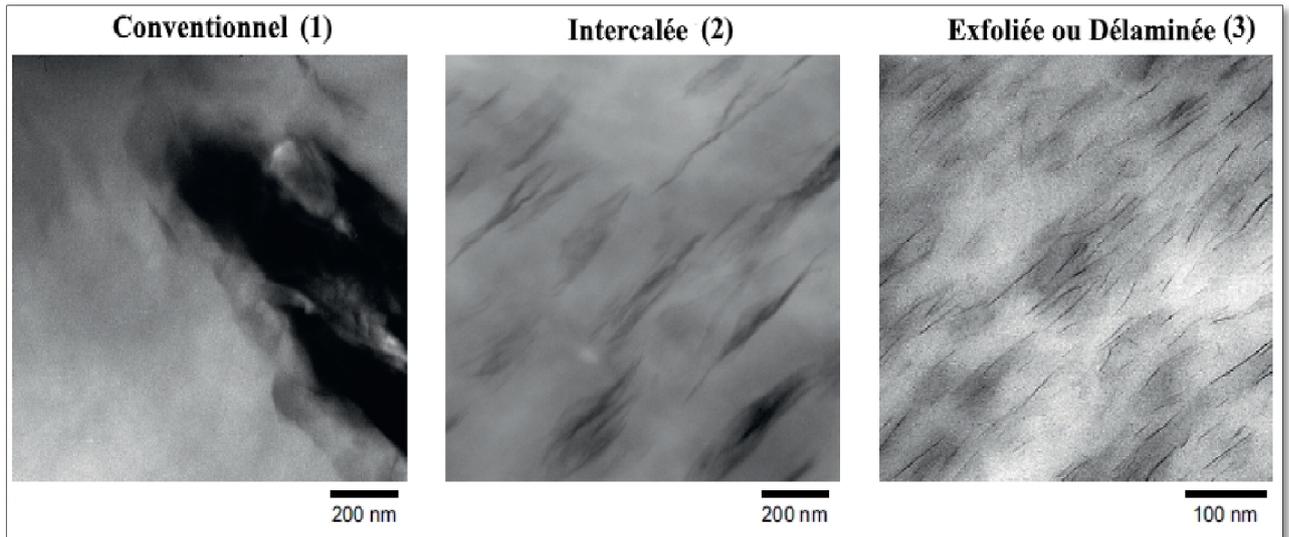


Figure 05 : les images MET prévus des différents types de structure [27].

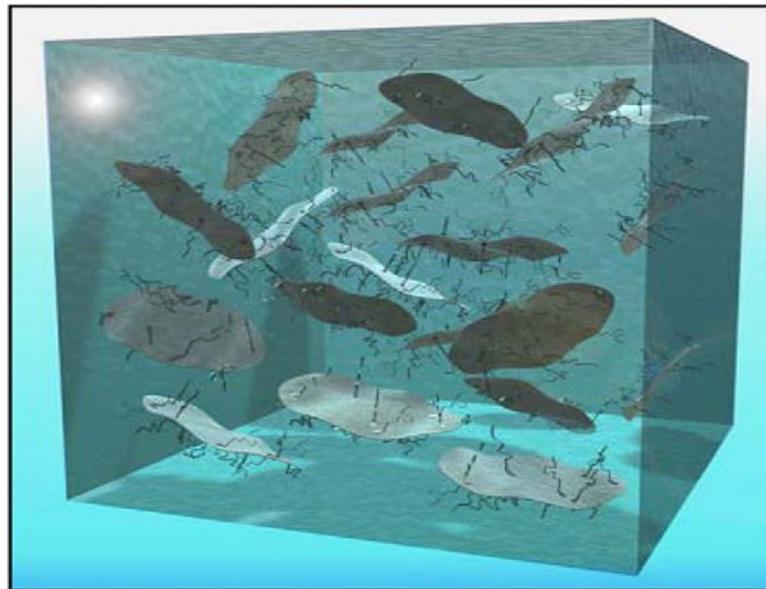


Figure 06 : Image schématique d'un matériau nanocomposite polymère-argile exfoliée avec feuillets d'argile complètement dispersées dans la matrice polymère [26].

C.1.b. Elaboration des nanocomposites polymère-argile :

Les techniques les plus communément utilisées pour la synthèse du polymère nanocomposites [25, 29-31] (Figure 07).

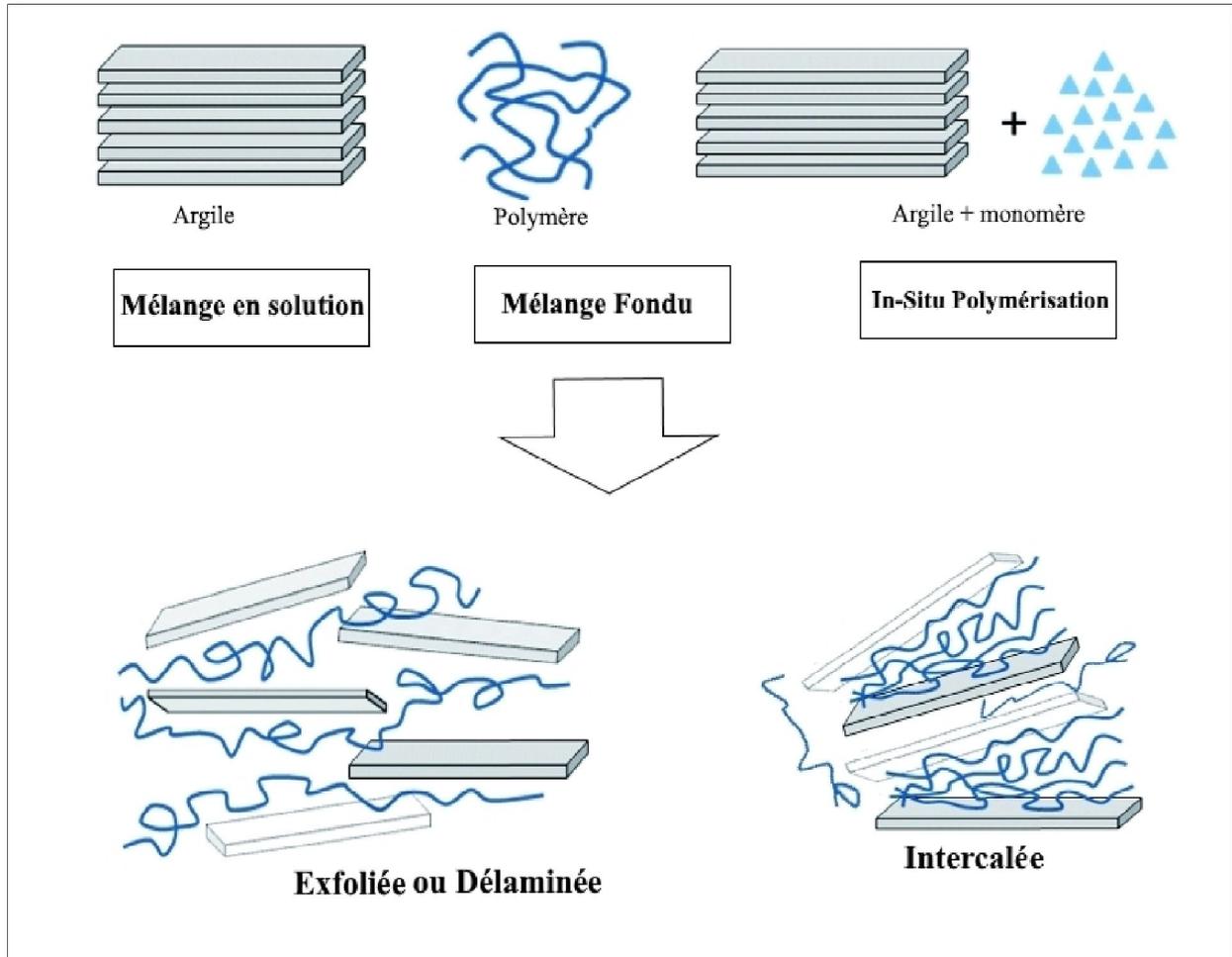


Figure 07 : Représentation schématique de divers procédés (le mélange en solution, mélange à l'état fondu, et la polymérisation in situ) utilisés pour préparer des nanocomposites polymères à couches de silicate. La délaminée (ou exfoliée) et morphologies intercalés sont présentés.

- La fabrication de nanocomposites utilisant des argiles se fait en deux étapes :

1. Modification des lamelles d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères : Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles

avec la plupart des polymères. L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité de l'argile par échange de cations dans l'espace entre les deux couches de silice : en insérant un cation de taille plus importante, la distance entre les deux couches de silice augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile.

Les facteurs influençant la délamination de l'argile incluent la capacité d'échange de cation de l'argile, la nature chimique de l'inter-couche cationique, la polarité du milieu réactif. Cette étape de prétraitement augmente ainsi le coût de fabrication du composite.

2. Intercalation de l'argile modifiée avec le polymère : le polymère peut être incorporé dans l'inter-couche soit sous forme de polymère ou de monomères qui polymériseront in-situ pour aboutir au nanocomposite final. Trois stratégies peuvent être utilisées :

- Intercalation de polymère à partir de solution (**figure 08**) ; Ceci est basé sur un système de solvant à où le polymère est soluble et les couches de silicate sont gonflables. le stratifié silicate est tout d'abord gonflé dans un solvant, tel que le chloroforme, ou le toluène.

Lorsque le polymère et des solutions de silicate en couches sont mélangés, la chaînes de polymères intercalent et déplacent le solvant à l'intérieur de la couche intermédiaire du silicate. Sur solvant l'enlèvement, la structure reste intercalé, résultant dans nanocomposite polymère-argile.

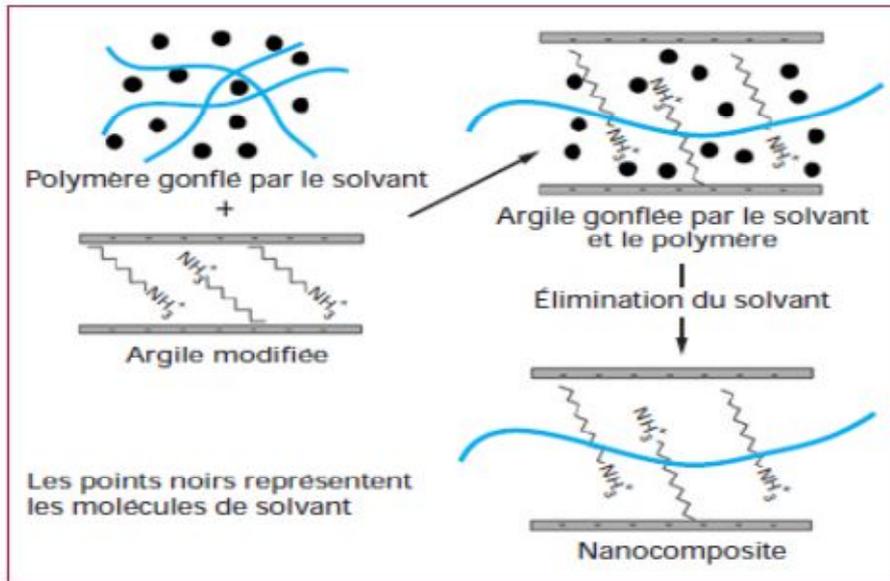


Figure 08 : Schéma de l'élaboration des nanocomposites par mélange en solution [29].

- Polymérisation in situ intercalaire (**figure 09**) ; Le principe est d'effectuer la polymérisation directement entre les feuillets d'argile. L'argile est tout d'abord gonflée par le monomère, puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries formées par les feuillets d'argile, indifféremment par chauffage, irradiation ou encore par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile par réaction d'échange cationique avant le gonflement de l'argile par le monomère [29].

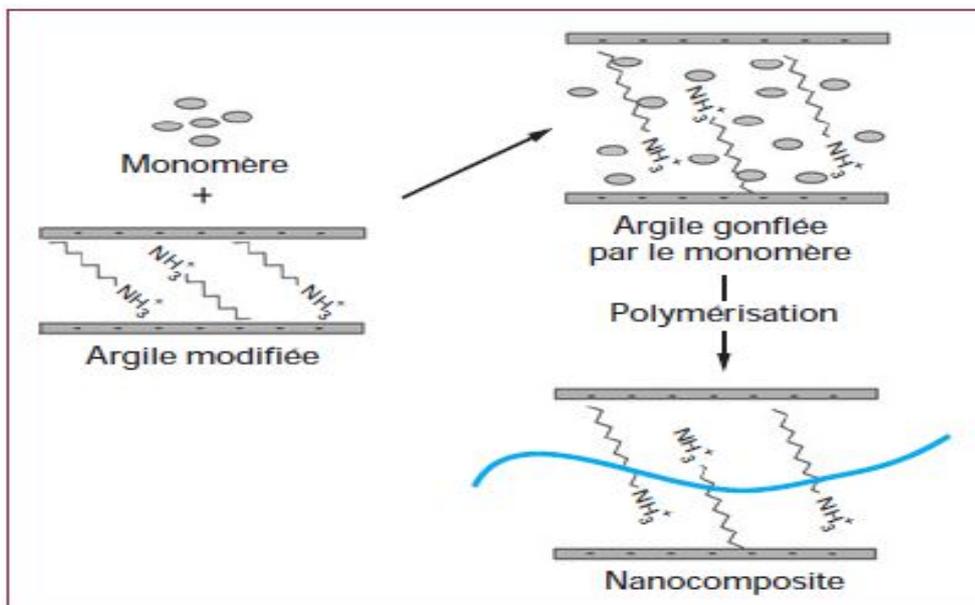


Figure 09 : Schéma de l'élaboration des nanocomposites par polymérisation In-Situ [29].

- Melt-intercalation (**figure 10**); Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non. Dans ces conditions, la mobilité des chaînes de polymère est suffisante, si l'interaction entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile est bonne, pour pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié [29].

Cette méthode présente de grands avantages par rapport aux autres. En premier lieu, ce procédé est respectueux de l'environnement en raison de l'absence de solvants organiques. Deuxièmement, il est compatible avec le processus industriel actuel, tel que l'extrusion et le moulage par injection. Le procédé à l'état fondu d'intercalation permet d'utiliser des polymères qui ont été précédemment ne convient pas pour la polymérisation in situ ou en solution intercalation [25,1,30].

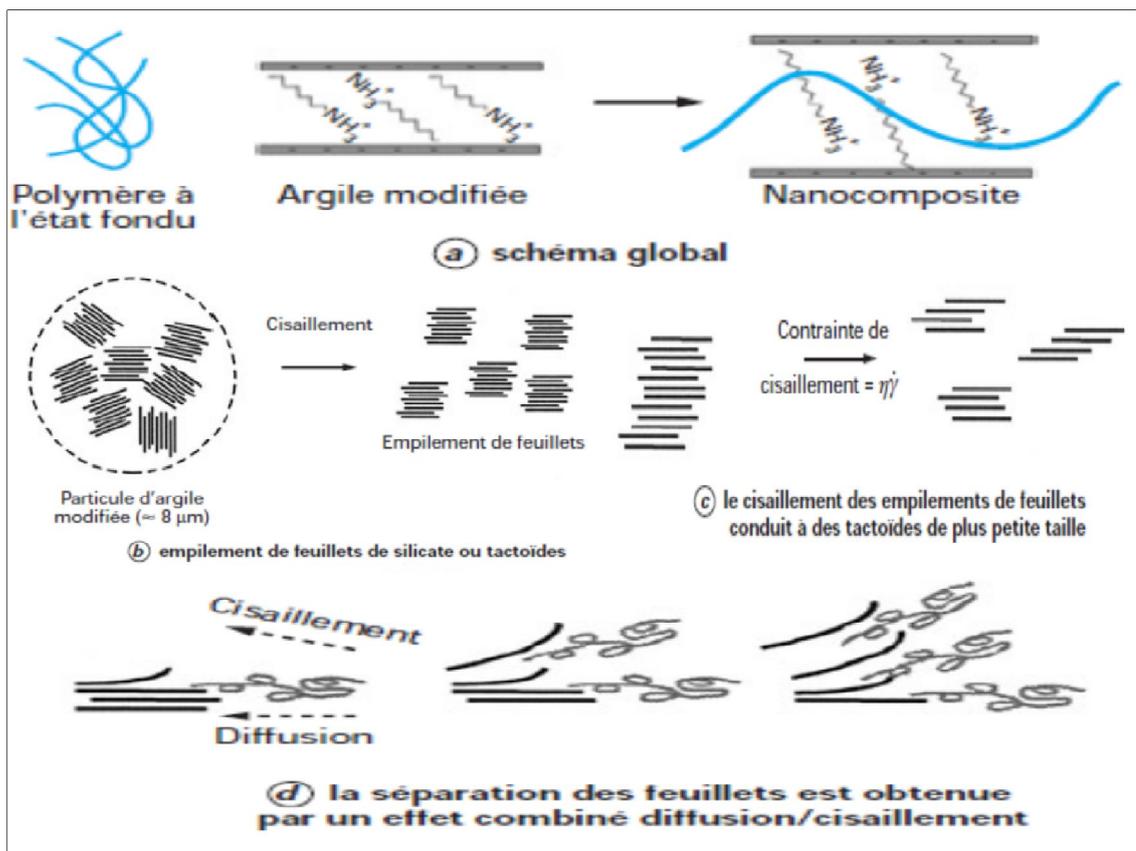


Figure 10 : Schéma de l'élaboration des nanocomposites par mélange à l'état fondu [32].

C.1.c. Propriétés des nanocomposites polymère-argile :

Nanocomposites polymère-argile (NPA) ont montré beaucoup d'amélioration dans mécanique, thermique, physique, barrière et chimiques à très faible teneur en argile [31,33,34]. Leurs propriétés sont obtenues par de l'argile exfoliée et bien dispersée dans la matrice polymère [35].

1. Propriétés thermique et propriétés barrière

1. A. Stabilité thermique :

L'amélioration de la stabilité thermique de nanocomposites à matrice polymère a été mise en évidence par les premiers travaux de Blumstein [36] en 1965 dans le cas d'un système PMMA/montmorillonite intercalée (10 % en masse).

La stabilité thermique des matériaux polymériques est habituellement étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). La perte de poids due à la formation de produits volatils après la dégradation à haute température est contrôlée en fonction de la température (et / ou le temps).

En règle générale, l'incorporation d'argile dans la matrice de polymère a été trouvée pour améliorer la stabilité thermique en agissant comme un isolant supérieur et la masse barrière de transport pour les produits volatils générés lors de la décomposition, ainsi que, en aidant à la formation de charbon après décomposition thermique [1,37].

1. B. Propriété Barrière :

L'un des effets les plus considérables de l'argile dans les propriétés de la matrice polymère est l'amélioration spectaculaire des propriétés de barrière des polymères. Feuilletts d'argile sont naturellement imperméables.

Les argiles augmentent les propriétés des polymères barrières en créant un labyrinthe ou chemin tortueux qui retarde la diffusion des molécules gazeuses à travers la matrice de polymère [25]. Autrement dit, lorsque les nanoparticules imperméables sont incorporés dans un polymère, les molécules imprégnant sont obligés de se tortiller autour d'eux dans une marche aléatoire, et donc diffuser par une voie tortueuse, comme représenté sur la figure 11 [38,39].

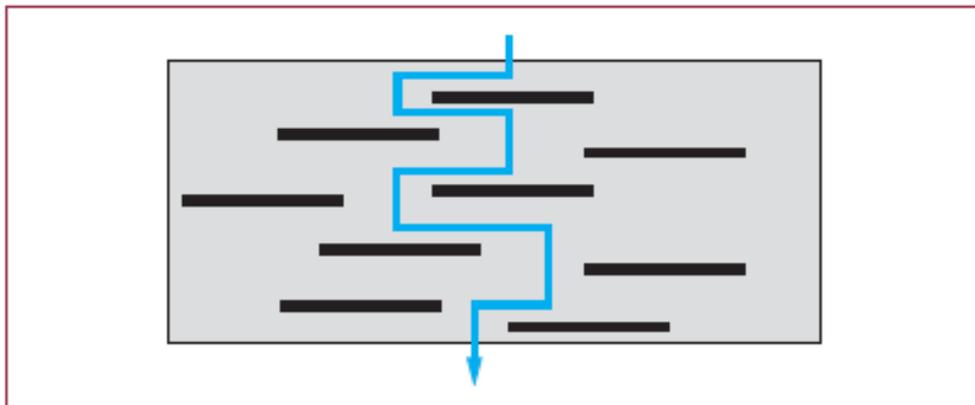


Figure 11 : Modèle pour le chemin de diffusion zigzag tortueux dans un nanocomposite polymère-argile exfoliée proposé lorsqu'il est utilisé comme une barrière de gaz [29].

1. C. Propriété De retard au feu :

La réduction de l'inflammabilité [40] est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment. L'addition de produits anti-feu classiques halogénés représente un surcoût important et ne répond plus aux normes

internationales environnementales. C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets de silicates présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, de nombreux programmes de recherche ont été initiés [36,23,41-43].

2. Propriétés mécaniques :

Le premier et important objectif dans l'application de charges sur le polymère est l'amélioration des propriétés mécaniques et donc des charges sont communément appelées comme agents de renforcement [44]. Le mécanisme de l'armature est basé sur la résistance ultérieure de matières de charge sous contrainte contre rigides en raison de leur module élevé. Quand une charge rigide est ajouté à la matrice de polymère mou, il sera fait la majeure partie de la charge appliquée à la matrice de polymère dans des conditions de stress, des interactions interfaciales entre la charge et de la matrice est suffisant [45,46].

Kojima et al. (1993) [47] sont les premiers à caractériser les propriétés mécaniques de nanocomposites polyamide 6 /Argile. La multitude de travaux réalisés sur les propriétés mécaniques avec la nano-silice [48] et les nano-argiles montrent les grandes tendances dans ce domaine [49-51].

C.2. Les nanocomposites à renforts de nanocharges carbonées :

Les nanotubes de carbone (NTsC) sont largement utilisés dans la fabrication de polymère nanocomposite. Depuis leur découverte en 1991[52]. Et les premiers nanocomposites polymères à base de nanotubes de carbone comme charge ont été signalés en 1994 par Ajayan et al [53]. Pour préparer des nanocomposites polymère-NTC [54,55], certaines méthodes courantes sont utilisés, y compris mélange de solution [56], mélange à l'état fondu [57] et la polymérisation in situ [58].

En général, L'incorporation des NsTC dans la matrice de polymère peuvent montrer différentes propriétés mécaniques [59], électriques [60], optiques [61], électrochimiques [62], catalytiques et structurelles que celles de chaque composant individuel.

C.3. Les nanocomposites à renforts oxyde métallique:

Nanoparticules composite core / shell ou nanoparticules modifiées en surface des nanoparticules peuvent être considérées comme un type spécial de nanocomposites. Dans ce cas, le noyau inorganique peut être un métal ou un oxyde de métal, et la coque organique soit un monomère polymérisé, un chromophore, un détergent ou agent tensio-actif, le carbone, ou une molécule organique. Particules de ce type, constituées d'un noyau d'oxyde métallique et une coque organique polymérisable, ont été signalées dans le milieu et la fin des années 90 par Vollath [63].

La fabrication de ce type de nanocomposite [64,65] est devenue un aspect attrayant pour leurs applications potentielles dans des capteurs et applications photocatalytiques [66], (par ex ; photovoltaïques [67], photoluminescence [68] et photochromisme [69]). La synergie entre les polymères conducteurs et les oxydes métalliques fournit les nanocomposites résultants avec des fonctionnalités supplémentaires par rapport à leurs matériaux de base individuels.

II.2. Les applications des nanocomposites :

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le conditionnement (packaging) ou la tenue au feu. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère car les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible cout [70]. Ils sont aussi très utilisés dans le domaine de l'électricité et de l'électronique (composants électriques et cartes de circuits imprimés). Tableau 01 présente les applications potentielles actuelles nanocomposites à base de polymères.

Tableau 01. Applications potentielles des nanocomposites à base de polymère [27].

Nanocomposites	Applications	Compagnie et / ou le nom commercial du produit
Polyamide 6/ argile	CARTER ceinture: l'automobile	Toyota / Ube
Polyisobutylene/argile	Balles de tennis, pneus, ballons de soccer	InMat LLC
Polyimide / argile	Automobile passes étape	GM Safari et Astra Vans.
Différents polymères conducteurs / MWCNT	dissipation électrostatique	Hyperion
Polycarbonate/SiO2 Poly(amide-imide) / TiO2	Revêtement résistant à l'abrasion séparation de gaz.	

- Informations pages Web de la société et les avis de revues de l'industrie.

III. Les Polymères ; Généralités

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités, des plus visibles aux plus cachés, des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires.

Les polymères ont longtemps été considérés seulement comme des matériaux isolants et utilisés comme tels (gaine électrique, vêtement, emballage). Mais une nouvelle classe de polymères, les polymères conducteurs électroniques, révélée par les travaux de MacDiarmid, Shirakawa et Heeger (récompensés en 2000 par le prix Nobel) a permis d'élargir leurs champs d'application.

Il y a trois types des polymères :

- ✓ Les polymères isolant
- ✓ Les polymères semi conductrues
- ✓ Les polymères conducteurs

1. Les polymères isolant :

Ce sont des polymères qui possèdent une bande gap supérieur à celle de semi-conducteur et une mauvaise conductivité. Aujourd'hui l'accent est mis sur les biopolymères (Plastiques biodégradables / polymères biodégradables) ou issus de la biomasse. De plus le développement de nouvelles techniques de polymérisation (polymérisation radicalaires contrôlées) en vue d'obtenir des polymères d'architecture variée et de structure bien définie.

2. Les polymères semi-conducteurs :

Ils sont caractérisés d'une part, par une bande interdite entre la bande de conduction et la bande de valence et d'autre part, par une conductivité moyenne.

Les semi-conducteurs ont des propriétés intermédiaires entre conducteur et isolants. La résistivité électrique est comprise entre 10^{-4} et 10^{-6} S/m; elle est supérieur a celle des conducteurs (10^{-8} S/m) et inferieur celle des isolants (10^{22} S/m).

Les semi-conducteurs organiques sont utilisés dans le domaine de l'optoélectronique pour le développement de : diodes électroluminescentes organiques (OLED, Organic Light Emitting Diode / Diode électroluminescente organique), panneaux solaires, papier électronique (e-paper).

Les polymères semi-conducteurs tels que le Polythiophène, poly(styrène sulfonate), poly(3-hexylthiophène) et Polyfluorène.

3. Les polymères conducteurs :

3.1. Généralités sur les polymères organiques conducteurs

Polymères ont émergé comme l'un des matériaux les plus importants du XXe siècle. Le XXIe siècle verra sans aucun doute l'utilisation de polymères déménagement à partir de matières essentiellement passives tel que le revêtement de récipients et des matériaux actifs seront utile optique, électronique, stockage de l'énergie utile et propriétés mécaniques. En effet, ce développement a déjà commencé avec la découverte et l'étude des polymères conducteurs [71].

Polymères électroniquement conducteurs possèdent une variété de propriétés liées à leur comportement électrochimique et sont donc des matières actives dont les propriétés peuvent être modifiées en fonction de leur potentiel électrochimique. L'importance et L'impact potentiel de cette nouvelle classe de matériaux a été reconnue par la communauté scientifique mondiale quand Hideki Shirakawa, Alan Heeger et Alan G. MacDiarmid ont reçu le prix Nobel de chimie en 2000 pour leurs travaux de recherche dans ce domaine [72-73].

Bien que ces matériaux soient connus comme les nouveaux matériaux en termes de leurs propriétés, le premier ouvrage qui décrit la synthèse d'un polymère conducteur a été publié dans le dix-neuvième siècle. A ce moment « aniline noire» est obtenu sous forme du produit de l'oxydation de l'aniline, cependant, ses propriétés électroniques sont établies [74].

3.2. Les grandes familles des polymères organiques conducteurs :

Un polymère conducteur est un polymère à base organique qui peut agir comme un semi-conducteur ou un conducteur. Les polymères organiques les plus étudiés sont polyaniline (PANI), polypyrroles, les polythiophènes et poly(phénylène vinylène) [75]

(Fig. 14). Cette liste n'est pas exhaustive, chaque monomère pouvant être modifié par greffage de fonctions. Les polymères conservent alors leur conjugaison, mais leurs propriétés peuvent être modifiées.

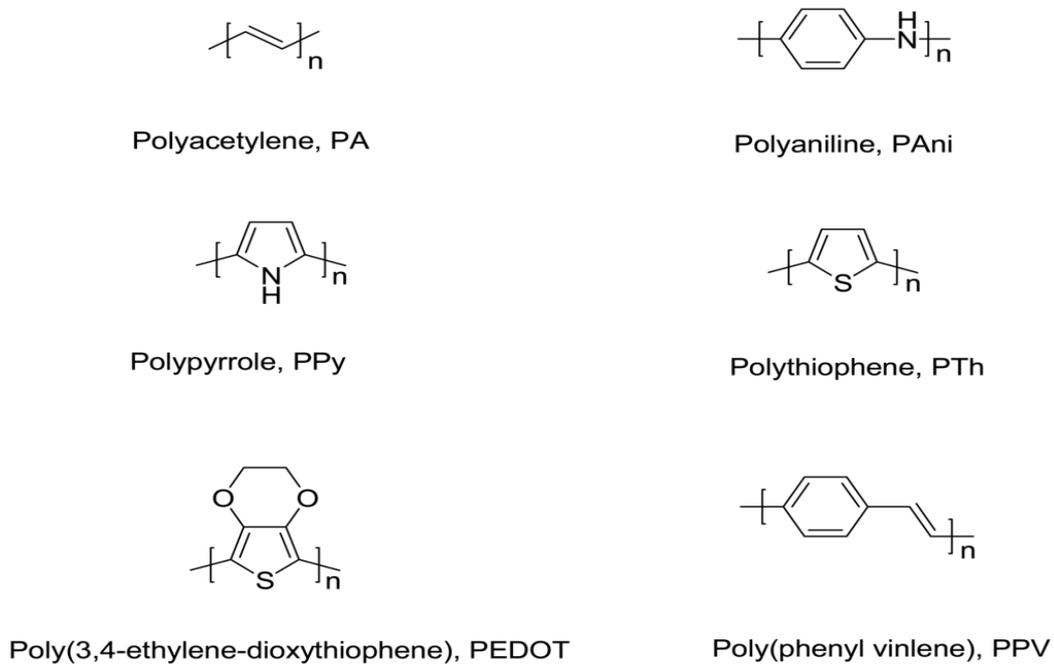


Figure 12 : Structures chimiques de différents polymères conducteurs [76]

3.3. Les Types des polymères conducteurs

Suivant la nature de conductivité, il existe deux types de polymères conducteurs :

- l'un ayant une conductivité électronique, due à un déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance.
- l'autre possédant une conductivité ionique, due à une migration des ions.

Dans l'un et l'autre cas, le type de conduction dépend des porteurs majoritaires (électrons, ions positifs ou négatifs). Pour les polymères classiques isolants, la conductivité est très faible, de l'ordre de 10^3 à 10^5 S/m, alors que pour les polymères conducteurs, elle peut atteindre de conductivités de l'ordre de 10^{10} à

10^{20} S/m, c'est-à-dire deux à trois ordres de grandeurs au dessous de celle des métaux [77].

3.3.1. Polymères conducteurs électroniques

Dans les polymères conducteurs électroniques on obtient deux grandes classes :

3.3.1. A. Les Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymère isolant mélangée à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou de carbone.

On obtient alors un polymère dit « chargé », la conduction étant assurée par la percolation des particules introduites. Les valeurs de conductivité limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère sont de l'ordre de 10 S/m [78]. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, dans les protections anticorrosion.

3.3.1. B. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique.

La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. C'est donc l'ajout de charges qui permet d'obtenir de fortes conductivités.

3.3.2. Polymères conducteurs ioniques

Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par

Michel Armand dès les années 80 [79]. Les applications en sont les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible [80].

3.4. La Synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique. Selon la nature du polymère à synthétiser, une des deux méthodes est préférée à l'autre bien que la polymérisation par voie électrochimique soit la méthode la plus simple et la moins polluante.

3.4.1. Synthèse par voie chimique

Initialement, les polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique. Ce type de synthèse est généralement réalisé en présence des catalyseurs métalliques fortement réducteurs et nécessite un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse.

La structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film dépendent fortement de la concentration, la composition du catalyseur, le solvant, la température et de la présence de traces d'oxygène ou d'humidité. Un grand nombre de polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique (oxydation catalytique) [81].

Les principaux polymères conducteurs tels que le polypyrrole, la polyaniline, le polythiophène ainsi que leurs dérivés sont généralement synthétisés par voie chimique. Malheureusement, la synthèse chimique présente souvent l'inconvénient de :

- ✓ Conduire à des polymères sous forme de poudre dont la composition chimique et la structure est mal définie.

- ✓ De plus, cette méthode de synthèse nécessite une étape de purification afin d'enlever les traces de catalyseurs et des produits secondaires. Une étape difficile qui pose souvent des problèmes. Des alternatives ont été proposées telles que l'utilisation des polymères solubles comme précurseurs [82].

3.4.2. Synthèse par voie électrochimique

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée dans ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou de polymères semi-conducteurs d'une manière satisfaisante [83]. La plupart des polymères conducteurs peuvent être synthétisés électrochimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié forme généralement un radical cationique qui à son tour réagit avec un autre radical ou avec une autre molécule de monomère pour aboutir au polymère.

La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymères à la surface de l'électrode. Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, de platine ou de carbone vitreux. Les films de polymères ainsi obtenus sont des films dont les propriétés et les structures sont mieux définies et contrôlées. En effet, cette technique présente les avantages suivants :

- ✓ L'obtention des films d'épaisseurs et des structures reproductibles.
- ✓ Des réactions secondaires minimales et une grande spécificité des couplages donnant une bonne définition stérique et chimique des films.
- ✓ Une adhérence et une homogénéité des films greffés.
- ✓ La possibilité d'étude de la croissance et de la caractérisation des films par des techniques spectroscopiques et électrochimiques.

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes : ce sont notamment le mode galvanostatique en imposant un courant constant à l'électrode de travail, le mode potentiostatique en imposant un potentiel constant, ou le balayage de façon cyclique dans un domaine de potentiel convenablement choisi.

3.5. La Structure électronique et la conductivité des polymères conducteurs

3.5.1 Structure électronique avant dopage

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bande [84, 85].

Pour expliquer cette structure de bande, partons du cas le plus simple du polyacétylène comme illustré sur la (Figure 13). Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liante π et anti-liante π^* . L'ajout de motifs conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires de type π ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitalaire.

Quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et anti-liants discrets sont de moins en moins discernables et le système peut être décrit par deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée Bande de Valence (BV) et celle issue de la LUMO, Bande de Conduction (BC).

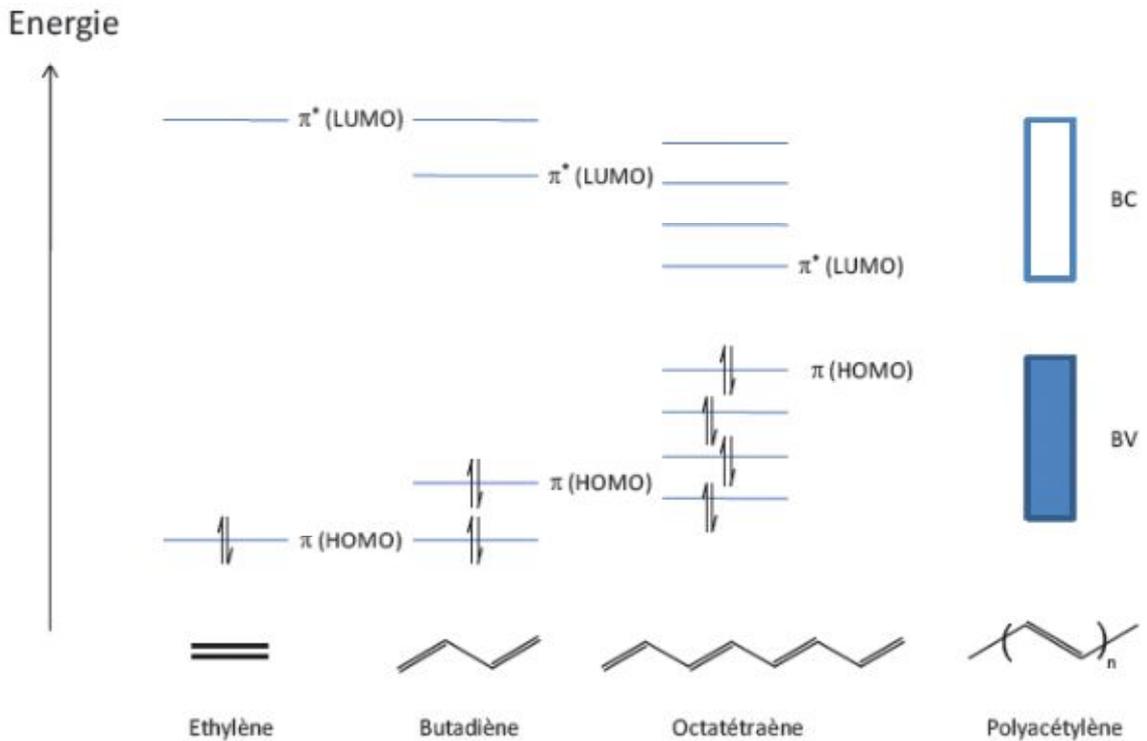


Figure 13 : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polyacétylènes conjugués.

Le principe des bandes est identique pour les autres polymères π -conjugués même si la difficulté à les déterminer précisément s'accroît avec la complexité de l'architecture de la chaîne macromoléculaire π -conjuguée considérée.

Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la largeur de leur gap (**Figure 14**). En effet, les isolants possèdent un gap large (> 2 eV) qui ne permet pas le passage des électrons, les semiconducteurs ont un gap faible qui permet un saut de la BV à la BC par simple excitation thermique des électrons, tandis que les métaux n'ont pas gap et les deux bandes peuvent être partiellement remplies.

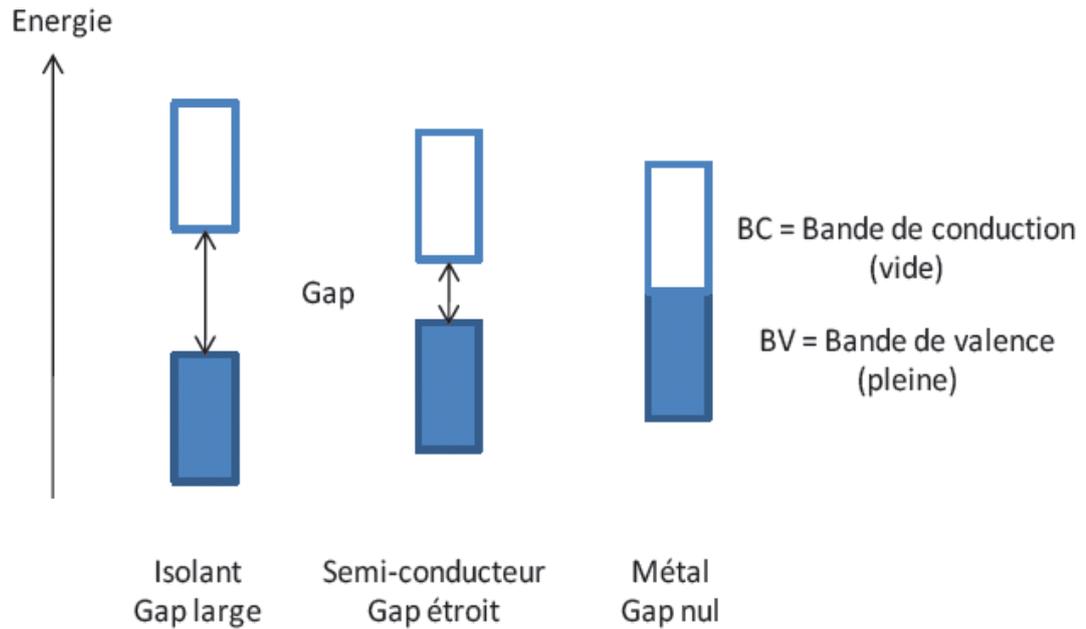


Figure 14 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux :
Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur

Dans cette classification, les polymères conducteurs non dopés sont des semi-conducteurs à grand gap ou des isolants.

Des modifications chimiques de la structure du polymère permettent de moduler la valeur du gap ainsi que la position des bandes grâce à l'ajout de charges. Ce processus chimique qui, par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, est appelé dopage, permet d'obtenir de fortes conductivités, comparables dans certains cas à celles des métaux (**Figure 15**).

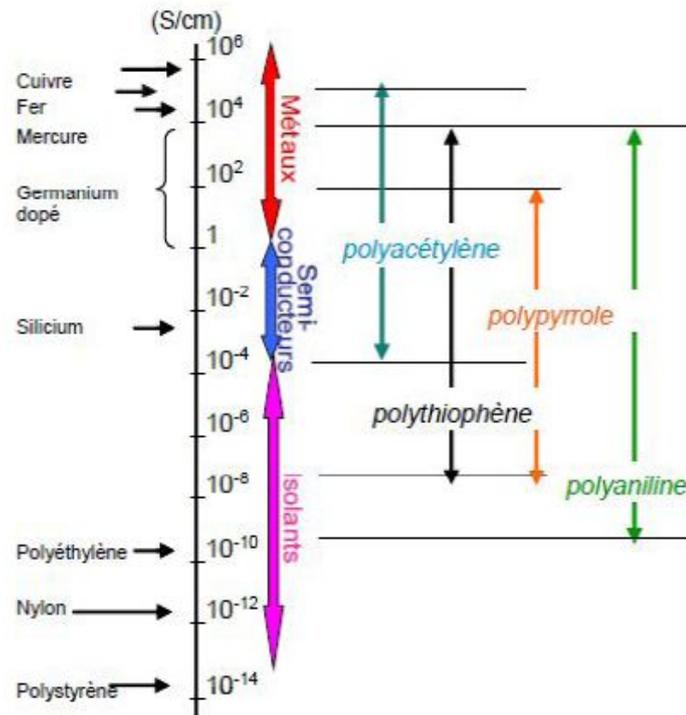


Figure 15 : Echelle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques [86]

3.5.2. Méthodes de dopage

3.5.2. A. Dopage chimique

Il s'agit d'un dopage redox par transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué [179,180]. Au cours du dopage, il y a un transfert d'électrons, ce qui modifie le nombre total d'électrons π de ses derniers. Comme toute réaction d'oxydoréduction, ce dopage est réversible.

3.5.2. B. Dopage électrochimique

Le dopage électrochimique a été utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage chimique). Dans ce type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de

l'électrolyte pour compenser la charge électronique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode [88,89].

3.5.2. C. Dopage photochimique

Le polymère semi-conducteur est localement oxydé et réduit par photo-absorption et séparation de charges (exposition à un rayonnement d'énergie ($h\nu$) supérieur à son gap). Il y a ainsi création de paires électron-trou et séparation en porteurs de charge libres. A l'issue de cette photo-excitation, une recombinaison peut avoir lieu. Elle peut être radiative donnant ainsi naissance à une photoluminescence (poly (p-phenylene vinylene), poly p-phenyl phenol) ou pas (Polyacétyle, polythiophène) [89].

3.5.2. D. Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur

Les électrons et les trous peuvent être injectés à partir de contacts métalliques respectivement dans les bandes π^* et π du polymère conjugué. Le polymère est alors oxydé (les électrons sont ajoutés à la bande π^*) ou réduit (les électrons sont éliminés de la bande π). Contrairement au cas du dopage chimique ou électrochimique, il n'y a pas d'introduction de contre-ions en utilisant cette méthode [89].

IV. La polyaniline (PANI) :

Notre travail est porté sur l'aniline et ses dérivés, nous allons nous intéresser dans ce chapitre traitant des généralités, à la poly (aniline) qui occupe une place particulière dans la famille des polymères organiques conducteurs.

La polyaniline est un polymère organique qui a été connu depuis plus de 150 ans, mais a été revisité dans les années 1980 et découvert qu'il possède un conducteur électronique nature [90]. En raison de sa disponibilité, moyens simples et faciles

chemin de sa préparation, son poids léger, sa bonne stabilité de l'environnement [91], et sa résistance à la corrosion, à son moindre coût en dehors l'avantage supplémentaire qu'ils peuvent se permettre [92], sa bonne aptitude au traitement et ces fascinants états redox intrinsèques [93, 94].

IV. a. Structure chimique et propriétés électrochimiques

Les deux facteurs les plus importants qui déterminent la structure chimique de la polyaniline sont l'état redox et le niveau de dopage. La polyaniline a principalement trois états distinguables d'oxydation, à savoir le bien réduite (leucoéméraldine), le demi oxydé (Emeraldine) et le (pernigraniline) état entièrement oxydé, avec pratiquement un nombre infini d'états d'oxydations possibles existantes entre les deux [90].

Par conséquent, en principe, la polyaniline peut exister dans un continuum d'états d'oxydation allant de complètement réduite à une forme complètement oxydée.

Une structure chimique générale de polyaniline est représentée sur la **Figure 16**, dans lequel la chaîne polymère est constituée de deux types de motifs répétitifs, à savoir le réduit et l'unité oxydée.

Le degré d'oxydation est décrit par la variable x dont la valeur est comprise entre 0 et 1, et elle représente la fraction des deux motifs de répétition.

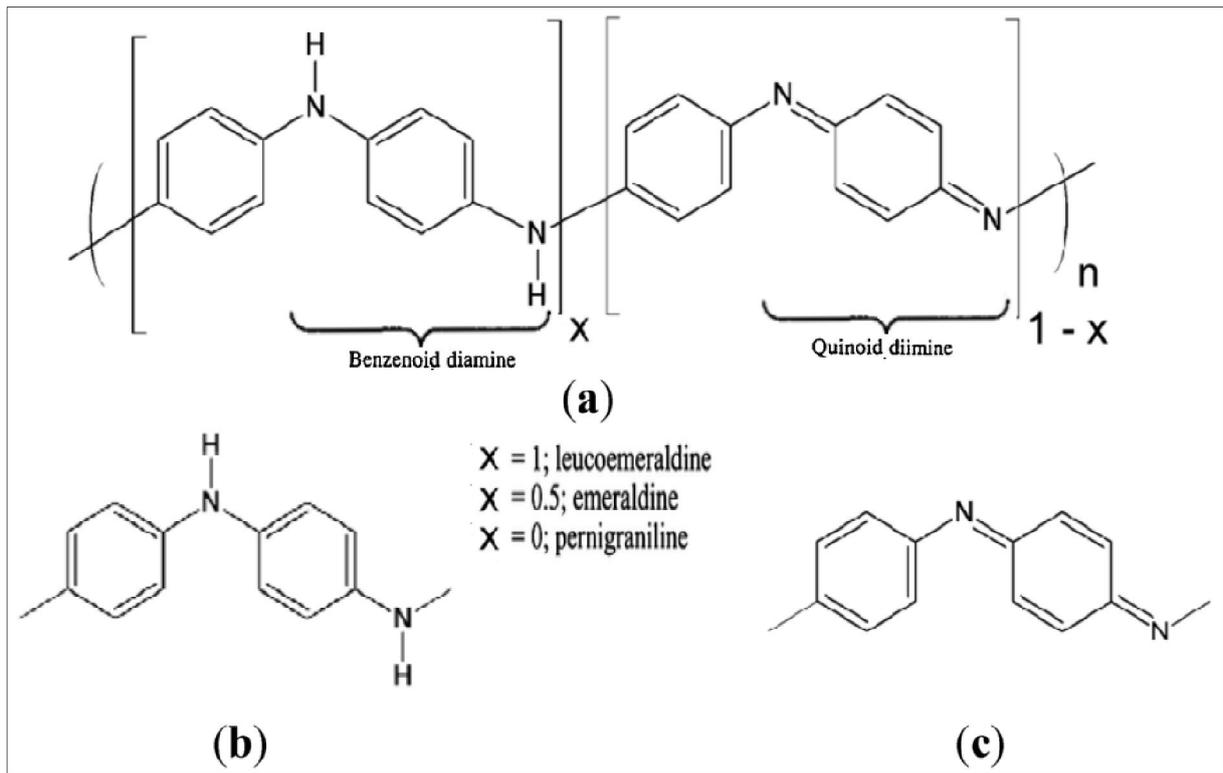


Figure 16. Une structure chimique générale de la polyaniline et de ses motifs de répétition. (a) une structure chimique générale de la polyaniline, (b) Motif répétitif réduit, et (c) motif répétitif oxydée

Il en résulte que leucoéméraldine, éméraldine, et se réfèrent à la pernigraniline formule chimique où $x = 1, 0,5, \text{ et } 0$, respectivement.

L'unité de répétition réduite ne contient que des atomes d'azote d'amine tandis que le motif de répétition oxydé est constitué d'atomes d'azote imine seulement.

Les atomes d'azote imine, qui ne disposent pas des liaisons hydrogène, peuvent être protonés dans un environnement acide, où des protons peuvent être fixés à ces atomes d'azote pour générer cations radicaux [95].

Le degré de protonation dépend fortement de l'état d'oxydation de la polyaniline et le pH de la solution aqueuse dans laquelle le polymère est plongé. Il était d'abord pensé que protonation produite exclusivement sur les atomes d'azote imine, cependant, les résultats expérimentaux montrent que certains atomes d'azote d'amine peuvent

également être protonées pour donner groupes NH_2^+ même si tous les imines ne sont pas protonées [96]. Une polyaniline non protonée est connue comme une base protonée tandis que le polymère est appelé un sel. Les trois états redox différents de polyaniline dans leur forme de base et les sels correspondants sont illustrés sur la **figure 17**.

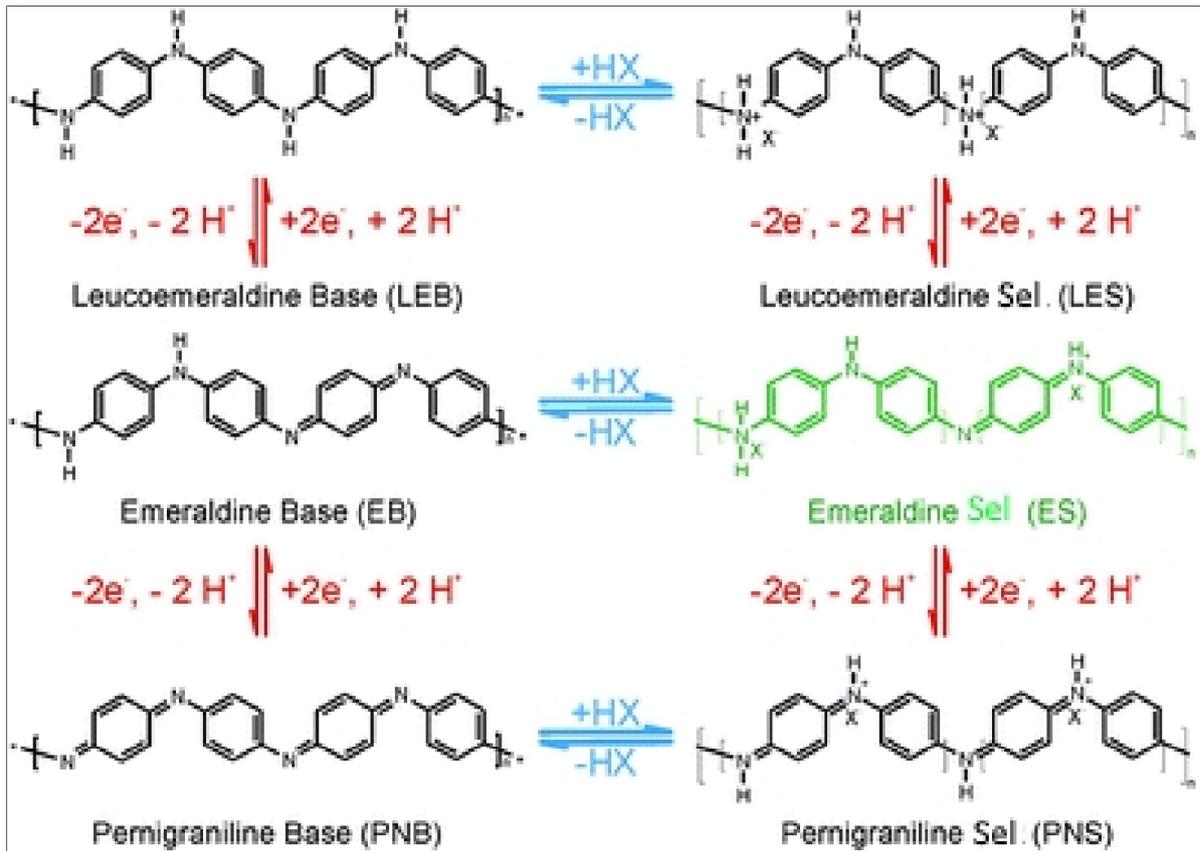


Figure 17. États électrochimiques redox et la forme dopée correspondant de la polyaniline.

Le comportement électrochimique et les états redox de la polyaniline sont généralement étudiés par voltamétrie cyclique (VC). La réponse du VC de la polyaniline a été bien documentée [90,97]. Le comportement électrochimique de la polyaniline dépend de nombreux paramètres, y compris le potentiel appliqué, le choix du matériau et la surface des électrodes, la composition de l'électrolyte et de la température, entre autres. Une courbe typique de VC d'une polyaniline synthétisée est représentée sur la **figure 18**.

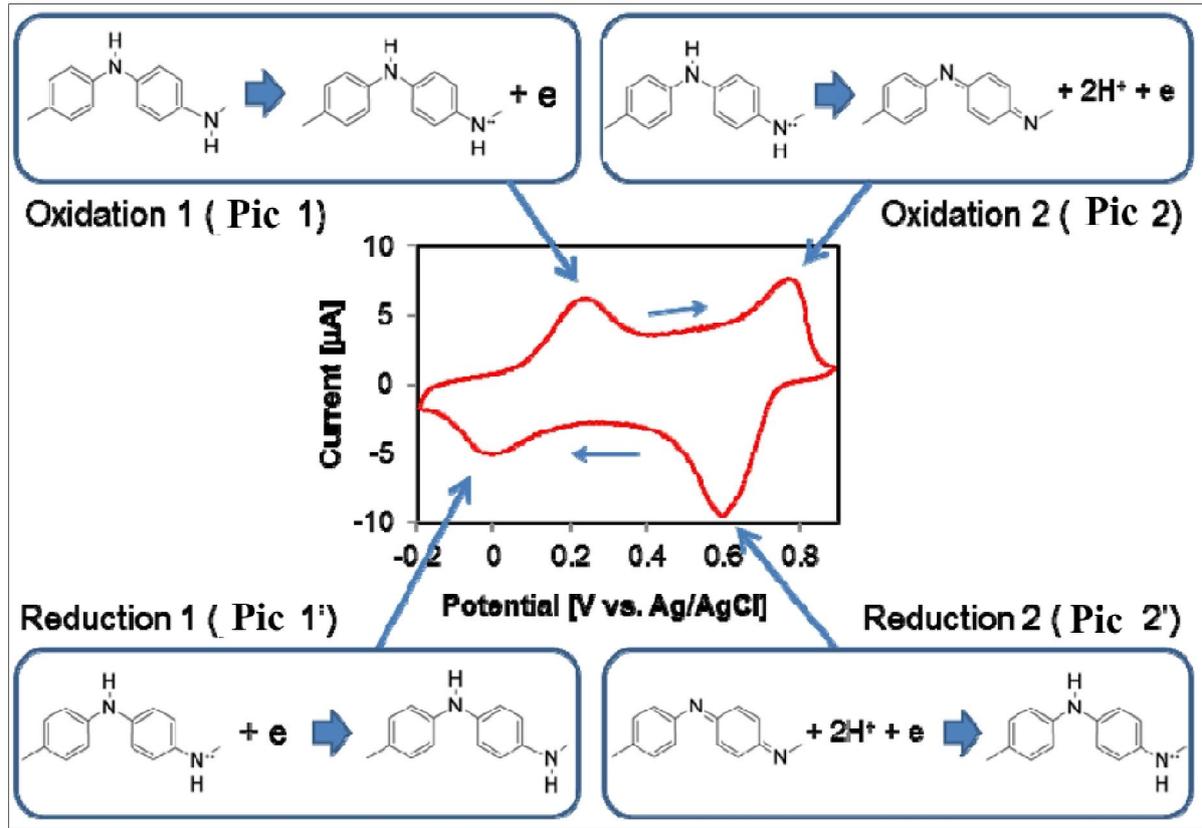


Figure 18. Une courbe voltamétrie cyclique typique (CV) de polyaniline dans HCl (pH 1) montrant deux séries de couples d'oxydo-réduction. La direction de balayage de potentiel est représentée par les flèches [90].

La courbe de VC montre deux ensembles de redox activité distincte comme indiqué par les deux paires de pics de courant anodique et cathodique.

Le premier ensemble d'un couple redox est associée à la conversion de leucoéméraldine base complètement réduit à l'éméraldine partiellement oxydée, et le second ensemble de redox pics de courant se rapporte à la conversion de l'éméraldine au formulaire de pernigraniline entièrement oxydé.

Le potentiel du premier couple redox (pics 1 et 1') est en grande partie indépendante du pH tandis que le potentiel du deuxième couple redox (pics 2 et 2') est fortement dépendante de la valeur du pH. Un autre point à noter est que la polyaniline est plus facilement oxydée dans des solutions moins acides [90]

IV. b. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline

Il existe de nombreuses techniques disponibles pour la synthèse de la polyaniline. Les deux techniques les plus courantes sont ; la synthèse chimique où la polyaniline est formée par oxydation chimique des monomères d'anilines, et la polymérisation électrochimique de l'aniline, où les monomères sont polymérisés par voie électrochimique et oxydés sur la surface de l'anode de la cellule électrochimique.

IV. b. 1. Synthèse chimique :

La synthèse chimique classique implique l'oxydation directe des monomères de l'aniline par des oxydants chimiques [98]. Les polyanilines peuvent être obtenues par mélange des monomères de l'aniline avec un agent oxydant fort en milieu acide [99]. L'oxydant le plus couramment utilisé dans la synthèse chimique est le peroxydisulfate d'ammonium (PSA) [100] Cependant, en utilisant PSA crée une condition synthétique dure en raison de sa forte nature oxydante. Par conséquent, des procédés de synthèse plus respectueuses de l'environnement qui utilisent un oxydant relativement doux, tels que le peroxyde d'hydrogène avec des catalyseurs, à la place de l'PSA ont été rapportés [100,101].

IV. b. 2. Synthèse électrochimique :

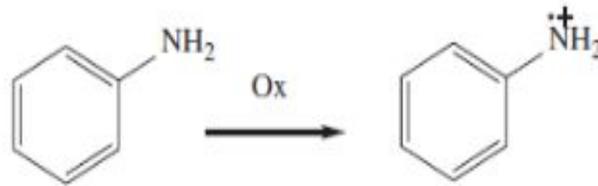
La réaction électrochimique est réalisée soit dans un compartiment ou dans la cellule électrochimique à deux compartiments dans un milieu aqueux ou dans un solvant approprié [102]. La polyaniline peut être synthétisée par oxydation anodique de monomères de l'aniline par une électrode inerte [98].

Un des principaux avantages de la méthode électrochimique est que cette technique permet le dépôt direct des nanostructures de la polyaniline sur des électrodes métalliques d'une manière simple et efficace et rentable qui assure un bon contact ohmique entre l'électrode et le polymère.

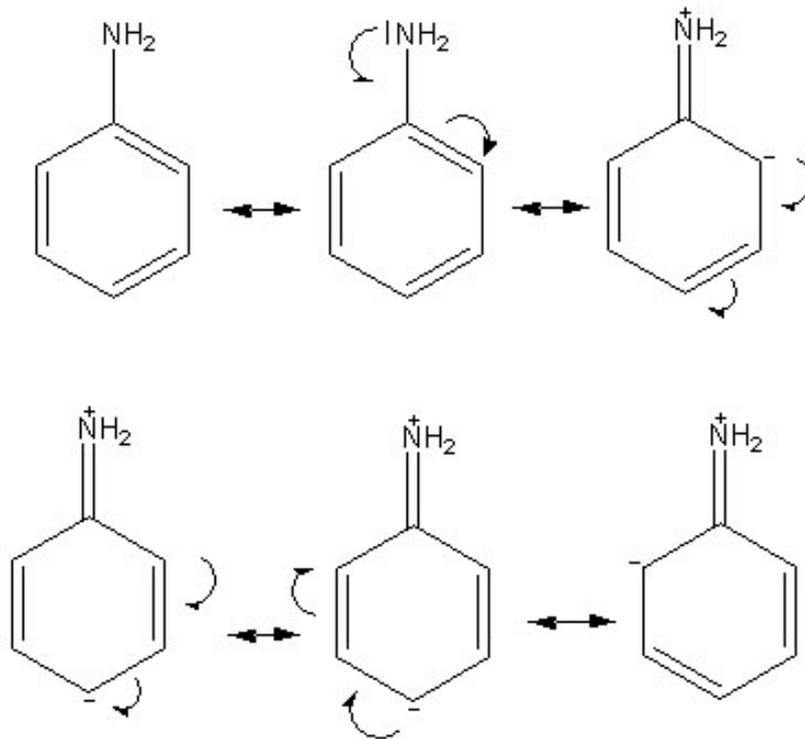
Électropolymérisation de polyaniline peuvent être classés en trois types: potentiostatiques, galvanostatiques et croissance potentiodynamique [90].

IV. c. Mécanisme de polymérisation de la PANI oxydante:

Il est actuellement admis que la première étape d'oxydation de l'aniline conduit à la formation du radical cation de l'aniline, quel que soit le pH de la solution. Elle constitue l'étape limitant de la polymérisation [103].

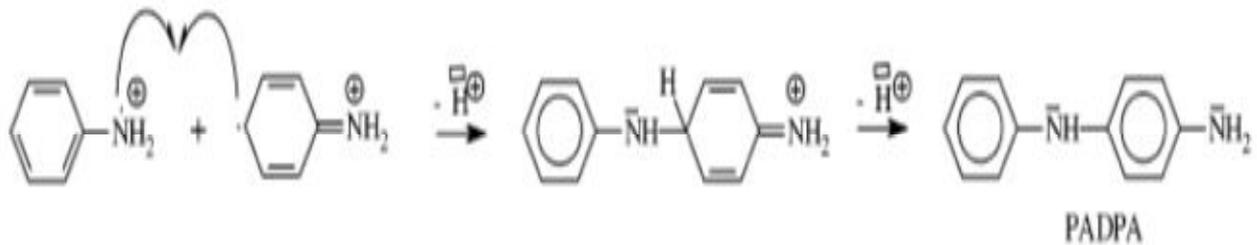


Ce radical cation peut être décrit par quatre formes mésomères :



Le groupement Amino NH_2 a un effet mésomère donneur d'électrons, il enrichit le noyau aromatique en électron en faisant apparaître des charges négatives en ortho et para [104].

Le mécanisme de polymérisation de l'aniline en milieu acide se poursuit par la formation d'un intermédiaire, la para-aminodiphénylamine (PADPA), lors du couplage tête à queue de deux radicaux cations de l'aniline :



Il se réalise alors une succession de réactions avec l'oxydation du dimère, formation du tétramère et, selon le même modèle, formation de l'octamère jusqu'au polymère sous sa forme émeraude. Seuls les milieux acides (aqueux ou organique) se prêtent à cette synthèse et sont favorables à l'enchaînement tête à queue.

IV. d. Dopage:

Pour rendre le polymère conducteur, il est nécessaire de le doper. Le dopage implique le retrait (oxydation) ou l'ajout (réduction) d'électrons au système π délocalisé du squelette polymère.

Pour des raisons d'électroneutralité, des contre-ions (appelés dopants) sont insérés dans la matrice polymère. Dans le cas d'un dopage *p* (par oxydation, plus fréquent que le dopage *n*), on observe majoritairement une entrée d'anions dans le polymère, d'où la formation d'un sel polymère. La polyaniline tient une place à part en ce qui concerne le mécanisme du dopage : en effet, nous allons voir que son état conducteur est accessible soit par oxydation, soit par protonation (**figure 19**) [103,105,106].

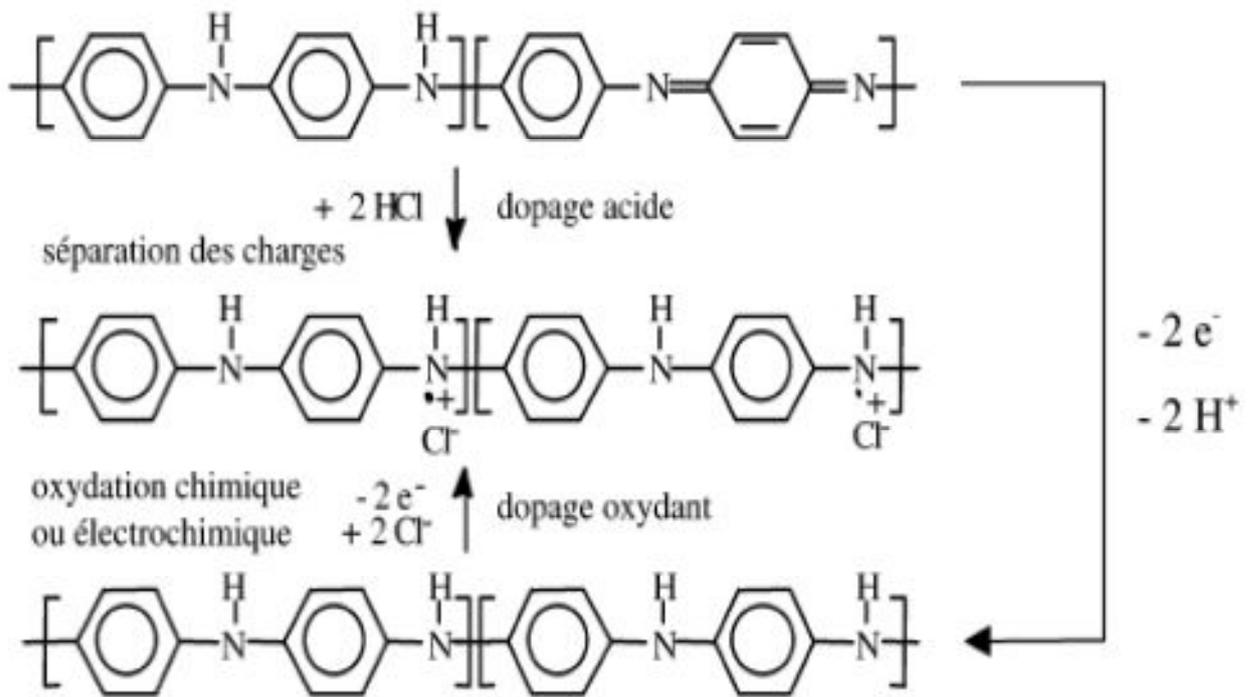
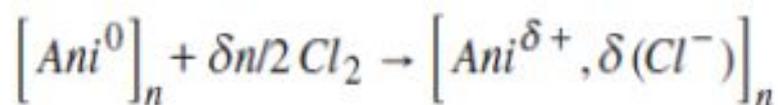


Figure 19 : Mécanismes de dopage de la polyaniline : la forme conductrice est la polyéméraldine protonée (au centre), qui peut être obtenue soit par oxydation de la polyleucoéméraldine (en bas), soit par protonation de la polyéméraldine (en haut).

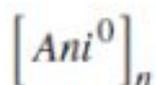
IV. d. 1. Dopage rédox

La polyaniline subit un dopage p par oxydation du système π du squelette polymère, qui peut être réalisé selon un procédé chimique ou électrochimique.

Chimiquement, la polyaniline réduite est traitée par un agent oxydant comme le chlore (ou l'iode qui est moins toxique). Une charge positive délocalisée est créée sur la chaîne polymère et le contre-ion dopant chlorure est introduit pour équilibrer la charge sur le squelette organique :

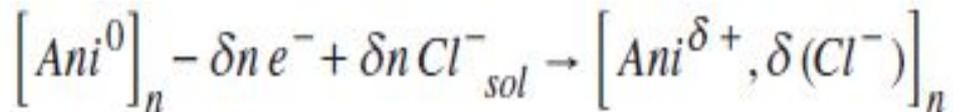


Où



Représente la forme leucoéméraldine.

Selon le même concept, le dopage peut être accompli par oxydation anodique électrochimique d'un film de polyaniline totalement réduit (forme leucoéméraldine base) avec insertion de contre-ions présents dans l'électrolyte pour former la polyaniline semioxydée (éméraldine protonée) :



Les valeurs courantes de δ sont généralement comprises entre 0,6 et 0,75.

IV. d. 2. Dopage acido-basique

Ce type de dopage diffère du précédent par le fait que le nombre d'électrons du polymère ne varie pas. Le traitement de la polyéméraldine base par un acide fort, tel que HCl ou H₂SO₄ permet la protonation de tous les sites imine pour donner les sels éméraldin NECHTSCHHEIN et coll. [107] ont mesuré l'acidité du polymère et ont attribué une valeur de pKa de 2,5 aux sites amine de la forme réduite et une valeur de pKa de 5,5 aux sites imine de la forme oxydée.

Remarque : seule la forme oxydée protonée est conductrice. Ainsi, l'acidité du milieu influe grandement sur les propriétés électroniques du matériau.

IV. e. Applications de la polyaniline :

Au cours des dernières années, les polymères π -conjugués ont montré leurs utilités dans le domaine émergent de l'électronique plastique et présentent des avantages non négligeables vis-à-vis leurs analogues inorganiques.

Parmi la gamme des polymères conjugués, la polyaniline est sans doute celui qui offre le plus de potentialité pour les applications industrielles dû à ses propriétés uniques et à son excellente stabilité sous sa forme éméraldine.

De nombreux articles ont été signalés concernant les différentes méthodes de préparation, la caractérisation et les applications commerciales actuelles [108,109]. Les applications technologiques récentes et les plus prometteurs sont des piles à combustible et l'énergie solaire [110,111], des inhibiteurs de corrosion [112,113], des capteurs [114], les catalyseurs, l'administration de médicaments, systèmes de stockage d'énergie [115,116,117], et les applications d'emballage [118].

V. Le 4-amibenzylamine :

Dans ce travail, nous avons utilisé le 4-aminobenzylamine (ABA) (structure représentée dans la **Fig. 20**) avec le proposer de préparation d'un polymère ayant des caractéristiques similaires à PANI. Le poly (4-annobenzylamine) (PABA) est un des polymères à base de la polyaniline, qui a une bonne conductivité et la stabilité [119]

L'avantage d'utiliser ce réactif est la présence d'un groupe de méthylène entre le groupe amine et l'anneau, ce qui atténue l'effet du nouveau groupe aminé introduit sur la densité électronique dans le cycle aromatique.

En outre, le groupe amine aliphatique primaire est plus réactif que le groupe amine aromatique en outre pour la dérivation.

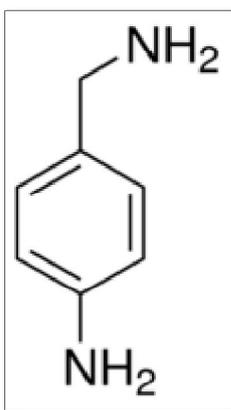


Figure 20. Structure d'4-aminobenzylamine

VI. Les argiles

VI. 1. Introduction :

Le groupe des phyllosilicates avec les argiles, l'amiante, les micas, le talc, etc. est celui qui a le plus d'applications pratiques dans des domaines très variés : la céramique, les terres cuites, la cimenterie, la papeterie, la raffinerie, la catalyse, l'agriculture, l'industrie électrique, et l'industrie chimique [120].

Les meilleurs de ces matériaux sont des argiles, donné des noms différents en fonction de leurs origines ou sur les différences dans leur composition et les propriétés minéralogiques. Par exemple, Terra Samia, T. Sigillata, T. Lemnia, T. Cimolia, T. Sono'ptica, T. Eretria, T. Negra, [121,122], Maghnite [123], etc.

En outre, Cléopâtre, reine d'Egypte, utilisé boues de la Mer Morte à des fins esthétiques et Marco Polo décrit comment dans ses voyages, il a vu les pèlerins musulmans guérir les fièvres par l'ingestion de " la terre rose " [124].

VI. 2. Définition des argiles

Les argiles sont des composés minéraux fins [125], elles sont très abondantes dans la nature (**Figure 21**) et couvrent environ 42% du volume de l'écorce terrestre [126]. Le terme argile trouve son origine dans le mot grec argilos, ce dernier signifie blanc. Selon G.Millot [127]. Les minéraux argileux sont des silicates d'aluminium hydratés de granulométrie très fine, généralement <2 mm [128]

Au plan minéralogique, les argiles appartiennent à la famille des phyllosilicates ou silicates en feuillets. Elles sont donc formées par l'association de couches d'octaèdres et de tétraèdres. Au sein de cette famille, on distingue un groupe particulier, celui des smectites ou argiles gonflantes [129].



Figure 21 : Exemple d'Argile (depuis Wikipédia)

VI. 3. Structure des argiles:

L'argile terme se réfère généralement à des aluminosilicates où la taille des particules est dans la plage du micron et qui présentent une capacité d'échange de cations. Cette définition englobe les zeolites, mais le terme est généralement utilisé dans le cadre des phyllosilicates seulement [130] .

La structure atomique de minéraux argileux est constitué de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ brucite unité octaédrique, qui tous deux forment la structure de couche ou feuille (**Figure 22**).

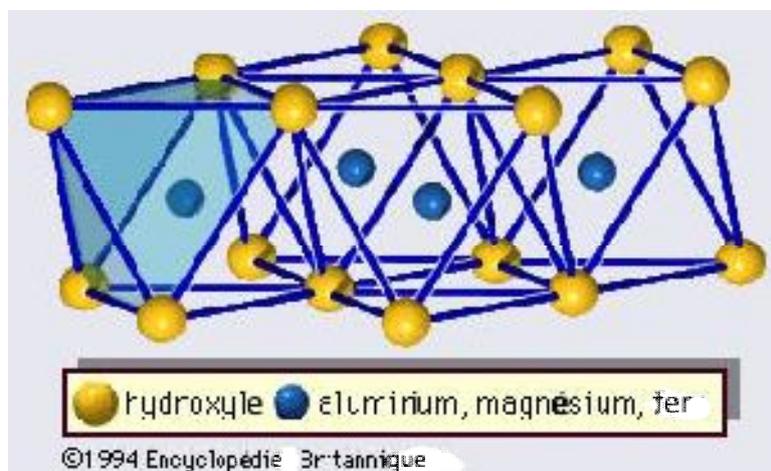


Figure 22 : Structure de feuille de minéraux argileux

Les couches tétraédriques sont constitués de feuilles continues de tétraèdres de silice lié par l'intermédiaire de trois coins pour former une maille hexagonale et le quatrième coin de chaque tétraèdre (normale au plan de la feuille) est partagée avec octaédrique dans les couches adjacentes (**Fig. 23**).

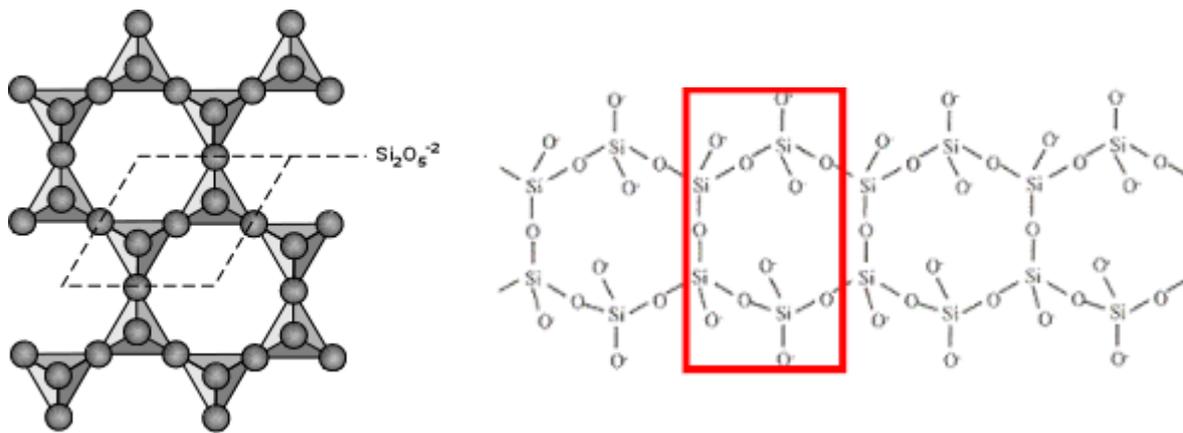


Figure 23: Unité de base structurelle de phyllosilicates

L'argile est formée par la combinaison de feuilles d'octaédrique et de motifs tétraédriques (**Fig. 24**). L'oxygène apical des couches tétraédriques 3/2 remplace des hydroxyles dans un plan des couches octaédriques.

Les ions OH restants de cette couche se trouvent dans les centres des hexagones formés par les atomes d'oxygène des couches tétraédriques

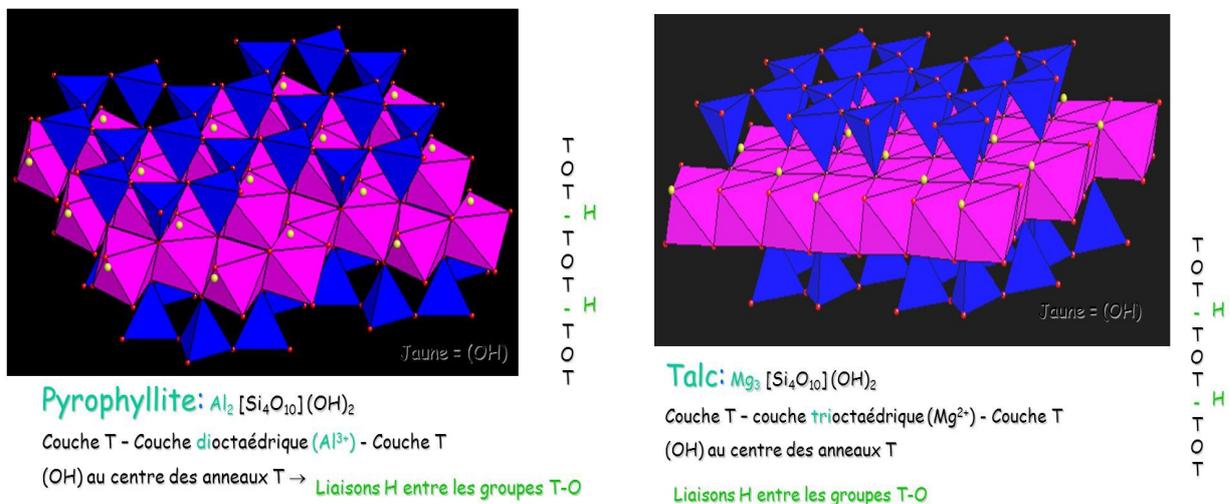


Figure 24 : la structure Trioctaédrique et dioctaédrique de pyrophyllite

Les différents arrangements de couches tétraédriques et octaédriques conduisent à différentes classes de minéraux argileux.

Lorsque l'aluminium trivalent est le cation dominant dans la couche octaédrique, seulement 2/3 des sites octaédriques sont occupés. Une telle structure est décrite comme « dioctaédrique » et il ya deux cations octaédriques par cellule unitaire. Quand un cation divalent tel que Mg^{2+} , prédomine dans la couche octaédrique, tous les sites disponibles sont remplis. Dans ce type de structure, il ya trois cations octaédriques par cellule de l'unité et la structure est décrit comme "trioctaédrique".

VI. 4. Classification des argiles

On peut distinguer quatre grandes familles d'argile caractérisées par des propriétés différentes selon Brindley [131], Brown [134], Caillierie [135] et Millot [136] :

VI. 4. 1. Kaolinites (minéraux à 7 Å) [130, 135] :

Structure 1:1 dioctahedral

Composition: $Al_2Si_4O_{10}(OH)_8$

Les espèces minérales: kaolinite [136], narcite [137], la dickite [138], halloysite [139], de la bauxite [140]. Ici, les charges au sein de l'unité structurale sont équilibrées. Il ya une légère substitution de Ti et Fe pour Al.

Ce type d'argile dites peu gonflantes. Une particule d'argile est formée d'un empilement de plusieurs feuillets. Chaque feuillet à une épaisseur approximative de 7Å^0 et est composée d'une couche de silice et d'une couche d'alumine (**Fig. 25**). Le contact entre les feuillets se fait suivant un plan contenant des ions d'hydroxyles OH^- de l'octaèdre et des ions d'oxygène O^{2-} du tétraèdre.

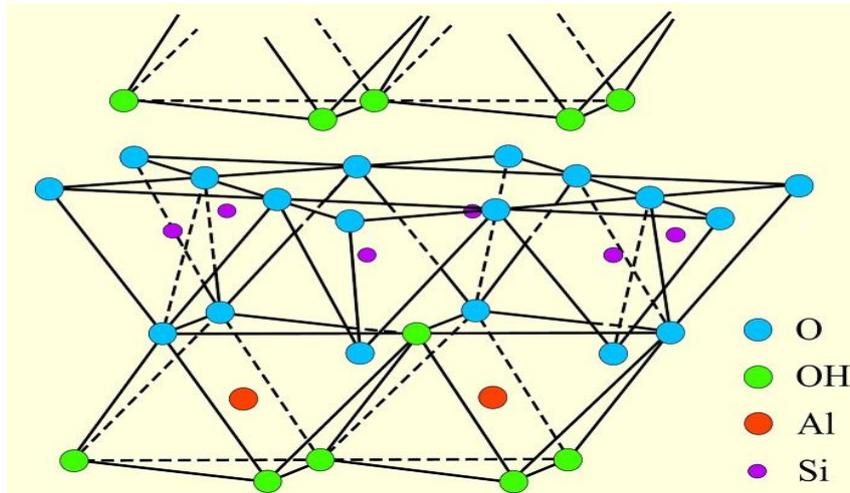


Figure 25 : la structure de kaolinite

Les liaisons interfoliaires, résultant de l'effet combiné de liaisons d'hydrogène et de la force de Van Der Waals, confèrent un lien assez fort. Les feuillets sont alors soudés les uns aux autres par des forces de liaisons très importantes rendant la kaolinite peu sensible au gonflement.

VI. 4. 2. Les Smectites (minéraux à 10 Å) [130,135]

Ce groupe de minéraux contient deux couches dioctaédrique ou trioctaédrique et une couche tétraédrique.



Les Smectites (Montmorillonites, Beidellite, Nontronite, Hectonite, Saponite, Sauconite) [141] sont des argiles dites potentiellement très gonflantes.

Le feuillet élémentaire est composé, comme pour l'illite, d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice.

L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10Å^0 (Fig. 26). Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites et des illites. La faiblesse de ces liaisons leur confère de grandes surfaces spécifiques et de forts potentiels de gonflement.

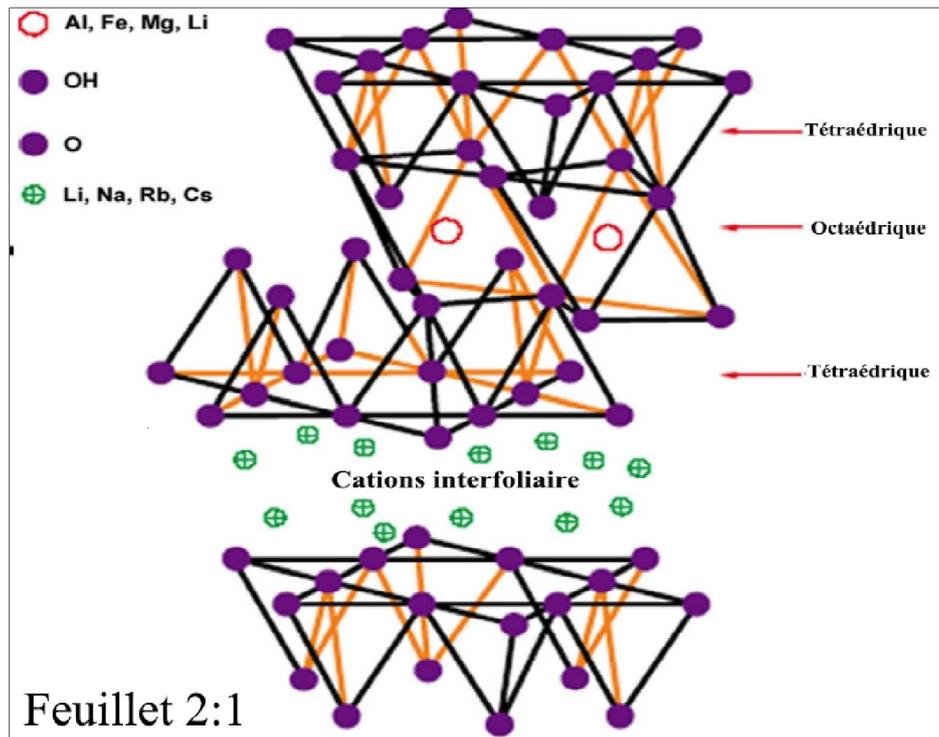


Figure 26 : Structure de la Montmorillonite

VI. 4. 3. Illite (minéraux à 14 Å) [135]

Les illites sont des argiles dites potentiellement gonflantes. Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites. Le feuillet élémentaire de l'illite est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice.

L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 \AA (Fig. 27). Des substitutions de Al^{3+} par Mg^{2+} et Fe^{2+} , ainsi que de Si^{2+} par Al^{3+} , sont possibles [142]. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations de potassium K^+ .

La présence de ces cations contribue à renforcer les liaisons interfeuillets. Le comportement des illites se rapproche alors de celui des kaolinites.

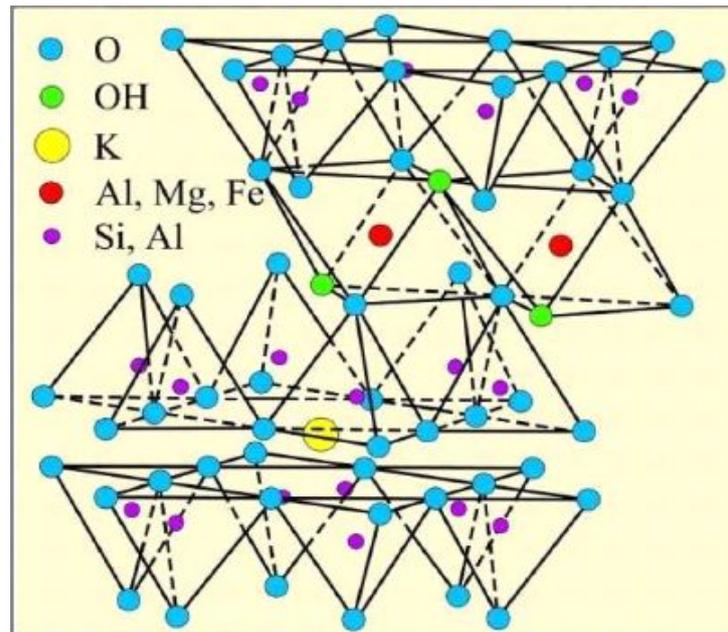


Figure 27 : Structure d'illite

VI. 5. Propriétés des argiles

Compte tenu de sa structure et texture, l'argile possède des propriétés physicochimiques diverses. Nous détaillons dans ce qui suit quelques unes des propriétés les plus intéressantes à étudier.

VI. 5. 1. Capacité de gonflement [130]

Beaucoup de minéraux argileux absorbent l'eau entre leurs couches, qui se déplacent en dehors et les gonfle d'argile. Pour gonflement efficace, l'énergie libérée par des cations et / ou la couche solvation doit être suffisante pour surmonter les forces d'attraction (telles que la liaison hydrogène entre les couches) adjacents.

Dans 1:1 (OT) minéraux d'argile (kaolinite), de l'eau forme de fortes liaisons hydrogène avec des groupes hydroxyle sur des couches octaédriques hydrophiles, permettant le gonflement de se produire.

Avec 2:1 (TOT) des minéraux argileux, la capacité à gonfler dépend de la solvation des cations entre les couches et charge de couche.

Le degré de gonflement peut être observé en mesurant la séparation entre les couches en utilisant la spectroscopie de diffraction des rayons X.

VI. 5. 2. Capacité d'échange cationique (CEC)

La substitution isomorphe d'atomes de métal dans le réseau de l'argile peut conduire à une charge globale négative sur les couches d'argile individuelles.

Cette charge est compensée par des cations qui existent dans la région entre les couches de l'argile connues comme la région de la couche intermédiaire. Ces cations entre les couches sont des cations échangeables et peuvent échanger leur place avec d'autres cations dans des conditions appropriées [143].

La capacité d'échange de cations (CEC) des minéraux argileux dépend de la taille des cristaux, le pH et le type de cation échangeable [144], habituellement mesurée en milliéquivalents par 100 g d'argile sèche.

Dans des argiles naturelles il ya une variabilité dans les cations entre les couches équilibrage de charge, qui tendent à être petites espèces inorganiques tels que cations Na^+ et Ca^{2+} . Cependant, ces petits cations simples peuvent être échangés contre des espèces les plus complexes, y compris des molécules alkyle-ammonium.

Une étude expérimentale récente de l'adsorption d'un polymère breveté d'amine quaternaire polycationique sur trois minéraux argileux différents fourni des preuves clair que, dans le cas de la montmorillonite, l'intercalation du polymère dans les espaces intercalaires se produit avec un échange de polymère avec des cations intercalaires [145]. Comparaison des isothermes d'adsorption avec l'évolution de la CEC avec addition de polymère a démontré que cet échange de cations constitué le mécanisme d'adsorption principale. En outre, les surfaces à base de silicate de feuilles tétraédriques de minéraux argileux sont relativement hydrophobes permettant l'intercalation de molécules organiques neutres tels que les polyéthers [146].

VI. 5. 3. Acidité :

Une source importante d'acidité dans les argiles est la génération de protons à partir de l'ionisation des molécules d'eau coordonnés à cations échangeables.

Cela se produit en raison de l'espace interlamellaire. Le proton ainsi généré se fixe à un atome d'oxygène de la surface. L'acidité est donc cruciale dépend de la nature et de la

concentration des cations échangeables. Certains de ces cations peuvent être des protons ou des cations de polarisation (ex. Al^{3+}) qui donnent lieu à une forte acidité de Bronsted [147]. Plus l'électronégativité de M^+ , le plus fort sont les sites acides générés. Acidité de Bronsted découle également des groupes hydroxyle terminaux et forme les atomes d'oxygène de pontage. En outre, les minéraux argileux ont couche de surface et des défauts de bords, ce qui aboutirait à plus faible de Brønsted et / ou une acidité de Lewis [130].

VI. 6. Modification des argiles

Argiles naturelles ne peuvent pas être des catalyseurs efficaces. Mise en forme des propriétés telles que l'acidité, la porosité, la stabilité thermique, la résistance mécanique, etc. Du catalyseur peut être effectuée avec une modification de l'argile par divers procédés dans le but de faire face à ce besoin. Diverses méthodes de modification comprennent l'activation de l'acide, échange de cations, l'intercalation, de piliers, de modification organique, greffage chimique etc.

VI. 6. 1. Activation par l'acide

Une des modifications chimiques les plus communs des argiles, utilisées à des fins industrielles et scientifiques est l'activation par les acides.

Ce traitement consiste de l'argile avec une solution d'acide minéral, généralement HCl ou H_2SO_4 . La tâche principale est d'obtenir du matériel partiellement dissous de l'augmentation de superficie, la porosité et la surface acidité [148]. Du point de vue industriel, le terme « argiles activées par un acide » était principalement réservé aux bentonites traitées à l'acide.

Argiles activées par un acide ont bénéficié d'un regain d'intérêt dans leur rôle de grande surface supports pour catalyseurs respectueuses de l'environnement dans l'alkylation Friedel-Crafts et réactions d'acylation [149,150].

VI. 6. 2. L'échange de cations

Les smectites présentent la plus forte concentration de cations entre les couches, elles ont des capacités plus élevées d'échange de cations (en général de 70 à 120 méq / 100 g). Défauts structuraux sur les bords de la couche donnent lieu à la CEC supplémentaires et une petite quantité de la capacité d'échange d'anions. L'argile a une couche d'eau interlamellaire contenant des cations dissous en sandwich entre des feuilles de type aluminosilicate au cours desquels deux couches tétraédriques de silice externes entourent couche octaédrique interne d'alumine dans une structure (TOT). En remplaçant les ions intercalaires avec une haute densité de charge des cations tels qu' Al^{3+} , Zn^{2+} et Fe^{2+} acidité peut être communiquée dans l'argile et peut être utilisée pour une large gamme de transformations organiques [151]. Dans ce travail, l'argile de Maghnia (Montmorillonite) est activée par une solution de persulfate de cuivre ($CuSO_4$), et par nitrate de chrome ($CrNO_3$) pour donner la Maghnite- Cu^+ (Mag-Cu) et Mag-Cr respectivement. Et la Montmorillonite (Cloisite) fourni par SOUTHERN CLAY PRODUCTS, est modifiée par les sels de Diazonium.

VI. 6. 3. Intercalation

Montmorillonite peut efficacement adsorber divers composés organiques, ioniques ou neutres, dans ses couches intermédiaires. L'intercalation est assez facile accomplie par agitation magnétique d'argile dispersée dans la solution aqueuse avec une quantité appropriée d'ions clients dissous dans l'eau ou smectites ajouté directement sous forme de poudre. Cette intercalation peut être utilisée comme sonde pour l'identification de minéraux argileux 2:1 [152].

Les smectites peuvent être exfoliée dans des matrices polymères par polymérisation in situ et nano-composites argile/polymère présentent une amélioration des propriétés mécaniques par rapport à ceux de l'argile seule [153], qui a attiré un intérêt croissant au cours des dix dernières années [41,51,154,155].

VII. Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, ont été développés trois thèmes majeurs ; nanocomposites, polymères conducteurs et les argiles, qui s'articulent autour d'un sujet central : la polyaniline et son dérivé le 4-amino benzyl amine, ce polymère conducteur aux propriétés physicochimiques intéressantes pour un large domaine d'application. Les méthodes de synthèse de la polyaniline, les plus couramment utilisées, sont des méthodes conventionnelles chimiques ou électrochimiques mais une méthode plus originale, plus propre et plus rapide existe : la polymérisation In-Situ (utilisée dans ce travail de thèse).

REFERENCES

- [1] S. Sinha Ray, M. Okamoto / *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539–1641 (2003)
- [2] L.A. Savas, M. Hancer / *Applied Clay Science* 108, 40–44 (2015)
- [3] A.F. Baldissera et al. / *Synthetic Metals* 183, 69– 72 (2013)
- [4] E.F. Abdrashitov et al. / *Solid State Ionics* 286, 135–140 (2016)
- [5] O.C. Wokadala et al. / *Polymer* 71, 82-92 (2015)
- [6] K. Sahithya et al. / *Process Safety and Environmental Protection* 99, 43–54 (2016)
- [7] L. Ahmadian-Alam et al. / *Chemical Engineering Journal* 284, 1035–1048 (2016)
- [8] H. Ozkazanc / *Materials Research Bulletin* 73, 226–232 (2016)
- [9] Herron N, Thorn DL. *Advanced Materials* 10, 1173–84 (1998)
- [10] A Illaik, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2008)
- [11] M Châtain - AM5000): *Techniques de l'Ingénieur*, (2001)
- [12] G CAMUS - N4803 : *Techniques de l'Ingénieur*, (2014)
- [13] P. Motamedi, R. Bagheri / *Composites Part B* 85, 207-215(2016)
- [14] L. García-Cruz et al. / *Journal of Membrane Science* 498, 395–407 (2016)
- [15]G. Mittal et al. / *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21, 11–25 (2015)
- [16] M. Mounika and K. Ravindra / *Materials Today: Proceedings* 2, 3610–3618 (2015)
- [17] F. Molaei et al. / *Journal of Molecular Structure* 1095, 8–14 (2015)
- [18] PD. Shepherd, Golemba FJ, Maine FW. *Adv Chem Ser*, 134-41 (1974)
- [19] Y Kojima et al./ *J Appl Polym Sci*, 31-983 (1993)
- [20] RA Vaia et al./ *Chem Mater* 5, 1694–6 (1993)
- [21] JW Gilman et al./ *SAPME J* 33, 40–6 (1997)
- [22] P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides / *Progress in Polymer Science* 35, 902–958 (2010)
- [23] JW GILMAN. *Appl. Clay Sci.* 15, 31-49 (1999).
- [24] M. M. Abolhasani et al./ *PloS one*, 9(2), e88715. (2014)

- [25] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides / *Progress in Polymer Science* 33 1119–1198 (2008)
- [26] H. Fischer. *Mater Sci Eng C* 23, 763–72 (2003)
- [27] D.R. Paul, L.M. Robeson / *Polymer* 49, 3187–3204 (2008)
- [28] G.M. do Nascimento et al. / *Polymer* 47, 6131-6139 (2006)
- [29] J.M. GLOAGUEN, J-M. LEFEBVRE – AM 5 205: *Techniques de l'ingénieur*, (2007)
- [30] V. Mittal, Royal Society of Chemistry, P001-P004, (2010)
- [31] D. Adame, G.W. Beall / *Applied Clay Science* 42, 545–552(2009)
- [32] T.D. Fornes et al. / *Polymer* 42, 9929-9940 (2001)
- [33] Zare, Y., *Waste Manag.* 33, 598–604 (2013)
- [34] A. Giannakas et al./ *Carbohydrate Polymers*, 140, 408-415 (2016).
- [35] M. Fasihi, M.R. Abolghasemi, *J. Appl. Polym. Sci.* 125, E2–E8 (2012)
- [36] A. Blumstein, *Journal of polymer science; Part A* 3, 2665-2672 (1965).
- [37] NT Dintcheva et al./ *Polymer Degradation and Stability* 122, 88-101, (2015)
- [38] SS Ray, et al./ *Chem Mater* 15, 1456–65 (2003)
- [39] Lange J, Wyser Y. *Packag Technol Sci* 16, 149–58 (2003)
- [40] S. BOURBIGOT et al. / –AM 5 330: *Techniques de l'ingénieur*, (2006).
- [41] C Lu, et al. / *Polymer Degradation and Stability*, 114, 16-29. (2015).
- [42] K. R. Mahesh, et al. / *Key Engineering Materials*, 659, (2015).
- [43] KM Holder et al. / *Journal of Materials Science*, 50(6), 2451-2458, (2015).
- [44] T. Jiang et al. / *European Polymer Journal* 41, 459–466, (2005)
- [45] M Tortora et al. / *Macromol. Mater. Eng.* 287, 243–249, (2002)
- [46] G Gorrasi et al. / *Macromol. Symp.* 203, 285-294, (2003)
- [47] Y Kojima et al. / *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31(4), 983-986, (1993).
- [48] I. Halasz et al. / *Journal of Colloid and Interface Science* 441, 65–70, (2015)
- [49] O Ujianto et al. / *Advanced Materials Research* 1105, 46-50, (2015)
- [50] S. Saravanan et al. / *Composites Science and Technology* 117, 417-427, (2015)
- [51] Y Djebara et al. / *Composites Part B: Engineering* 86, 135-142, (2016)
- [52] Iijima S. / *Nature* 354(6348), 56–8, (1991)

- [53] P. M Ajayan et al. / *Science* 265, 1212-14, (1994)
- [54] A.M. Díez-Pascual et al. / *Progress in Materials Science* 67, 1–94, (2015)
- [55] M M.Barsan et al. / *Analytica chimica acta*, 881, 1-23, (2015)
- [56] Wu T, et al. / *Mater. Chem. Phys* 129, 932–8, (2011)
- [57] T Liu et al. / *Macromolecules* 37, 7214–22, (2004)
- [58] Wang W et al. / *J Mater Chem A*;1, 776–82, (2013)
- [59] Prashant Jindal et al. / *Materials Today: Proceedings* 2, 1364 – 1372, (2015)
- [60] L.n. Fan, X.c. Xu / *Composites Science and Technology* 118, 264-268, (2015)
- [61] S M. Thorat et al./ *In Physics and Technology of Sensors (ISPTS), 2015 2nd International Symposium on* (pp. 133-137). IEEE. (2015)
- [62] R Kumar et al. / *Applied Nanoscience* 5(1), 53-61, (2015)
- [63] Vollath, D.; Szabó, D.V. / *J. Nanopart. Res.* 1, 235-242, (1999)
- [64] Humberto Palza. *Int. J. Mol. Sci.* 16, 2099-2116, (2015)
- [65] F. Molaei et al. / *Journal of Molecular Structure* 1095, 8–14, (2015)
- [66] U. Riaz et al. / *Materials Research Bulletin* 71, 75–90, (2015)
- [67] J. Gong et al. / *Sustain. Energy Rev.* 16, 5848–5860, (2012)
- [68] D.V. Talapin et al. / *Chem. Rev.* 110, 389–458, (2010)
- [69] E. Kazuma, T. Tatsuma, *Chem. Commun.* 48, 1733–1735, (2012)
- [70] A. M. Mazrouaa, *Polypropylene nanocomposites*. INTECH Open Access Publisher (2012).
- [71] M. S. Freund, & B. A. Deore, *Self-doped conducting polymers*. John Wiley & Sons, 20-25, (2007)
- [72] H. Shirakawa, et al. / *Chemical Communications* 578, (1977)
- [73] A. J. Heeger, *Reviews of Modern Physics*, 73, 681, (2001).
- [74] H. Letheby, *Journal of the Chemical Society* 15, 161, (1862)
- [75] P.J. Kaveeta, et al. / *Nano Biomed. Eng.* 4, 144-149, (2012)
- [76] K. MOLAPO, et al. / *International Journal of Electrochemical Science* 7, 11859-11875, (2012)
- [77] J. C. Dubois et P. Michel, *EI 860 : Techniques de l'ingénieur*, (1993).
- [78] S. Etienne et L. David, 'introduction à la physique des polymères', Dunod, Paris (2002).

- [79] M. Armand; Solid States Ionics 745, 9-10, (1983).
- [80] K.D. Kreuer et al. / Chem. Rev., 104, 4637, (2004).
- [81] Y. Ito, et al. / J. Polym. Sci, 13, 1943, (1975).
- [82] J. H. Edwards, et al. / Tolmacheva, Anal. Chem, 56, 1000 (1996).
- [83] M. El Rhazi, Thèse de Doctorat Université Paris VI, (1992).
- [84] R.B. Seymour, (éd) Conductive polymers. Plenum Press: New York, 23-47, (1981)
- [85] J.C. Grunlan, et al. / Polymer 42, 6913, (2001)
- [86] A. Pron et al. / Synthetic Metals, 24(3), 193-201, (1988)
- [87] A. Pron, P. Rannou, Progress in polymer science 27, 135-190, (2002)
- [88] A. J. Attias, E1 862-1 : Techniques de l'ingénieur, traité d'électronique, 1-20, (2002)
- [89] S. Martin. Thèse du doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I. France. (2006).
- [90] Edward Song and Jin-Woo Choi. Nanomaterials 3, 498-523, (2013)
- [91] A.G. Macdiarmid, et al. / Synth. Met. 18, 285–290, (1987)
- [92] M.A. Abd El-Ghaffar et al./ Arabian Journal of Chemistry 8, 771–779, (2015)
- [93] MacDiarmid, A. G. Angew. Chem., Int. Ed. 40, 2581–2590, (2001)
- [94] N. Casado et al. / Progress in Polymer Science 52, 107–135, (2016)
- [95] S. Stafström, et al. / Phys. Rev. Lett. 59, 1464–1467, (1987)
- [96] J. L. Reddinger, & J. R. Reynolds, Springer Berlin Heidelberg 145, 57-122, (1999).
- [97] J. S. Shayeh, et al. / Applied Surface Science, 353, 594-599, (2015)
- [98] A.A. Syed, M.K. Dinesan, Talanta 38, 815–837, (1991)
- [99] D. Li, et al. / Acc. Chem. Res. 42, 135–145, (2009)
- [100] H.V.R Dias, et al. / Chem. Commun, 976–978, (2006)
- [101] W. Liu, et al. / J. Am. Chem. Soc. 121, 71–78, (1999)
- [102] E. Marie, et al. / Macromolecules 36, 3967, (2003)
- [103] I. Sapurine et al./ Polym Int 64, 452-465, (2015)
- [104] T. Briere. Cours et exercices de chimie [en ligne]. Disponible sur : <http://www.chimie-briere.com/>

- [105] B. Alfano, et al. / In AISEM Annual Conference, 2015 XVIII (1-4). IEEE, (2015).
- [106] P. Saini, V. & Choudhary, Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP), 53(5), 320-327, (2015)
- [107] C. MENARDO et al. / Synth. Met., 25, 311, (1988)
- [108] H. Yan, et al. / Electrochimica Acta, 182, 437-444, (2015).
- [109] X. Z. Gao, et al. / Chemical Engineering Journal, 283, 682-691, (2016).
- [110] Q. Liu, et al. / Polymer Engineering & Science, 55(2), 322-326, (2015).
- [111] A. Bahramian, & D. Vashae, Solar Energy Materials and Solar Cells, 143, 284-295, (2015).
- [112] T.J. Pan et al. / Journal of Power Sources 302, 180-188, (2016)
- [113] S. Jafarzadeh et al. / Progress in Organic Coatings 90, 154–162, (2016)
- [114] S. Meshram, et al. / In Physics and Technology of Sensors (ISPTS), 2015 2nd International Symposium on (196-199). IEEE, (2015).
- [115] L. Wang et al. / Catalysis Communications 74, 55–59, (2016)
- [116] W. Li et al. / European Polymer Journal 66, 513–519, (2015)
- [117] Y. Wang et al. / Energy Conversion and Management 98, 322–330, (2015)
- [118] A.M. Youssef, RSC Adv. 4, 6811–6820, (2014)
- [119] S. Chuekchang., et al./ IMCS 2012 – The 14th International Meeting on Chemical Sensors (2012).
- [120] E. Errais. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg. (2011)
- [121] M. Giammatteo, et al. / Miner. Petrogr. Acta 327– 337, (1997)
- [122] J. Bech, Ed. Reales Soc. Esp. Física y Química. Univ. Granada, 15– 17, (1996)
- [123] C. Abdelouahab, Analisis, 16 (5), 292–299, (1988)
- [124] F. Veniale, AIPEA. Rimini (Italy), 205– 239, (1997)
- [125] N. MANSOUR. Thèse de master, Université d’Oran, (2014)
- [126] E.I. UNUABONAH, et al. / Journal of Hazardous Materials 144, 386–395, (2007)
- [127] G. Millot, (Géologie des argiles), édition Masson, chapitre 10 et 14, Paris, (1963)

- [128] D.M. Moore, and R.C. Reynolds Jr., Oxford University Press, New York, USA, (1989)
- [129] S. MADDI et al. / RE99 : Techniques de l'ingénieur, (2007)
- [130] E. Nissame. Thèse de doctorat en chimie. Université d'Inde. (2014)
- [131] G. W. Brindley. Mineralogical Society of Great Britain. Mineralogical Society. Londres, pp. 345 (1951)
- [132] G. Brown. Mineralogical Society. Londres. pp 544 (1961).
- [133] S. Caillere, S. Henin. Masson & Cie. Paris Ed., pp 355 (1965).
- [134] G. Millot. Masson. Surv Bull. pp 101-113 (1954).
- [135] T. CHOUCHANE. Thèse de doctorat. Université d'ANNABA (2009)
- [136] F.J.O Wicks, and D.S Hanley; Min. Soc. Am. Washington, DC. 19,91(1988)
- [137] G.W Brindley, and G. Brown, Miner. Soci. London (1980)
- [138] J.M. Adams, and A.W. Hewat, Clays & Clay Miner. 29,316, (1981)
- [139] A.S. Bukin, Drits, et al. / Clays & Clay Miner. 37,297, (1989)
- [140] J.D. Hobbs, et al. / Amer.Miner. 82, 657 (1997)
- [141] R.T. Martin, et al. /Clays & Clay Miner. 39, 333 (1991)
- [142] M.ALKAN, et al. / Microporous Mesoporous Mater. 101, 388–396, (2007)
- [143] R.L. Anderson et al. / Earth-Science Reviews 98, 201–216, (2010)
- [144] T.J. Pinnavaia, Intercalated clay catalysts. Science 220, 365–371, (1983)
- [145] C. Blachier, et al. / Journal of Colloid and Interface Science 336, 599–606, (2009)
- [146] (a) R.E. Grim, Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill Book Company, New York, (1968).
- (b) R.E. Grim, & N. Guven, Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses (Vol. 24). Elsevier. (2011)
- [147] J. M Thoamas, et al. / Journal of Catalysis, 78(1), 197-208, (1982)
- [148] M. H. K. Siddiqui, Pergamon Press, London, 86, (1968)
- [149] D. R. Brown, Geol. Carpathica-Clays, 45, 45, (1994)
- [150] J. H. Clark, et al. / Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1117, (1994)
- [151] G.V Shanbhag, and S.B Halligudi ; J. Mol. Catal A: Chem. 222, 223, (2004)
- [152] G.V. Shanbhag, S.B. Halligudi; J. Mol. Catal A: Chem. 222, 223, (2004)

[153] P.C. Lebaron, et al. / Appl. Clay. Sci. 15, 11, (1999)

[154] I. AKHRIF et al./ Int. J. of Multidisciplinary and Current research, 3. (2015).

[155] Ö. Egri et al. / Carbohydrate Polymers 137, 111–118, (2016)

I. Introduction

Nous allons décrire dans ce chapitre l'ensemble des réactifs et monomères utilisées au cours des différentes études. Les réactifs chimiques utilisés pour la synthèse des nanocomposites dans le chapitre II proviennent des différents fournisseurs (Aldrich, Merck ou Riedel-de Haen)

L'objectif de ce chapitre est de répertorier les modes opératoires de synthèse et de purification, que nous avons utilisées. Il comprend aussi les procédés de synthèse des nanocomposites, et enfin les techniques expérimentales de caractérisation qui ont permis l'analyse et l'étude des propriétés des matériaux produits vont être aussi exposées.

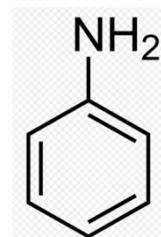
II. Les produits utilisés

II.1. Les monomères : Aniline et son dérivé le 4-aminobenzylamine

- **Aniline** (Aldrich) ;

Connue également sous les noms de aminobenzène, phénylamine ou benzèneamine, est un composé organique aromatique de formule chimique $C_6H_5NH_2$. L'aniline est un liquide huileux incolore, d'odeur désagréable, et facilement inflammable. Elle peut s'oxyder lentement au contact de l'air, pour former une résine de couleur brun-rouge. Elle présente les caractéristiques suivantes:

- Formule brute: C_6H_7N
- Masse Molaire: $M= 93.12 \text{ g/mol}$
- Les propriétés physiques :
 - Point de fusion : $-6 \text{ }^\circ\text{C}$
 - Température d'ébullition : $184 \text{ }^\circ\text{C}$
 - Solubilité : dans l'eau à $20,34 \text{ g/l}$, miscible dans l'éthanol et l'acétone.

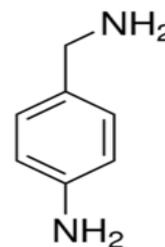


- **4-Aminobenzylamine (Aldrich)** : est une amine aromatique

Formule brute: $C_7H_{10}N_2$

Masse Molaire: $M = 122.17 \text{ g/mol}$

Degré de pureté : 99%



- Les acides inorganiques sont utilisés comme dopants: $HClO_4$ (Merck, 60%), HF_4 (Aldrich ; 50%) et HCl (Riedel-de Haen ; 37%)
- **Les solvants utilisés pour les testes de solubilité sans purification sont :**
 - **Diméthylsulfoxyde** (Merck ; 99%),
 - **Ethanol** (Merck ; 99.9%),
 - **Chloroforme** (Merck ; 99%),
 - **Ethylèneglycole** (Merck ; 99.5%),
 - **Dichloro méthane** (Aldrich ; 99%),
 - **Dichloro éthane** (Aldrich ; 99,8%),
 - **Diméthylformamide** (Merck ; 99.5%),
 - **Diéthyléther** (Merck ; 99.5%)
 - **Dioxanne** (Merck ; 99.8%)
- **L'eau distillée** : est utilisée pour la préparation des solutions et pour la purification des différents produits résultants est obtenue d'une Gesellschaft für Labortechnik mbH (D-309 38 Burgwedel) avec une opération de distillation d'une fois.
- **Le persulfate d'ammonium** (Riedel-de Haen ; 98%) : est utilisé comme oxydant.
- **L'argile** : **Maghnite** (gisement de Maghnia, Tlemcen) et **Montmorillonite** (southern clay products)

- **Chlorure de sodium** : utilisé pour la mise en forme sodique de la Maghnite par échange d'ions
 - Formule chimique : NaCl
 - Masse moléculaire : $M = 58.44$ g/mol
 - Aspect : cristaux blancs

- **Sulfate de cuivre** : utilisé dans la modification cationique de la Maghnite
 - Formule brute : CuSO_4
 - Masse moléculaire : $M = 159.609$ g/mol

- **Nitrate de Chrome** : employé pour l'échange cationique entre les feuillets de la Maghnite
 - Formule brute : CrNO_3
 - Masse moléculaire : 238.011 g/mol

III. Traitement de la Maghnite

Dans un ballon de 500 ml, 20g de Maghnite broyée sont dispersés dans 200ml de solution chlorure de sodium (NaCl) et mettre sous agitation pendant 24 heures à température ambiante (environ 20°C).

Le produit obtenu est filtré, puis lavé avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation, ensuite séché dans l'étuve à 110°C pendant 12 à 24 heures. Après on s'assure que notre Maghnite-Na soit bien conservé dans des flacons scellés à l'abri de toutes traces d'humidité ou d'impureté. **Avant chaque usage, la Maghnite activée doit être séchée sous vide à une température de 110°C durant 30 minutes pour éliminer le maximum d'eau.**

C'est donc à partir de maghnite-Na que nous préparons la maghnite modifiés par des ions de cuivre (solution de CuSO_4 (1M)), et par les ions de chrome (solution de CrNO_3 (1M)).

IV. Description des expériences :

IV.1. Synthèse des nanocomposites par polymérisation In-Situ

Une quantité d'argile modifié a été dispersé dans 100 ml d'eau desionisée en utilisant ultrasonication (un mélangeur sonique " haake rheomix 600") à la base d'un volume fixe de 70% de remplissage et à une température de 60 ° C.

La vitesse du rotor a été réglée à 120 tours par minute et le temps de mélange total, y compris sonication était 5h pour permettre le gonflement de la Maghnite-modifié. Ensuite, 0,022 mole d'4-amino-benzyl amine et / ou de l'aniline a été ajoutée, suivie de l'addition d'acide perchlorique HClO_4 pré-refroidie (1M). Le mélange a été agité pendant 24 h jusqu'a ce que les monomères étaient entièrement intercalés dans la Maghnite-modifié, et une dispersion limpide.

Ensuite, une solution de persulfate d'ammonium 0,1 M pré-refroidie (dissous dans HClO_4 aqueux (1M)) a été ajouté goutte à goutte, et le mélange a été agité magnétique pendant encore 24 heures à la température $T=60^\circ\text{C}$. Le précipité obtenu des nanocomposites polymère /Maghnite-modifié a été séparé par filtration du mélange réactionnel, et on le lave plusieurs fois avec de l'eau desionisée et de méthanol pour éliminer les monomères non réagis et HClO_4 et séché sous vide à 60 ° C pendant 24 h.

V. Techniques de caractérisation:

Pour pouvoir caractériser nos produits, nous avons fait appel à des techniques d'analyses : FRX, IR, DRX, UV, VC, ATG, XPS, MET et les tests de solubilité.

V.1. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) :

La fluorescence X est une propriété spectrale des atomes exploitée couramment en analyse chimique pour obtenir des renseignements qualitatifs ou quantitatifs sur la composition élémentaire de toutes sortes de mélanges solides ou liquides.

V.1.a. Principe général :

En spectroscopie de fluorescence X, l'échantillon à analyser est irradié par un faisceau de rayons X ou bombardé avec des particules, généralement des électrons ayant suffisamment d'énergie, pour que les atomes puissent être ionisés (ils perdent un électron) et émettre à leur tour un rayonnement dans le domaine des rayons X appelé rayonnement de fluorescence X.

Lorsqu'un atome en surface d'un échantillon est excité par des rayons X ou des électrons de forte énergie (supérieure au seuil d'ionisation), un électron est émis depuis une couche électronique interne, laissant un état vacant. Le système ainsi excité peut se désexciter en comblant la lacune électronique par un électron des couches externes. L'énergie disponible associée à cette transition peut :

- conduire à l'émission d'un photon X : c'est la fluorescence X
- être absorbée par un électron des couches externes, qui sera à son tour éjecté de l'atome (émission d'un électron Auger) (**Figure 01**)

L'énergie des électrons secondaires émis, est ainsi fixée par la différence entre l'énergie gagnée lors de la transition électronique de désexcitation interne entre les états électroniques impliqués et l'énergie nécessaire pour ioniser l'atome (potentiel d'ionisation). La différence d'énergie, fixée par la spectroscopie et donc la nature de l'atome concernée, est emportée sous forme d'énergie cinétique par l'électron émis.

L'analyse en énergie des électrons émis permet ainsi de déterminer la nature des atomes présents à la surface d'un échantillon. C'est la "spectrométrie Auger".

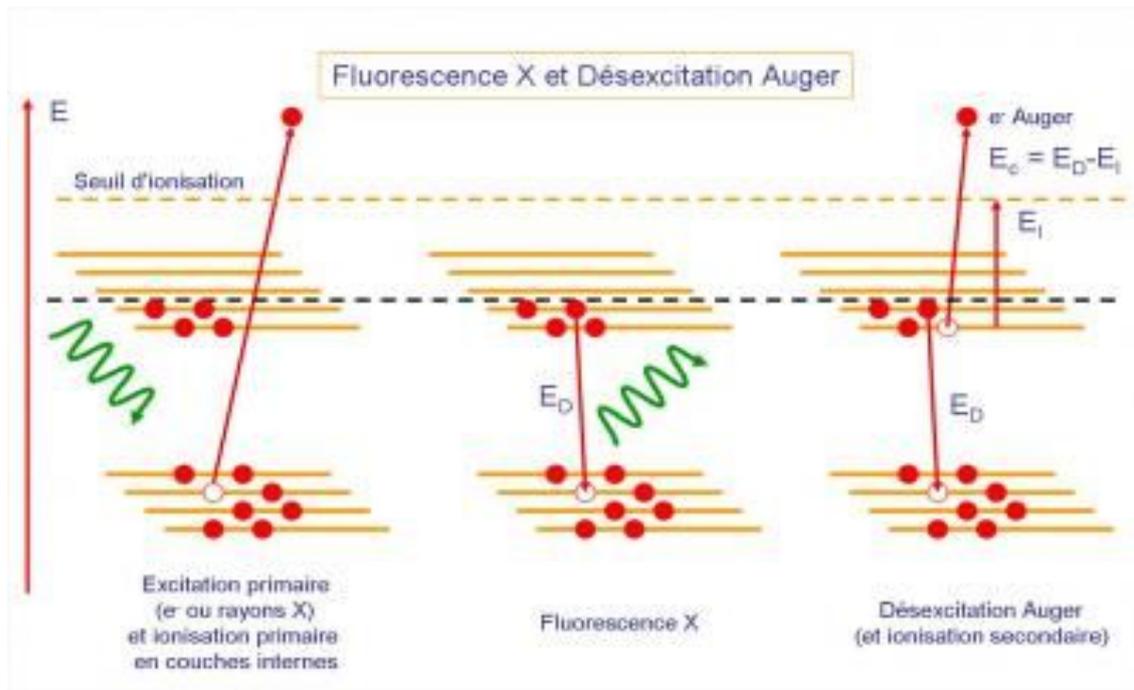


Figure. 01 : Diagramme d'énergie d'un atome excité par rayons X [1]

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

V.1.b. Appareillage d'essais :

La composition chimique de l'argile purifiée (Mag-Na^+), cuivreuse et chromée ont été effectués à l'aide d'un appareil de marque PHILIPS, modèle PW1480, avec un logiciel UNIQUANT II (**Figure 02**)



Figure. 02 : Le spectromètre FRX Philips, PW1480

IV.2. Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (FT- IR) :

La spectroscopie d'infrarouge est une méthode d'emploi courant, elle permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples.

IV.2.a. Principe général :

Le domaine infrarouge s'étend de $0,8\mu\text{m}$ à $1000\ \mu\text{m}$ (**Fig. 03**). Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ($0,8$ à $2,5\mu\text{m}$) soit (2500 - $4000\ \text{cm}^{-1}$), le moyen infrarouge ($2,5$ à $25\mu\text{m}$ soit 4000 - $400\ \text{cm}^{-1}$) et le lointain infrarouge (25 à $1000\mu\text{m}$ soit 400 - $10\ \text{cm}^{-1}$) [2].

Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR. La figure.02 montre un diagramme représentant les différents niveaux énergétiques quantifiés d'une molécule. En lointain IR, se sont les rotations moléculaires qui sont étudiées, dans le moyen IR, les vibrations (et les rotations-vibrations), et dans le

proche IR des vibrations plus complexes comme des harmoniques ou des combinaisons [3].

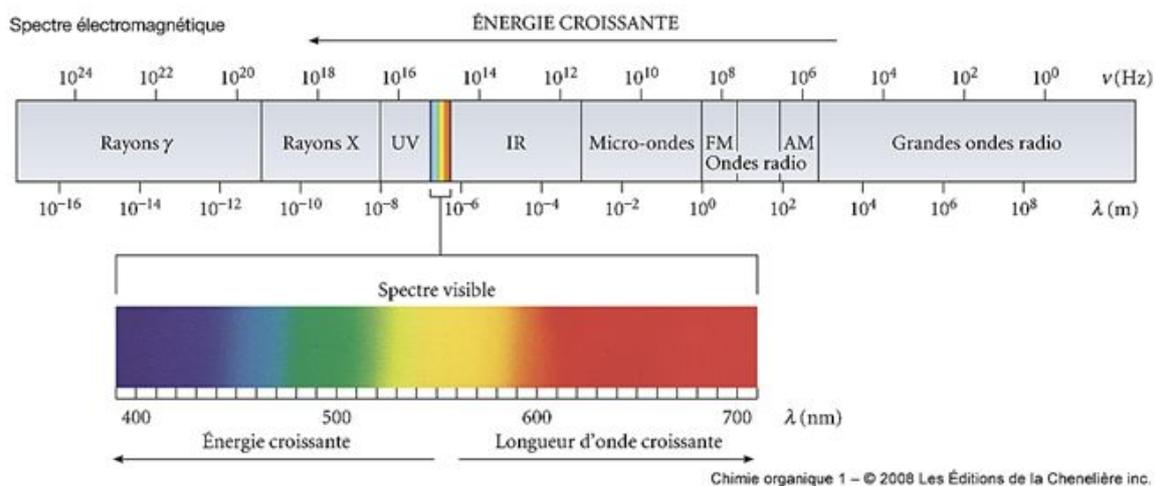


Figure. 03. Le spectre électromagnétique

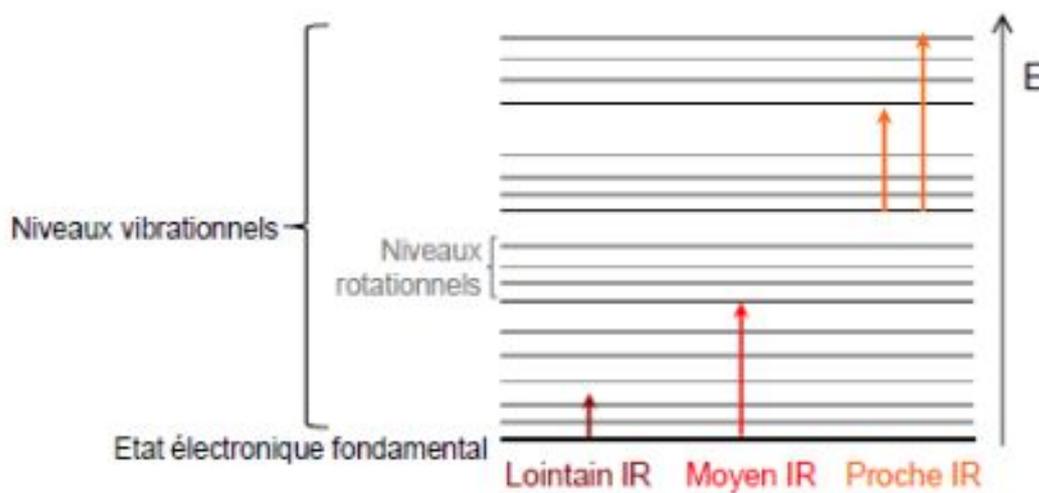


Figure. 04 : Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.

Lors de l'analyse, un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau, et l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident : l'échantillon a donc absorbé une partie de ce rayonnement. Le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule, entraînant une variation du moment dipolaire. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice [4].

La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, et dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [5].

Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Il existe différents types de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses
- les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

IV.2.b. Régions du spectre de l'IR :

Le spectre IR s'étale en général de 4000 à 600 cm^{-1} . Certains spectroscopes descendent en dessous des 600 cm^{-1} . On peut compartimenter le spectre IR en trois zones ;

- De 4000 à 1500 cm^{-1} , on observe les bandes d'allongement des groupements principaux : O-H, N-H, C-H, C=O, C=C.

- De 1500 à 1000 cm^{-1} , on a une partie plus complexe, qualifiée d'empreintes digitales du composé. On y trouve les bandes de déformation, mais aussi les bandes d'allongement C-O et O-H.
- Enfin, de 100 à 600 cm^{-1} , on trouve les bandes caractéristiques des structures éthyléniques ou aromatiques. Cette région inférieure complexe est également connue comme la «région d'empreinte digitale" parce que presque chaque composé organique produit un motif unique dans ce domaine - Par conséquent, l'identité peut souvent être confirmée par comparaison de cette région à un spectre connu [6].

IV.2.c. Appareillage d'essais :

L'appareil de mesure est un "spectromètre à transformée de Fourier". Il projette sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau est absorbé et les intensités de cette absorption.

Les spectres sont pris sur deux spectroscopies Bruker Alpha et Bruker Tensor 27 (**Fig. 05**) dans un intervalle de 500-4000 cm^{-1} . Les analyses ont été effectuées au niveau de laboratoire LCOMM.



Figure. 05 : les spectroscopies IR ; Bruker Alpha et Bruker Tensor 27

V.3. Diffraction des rayons X (DRX) :

Complément indispensable de l'analyse chimique élémentaire dans le cadre de l'identification de composés, La diffraction des rayons X est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux.

Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères amorphes, verres).

V.3.a. Principe

Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon x, de longueur d'onde λ , dirigé sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé. Pour chaque angle d'incidence (diffraction) du faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon x [7].

Lorsqu'un rayon x de longueur d'onde λ frappe sous un angle θ l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallin de l'argile, séparés par une distance d , un phénomène de diffraction surgit donné par la relation dite **loi de Bragg** :

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Où ;

λ est la longueur d'onde faisceau de rayons X

θ est l'angle de diffraction, en utilisant la radiation k_{α} de l'anode.

d distance réticulaire (distance entre les plans de diffraction)

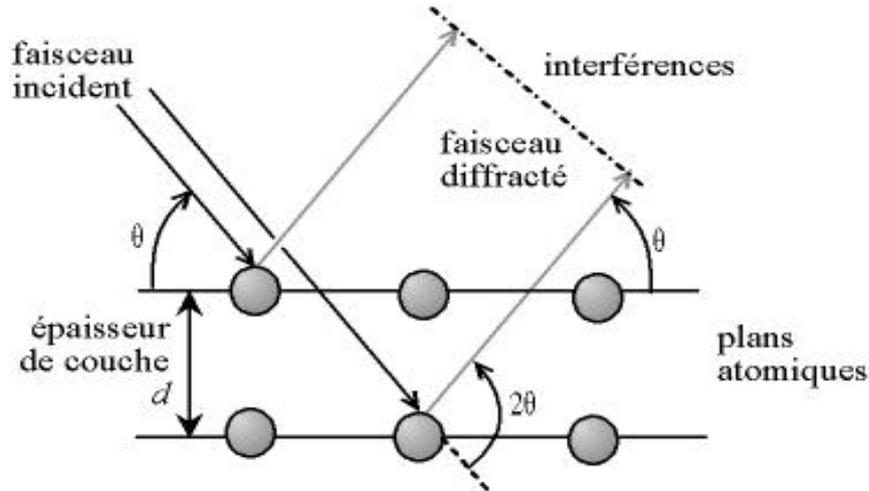


Figure. 06 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d [8]

V.3.b. Appareils ; (Figure 7 et 8)

Les mesures de diffraction des rayons X ont été prise avec un appareil Bruker Apex CCD, équipé avec un générateur de rayon X (Cu Ka Ni et filtre). La source des rayons X est alimentée par un courant de 40kV pour une intensité de 40mA.

La vitesse de balayage et la taille de pas étaient respectivement $0.08^\circ/\text{mn}$ et 0.05° . La raie utilisée est k_α de l'anode du cuivre $\lambda (\text{Cu}) = 1.54056 \text{ \AA}$. Les analyses ont été effectués au niveau de laboratoire de l'Université d'Oran-1 Ahmed Ben-Bella.



Figure. 07 : Diffractomètre de rayon X

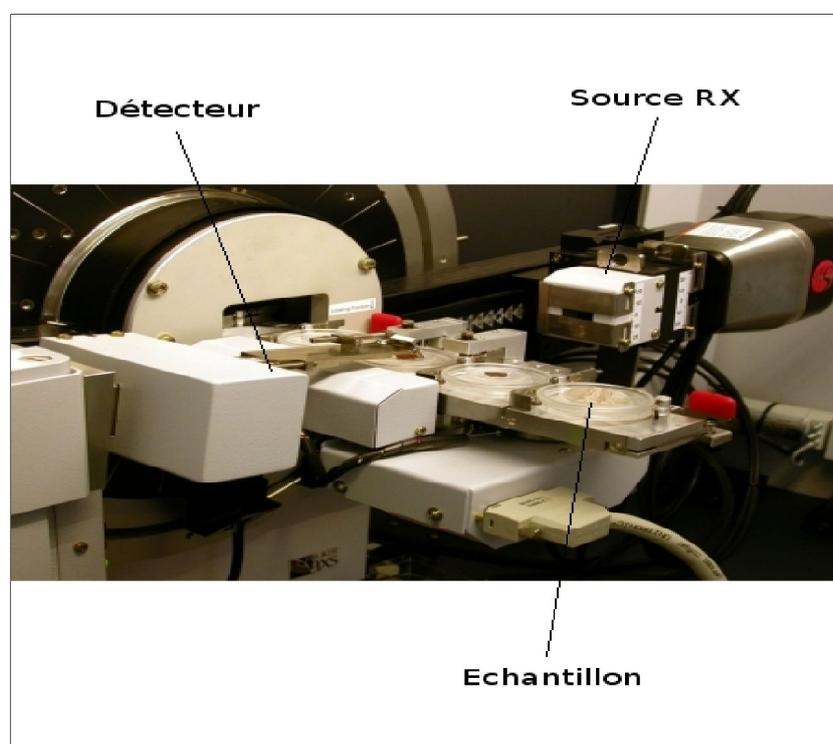


Figure. 08 : Zoom autour du détecteur

V.4.Spectroscopie UV-Vis :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité [9].

V.4.1. Principe

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

V.4.b. Appareils ; (Fig. 9)

Les spectres UV sont obtenus par Win ASPECT PLUS, et CARY 60 dans l'intervalle 260-700 nm. Pour les analyses en solution, une cellule de quartz (SiO_2) d'une dimension de 1x1 cm de côté et d'environ 5 cm de hauteur a été utilisée. Toutes les analyses ont été effectuées dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert (absorbance < 1.0). Les analyses ont été effectuées au niveau de laboratoire LCOMM.



Figure. 09 : les spectroscopies UV-Vis Win Aspect Plus et CARY 60

V.5. La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est un type de mesure électrochimique potentiodynamique qui permet d'étudier le comportement redox d'un matériau. La technique consiste à effectuer un balayage de potentiel et de mesurer le courant résultant. L'allure générale du graphique du courant en fonction du potentiel appliqué, aussi appelé cyclovoltammogramme, est présenté à la figure 10.

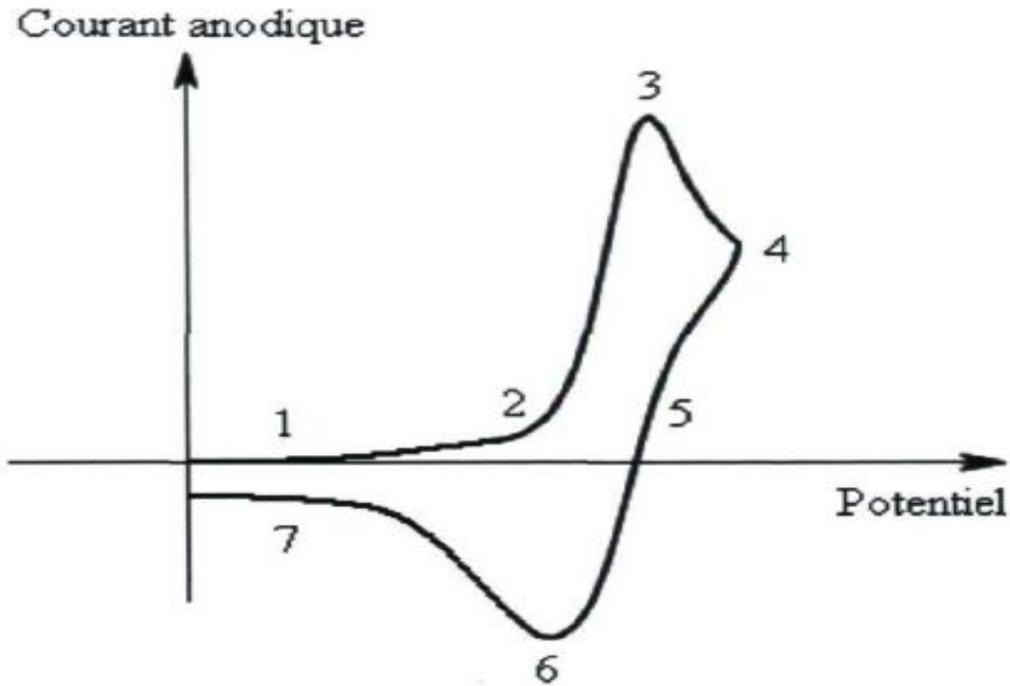


Figure 10. Allure générale d'un cyclovoltammogramme lors d'une oxydation réversible.

V.5.a. Principe [10]

L'analyse du cyclovoltammogramme permet de déterminer l'électrochimie à l'interface électrode-matériau. La section 1 correspond au potentiel initial E_i . Dans le cas présent, $E_i = 0$.

Lorsque le potentiel appliqué est suffisamment important pour permettre l'oxydation du matériau, un courant anodique est observé (2). Ce courant augmente rapidement jusqu'à un maximum (3) qui correspond au potentiel d'oxydation du matériau étudié. Ainsi, le matériau passe de sa forme neutre à sa forme oxydée.

Par la suite, le courant anodique diminue au fur et à mesure que la conversion de la molécule de sa forme neutre à sa forme oxydée s'effectue (4). Il s'ensuit un cycle de retour où le potentiel y est inversé. À un potentiel suffisant pour réduire la forme préalablement oxydée, on observe un courant cathodique (5). Ce courant augmente rapidement jusqu'à un maximum (6).

Par la suite, le courant cathodique diminue et le système est de retour à son potentiel de départ afin de terminer le cycle. On procède de façon similaire pour calculer le potentiel de réduction d'un matériau, à la différence que le balayage de potentiel est négatif.

V.5.b. Appareils :

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat Bio-Logic Sp-50 dans une cellule électrochimique classique de trois électrodes. L'électrolyte utilisé était une solution de (HClO_4 1M) dans et une solution de (H_2SO_4 0,5 M). L'électrode de travail et la contre-électrode sont des fils de platine et une électrode d'hydrogène réversible (RHE).

Les analyses ont été faites en solution avec un des électrolytes mentionnés ci-haut. Pour ce faire, 5mg du produit analysé est dissout dans l'électrolyte à l'aide d'un bain ultrason. Pour l'analyse des polymères, l'électrode de référence est un fil d'argent que l'on plonge directement dans l'électrolyte.

Toutes les analyses ont été effectuées à une vitesse de balayage de 50 mV/sec. La figure 11 présente un exemple de montage utilisé lors des mesures de voltampérométrie cyclique. Les analyses ont été effectuées au niveau de laboratoire d'électrochimie et matériaux (LEM), Université Ferhat Abbas Sétif-1.



Figure 11. Montage utilisé lors des mesures de voltampérométrie cyclique.

V.6. L'analyse thermogravimétrique (ATG) [11,12]:

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

V.6.a. Principe

- L' ATG est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte (gaz inerte: Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant (dioxygène).

- La thermogravimétrie est le fait de quatre acteurs :

- l'échantillon
- la masse
- le temps
- l'environnement

- L'objectif de cet analyse est caractériser les matériaux par mesure direct de leur variation de masse dans le thermo gramme qui correspond à la dégradation du polymère et donc à la libération de gaz.

V.6.2. Appareils (Fig.12)

Les caractéristiques thermiques et de décomposition des matériaux ont été déterminées par analyse thermique gravimétrique (TGA), réalisées sur un appareil Setaram Setsys Evolution 16, dans la plage de températures de 20 à 800 °C avec une vitesse de chauffage de 10 ° C / min sous un courant d'air à 20 ml / min.



Figure 12: Appareil TG-Setaram Setsys Evolution 16

V.7. La spectrométrie photoélectronique X (XPS):

Est une méthode physique d'analyse chimique, elle permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. Tous les éléments sauf l'hydrogène et l'Hélium sont détectables.

La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données. Cette technique d'analyse est non destructive.

V.7.a. Principe [13]

L'interaction de photons d'une source X avec la matière rend instables les atomes qui la composent. Cet apport d'énergie, pour peu qu'il soit suffisant, permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l'atome avec une énergie cinétique E_c . Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur énergie est suffisante, certains électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide.

Les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques.

La relation $E_l = h\nu - E_c - W_{\text{travail de sortie}}$ permet de déterminer l'énergie de liaison E_l des électrons et d'identifier les atomes dont ils proviennent. Ces grandeurs sont reportées sur le schéma 1 ci-dessous.

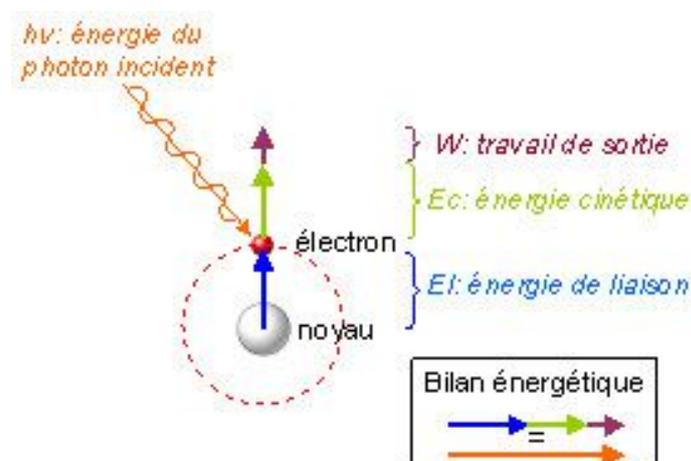


Schéma 1: Bilan énergétique pour l'XPS

V.7.b. Appareil (Fig. 13)

Les photoélectrons X (XPS) ont été enregistrés à l'aide des spectres de Thermo Fisher K-alpha du spectromètre avec un rayonnement monochromatique Al K α comme source de rayons X.

Les spectres XPS ont été obtenus avec une étape d'énergie de 0,05 eV avec un temps de séjour de 200 ms.



Figure 13: Spectromètre XPS Thermo Fisher K-alpha

V.8. La microscopie électronique en transmission (MET) :

Est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08

nanomètre. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique.

L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Il est aussi possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique. Contrairement aux microscopes optiques, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons, mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques.

V.8.a. Principe (Fig. 14)

Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla.

Les électrons du faisceau peuvent être traités soit comme des particules, soit comme des ondes. La physique de la formation de l'image est alors analogue à celle de l'optique photonique, et c'est en première approximation, avec l'outil simple qu'est l'optique géométrique que l'on peut étudier la formation de l'image en microscopie électronique à transmission [14]

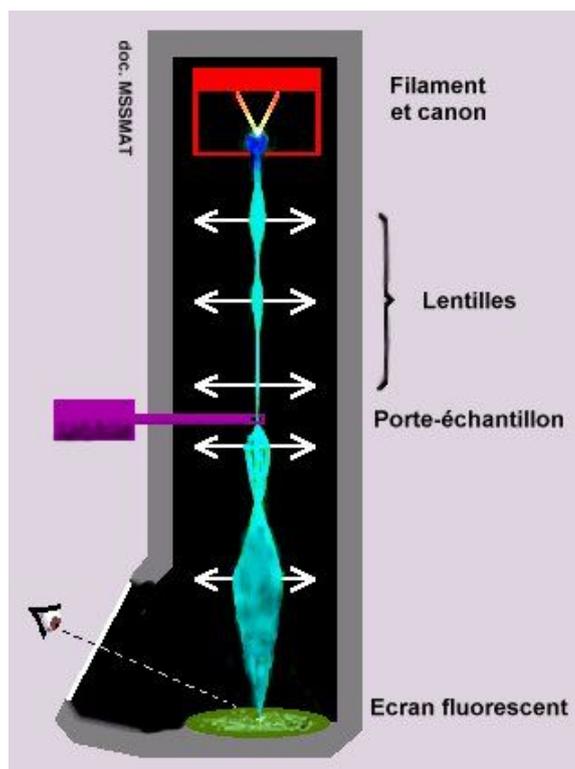


Figure 14. Principe de du microscope électronique en transmission

V.8.b. Appareil

Pour les observations micrographiques électroniques à transmission (MET), les échantillons ont été dispersés dans l'eau et supportés sur des grilles de MET. Les images ont été recueillies en utilisant un microscope JEOL (JEM-2010) (Fig.13), travaillant à une tension de fonctionnement de 200 kV.

Le MET est couplé avec EDX (détection des rayons X) pour l'élucidation de la composition chimique des échantillons.



Figure 15. Microscope JEOL (JEM-2010)

V.9. Testes de solubilité :

La solubilité est la capacité d'une substance d'être dissoute dans un solvant. Le test de solubilité est évalué en utilisant la méthode suivante : 5 mg du polymère est ajoutée à 0.5 ml du solvant. Le mélange est porté pendant 24h à température ambiante (environ 20°C), donc la solubilité est évaluée d'une façon semi-quantitative.

VI. Conclusion :

Ce chapitre présente la méthodologie expérimentale adoptée dans ce travail de recherche. Cette méthodologie porte d'abord sur l'étude expérimentale nécessaire au bon choix des produits utilisés. Ensuite, le protocole à suivre pour mener à bien les expériences. Enfin, la dernière partie de la méthodologie, il fallait aborder la définition, le principe et l'appareillage de chaque technique d'analyse utilisée pour la caractérisation des nanocomposites obtenus.

REFERENCES

- [1] « Spectroscopie d'électrons Auger et fluorescence X »
http://iramis.cea.fr/phocea/vie_des_labos/ast/ast_sstechnique.php?id_ast=2058
- [2] « cours de spectroscopie infrarouge » <http://www.univ-bouira.dz/fr/index.php/cours-a-telecharger/category/666-Dr%20MOUNI%20Lotfi-Chimie.pdf>
- [3] C. DAHER. Thèse de doctorat. Université pierre et marie curie. France (2012)
- [4] Hollas M.J. Spectroscopie, Sciences Sup, Edition Dunod, Paris (2003).
- [5] Dalibart M. et Servant L. Spectroscopie dans l'infrarouge, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation (2000)
- [6] « Introduction to IR Spectra » <http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/irintro.html>
- [7] A. GABOUNE. Mémoire de maître des sciences. Université Laval, Québec. Canada (2006)
- [8] « diffractomètre de rayon X DRX » http://plateforme-chimie.utinam.cnrs.fr/doku.php?id=diffractometre_des_rayons_x_drx
- [9] Skoog, et al., Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Thomson Brooks/cole, 169-173, (2007)
- [10] A. CHAMPAGNE. Mémoire de maître des sciences. Université Laval, Quebec. Canada (2011)
- [11] N. Berlioux et al./ Analyse Thermogravimétrique [en ligne]. Disponible sur : http://www.sgm.univ-savoie.fr/LP/carac_2010/Berlioux_Gilloux_Jacob/ATG/Berlioux%20_Gilloux_Jacob_ATG.pdf
- [12] E WIRTH et al. / P1260 : Techniques de l'ingénieur, (2014)
- [13] R. BENOIT. Technique d'analyse XPS [en ligne]. Disponible en : <http://www.sciencefrance.com/techniques/xps/XPS.html>

[14] A-L Hamon et P Hagni-Ashtiani. Le microscope électronique à transmission [en ligne]. Disponible sur : http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/moyens_microscope_electronique_a_transmission#nb1

I. Introduction :

Ce chapitre présente la première partie des travaux menés au cours de cette thèse. Il s'agit d'élaborer des nanocomposites à base de la polyaniline, poly(4 -amino benzyl amine) et leurs copolymérisation dopés par la Maghnite cuivrique (Mag-Cu⁺²). Afin d'améliorer notamment les propriétés des nanocomposites (tels que : les propriétés électroniques et la solubilité).

Dans ce travail, La Maghnite été proposé comme dopant, en tant que matériau naturel, non toxique, efficace et moins polluant [1]. Les études sur l'argile de Maghnia ont montré qu'elle est composé essentiellement de matériaux de type Montmorillonite (MMT) [2-5]. L'avantage de l'utilisation de la 4 aminobenzylamine est la présence du groupe amino aliphatique primaire est plus réactif que le groupe amino aromatique [6,7]. Et le persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈ est utilisé comme oxydant.

Le chapitre III comprend deux parties expérimentales qui étaient effectués au niveau du laboratoire de chimie organique, macromoléculaire et des matériaux (LCOMM), L'Université de Mustapha Stambouli Mascara :

1. La modification de l'argile c'est-à-dire la préparation de l'argile cuivrique par l'échange cationique.
2. La synthèse des nanocomposites à base de l'aniline et de la 4-aminobenzylamine dopées par Mag-Cu⁺².

Les produits obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses : FT-IR, UV-Vis, DRX, VC, et les testes de solubilité.

II. Préparation de l'argile échangée :

Une quantité de la Maghnite brute a été écrasés pendant 20 min en utilisant une meuleuse Prolabo billes en céramique. La plus grande saturation des protons d'argile a été obtenu par la première saturation avec des ions Na^+ en utilisant une solution de NaCl (1M) (**Fig.01**).

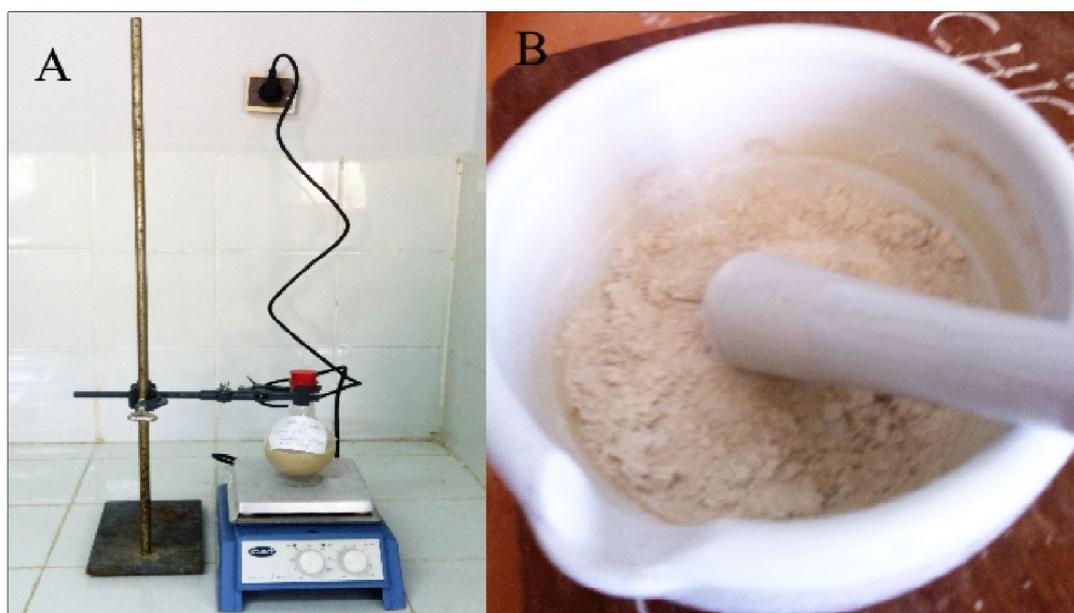


Figure 01. Images (A).traitement de la Maghnite brute par les ions Na^+ , (B).Maghnite traitée après Séchage, présent au sein de Laboratoire LCOMM, Université Mustapha Stambouli, Mascara.

L'échantillon d'argile traitée (Mag-Na^+) est mise en forme cuivreuse par suite d'un échange d'ions avec une solution de CuSO_4 (1M) sous agitation pendant 24h et T ambiante (environ 20°C) (**Fig. 02**)

Après la modification, les ions SO_4^{-2} gênants sont éliminés par lavage à l'eau distillée l'argile cuivreuse recueillie est séchée dans l'étuve à 110°C pendant 12 heures à 24 heures puis broyer et stocker (**Fig. 03**).

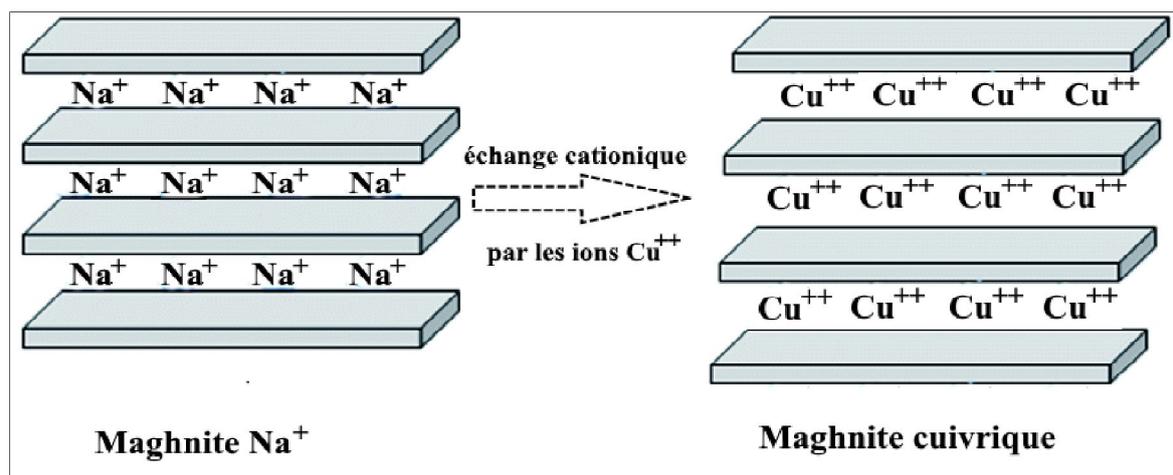


Figure 02. Schéma de l'échange cationique de la maghnite traité (Mag-Na⁺) par les ions Cu⁺⁺



Figure 03. Images de Maghnite Cuivrique, présent au sein de Laboratoire LCOMM, Université Mustapha Stambouli, Mascara.

III. Caractérisation des argiles :

Afin de déterminer les propriétés du Maghnite utilisé, différents techniques d'analyses a été exploité.

- **Analyse par la fluorescence X :**

La composition chimique de l'argile purifiée (Mag-Na⁺), et cuivrique a été effectué à l'aide d'un appareil de marque PHILIPS, modèle PW1480, avec un logiciel UNIQUANT II. Le résultat est présenté dans le Tableau 01.

Tableau 01 : Composition chimique des Maghnites.

Composition	Maghnite purifiée (%)	Maghnite-Cu (%)
Na₂O	2.61	-
CuO	-	3.15
MgO	1.01	1.80
Al₂O₃	14.46	16.35
SiO₂	70.75	74.45
P₂O₅	0.01	0.012
SO₃	0.16	0.098
K₂O	0.78	1.64
CaO	0.19	0.013
TiO₂	0.14	0.35
MnO	0.10	-
Fe₂O₃	3.20	2.06
ZnO	0.02	-
Rb₂O	0.02	0.003
SrO	0.024	-
ZrO₂	0.01	0.02
Nb₂O₅	0.0122	0.011

D'après les résultats de la fluorescence X, nous pouvons constater :

- **Maghnite-Cu⁺²** : la diminution du taux des cations : Fe⁺², Ca⁺², Mg⁺², Ti⁺², Zn⁺², Mn⁺² et la disparition totale des cations Na⁺ avec teneur considérable de celle de Cu⁺², cela est dû à l'échange cationique dans la solution.

- Donc la modification de la Maghnite est réalisée.

- **Analyse par Diffraction des rayons X :**

Les mesures de diffraction des rayons X ont été prises avec un appareil Bruker Apex CCD, équipé avec un générateur de rayons X (Cu K α Ni et filtre). La source des rayons X est alimentée par un courant de 40kV pour une intensité de 40mA.

La vitesse de balayage et la taille de pas étaient respectivement 0.08°/mn et 0.05°. La raie utilisée est k α de l'anode du cuivre λ (Cu) = 1.54056 Å.

L'analyse par diffraction des rayons X de la Maghnite cuivrique comparée à celle de la Maghnite purifiée (Fig. 04) nous montre une augmentation notable de la distance inter-foliaire (d_{001}), elle passe de 14,64 Å à 15,02 Å dans la Maghnite cuivrique, ce qui confirme l'échange cationique et donc ça va permettre l'intercalation facile du polymère dans l'espace inter-foliaire des feuillets de la Maghnite modifiée.

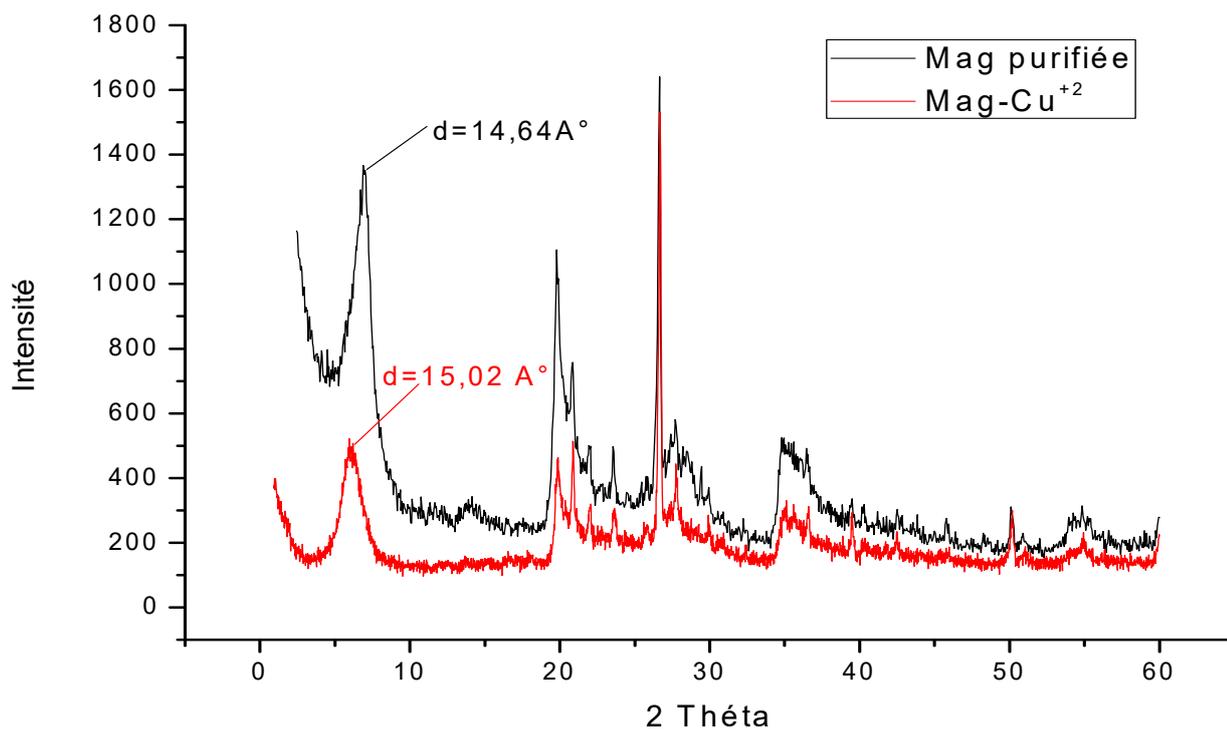


Figure 04. Les spectres DRX de la Maghnite purifiée et Maghnite cuivrique

- **Analyse par L'infra-rouge à transformée de Fourier :**

Les spectres IR permettent de mettre en évidence certaines bandes de vibrations caractéristiques des fonctions propres aux argiles (**Fig. 05**).

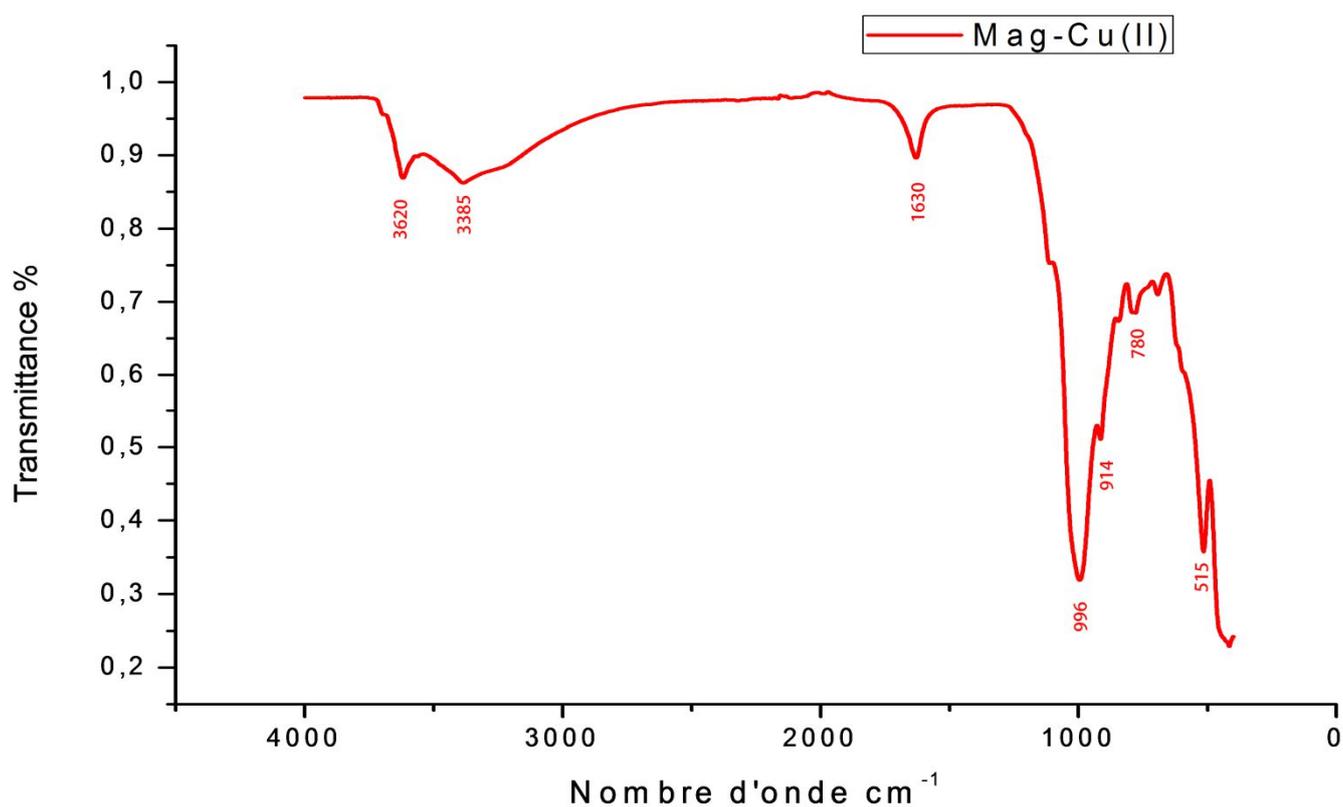


Figure 05. Spectre IR de La Magnite cuivrique

- L'absorption caractéristique de groupement OH liés à l'aluminium octaédrique est observée à 3620 cm^{-1} [8,9].
- Une bande située à 3385 cm^{-1} attribuée à la liaison H-OH due à l'eau située dans l'espace interfoliaire [8,10].
- La bande intense à 1630 cm^{-1} correspond à vibration de déformation de la liaison O-H de l'eau piégée [8,10].
- La bande intense à 996 cm^{-1} correspond à vibration de valence de Si-O dans la couche tétraédrique [8,11].

- une bande à 914 cm^{-1} attribuée à vibration d'élongation de la liaison Al-O / Al-OH
- Une bande de moyenne intensité à 780 cm^{-1} est attribuée au silicium tétravalent due à la présence de la silice amorphe.
- la bande de déformation à 515 cm^{-1} est attribuées à la liaison de type Al-O-Si [8,11].

IV. Synthèse des nanocomposites par Méthode in situ

Une quantité connue d'argile modifiée (0,25g) est mise en contact avec l'eau désionisée en utilisant ultrasonication, à une température de 60°C et vitesse du rotor de 120 t/mn pendant 5 heures pour permettre le gonflement de l'argile.

A. L'homopolymérisation de l'aniline et de la 4-aminobenzylamine dopée par la Maghnite-Cu⁺²

- Poly (4-aminobenzylamine) (PABA);

Après gonflement de la Maghnite modifié (Mag-Cu), on ajoute une quantité d'4-amino benzyl amine (0,022 mol) suivie de l'addition d'acide perchlorique HClO_4 et laisser sous agitation magnétique à température 60°C pendant 24 heures pour que le monomère puisse intercaler les feuillets de la Maghnite-cuivrique.

La synthèse chimique commence avec l'ajout de 0,1 M de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dissous dans HClO_4 aqueux (1M). La réaction est soumise sous agitation magnétique pendant 24 heures à température ($T=60^{\circ}\text{C}$). Le produit solide est filtré puis lavé par l'eau distillée et de méthanol afin d'éliminer les traces des monomère,

oligomères et d'oxydant puis séché le filtrat à l'étuve à 60°C pendant 24 heures. (Fig. 06)

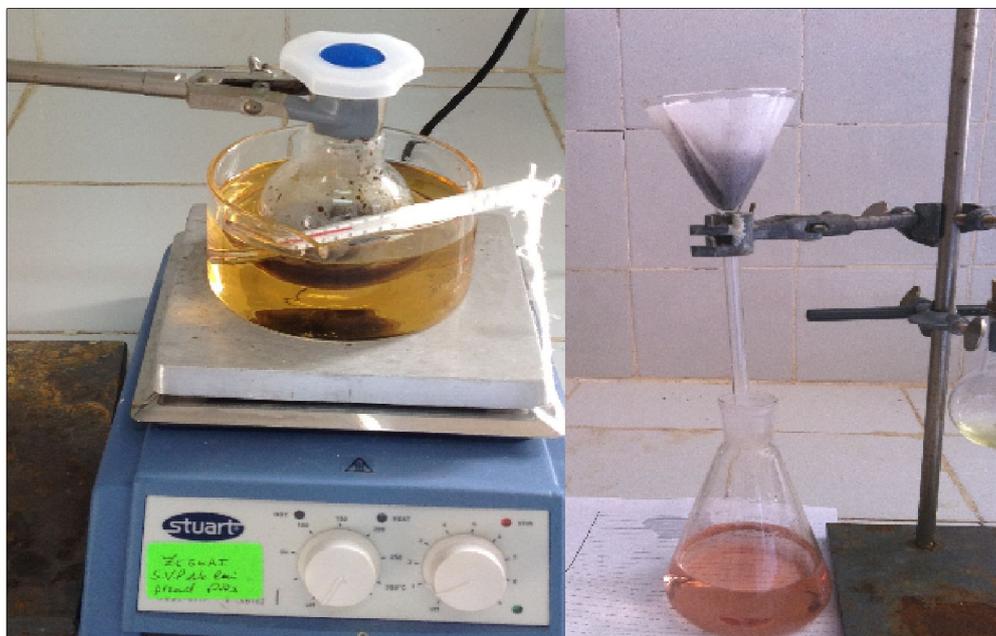


Figure 06. Images de synthèse de nanocomposite (PABA/Mag-Cu), présent au sein de Laboratoire LCOMM, Université Mustapha Stambouli, Mascara.

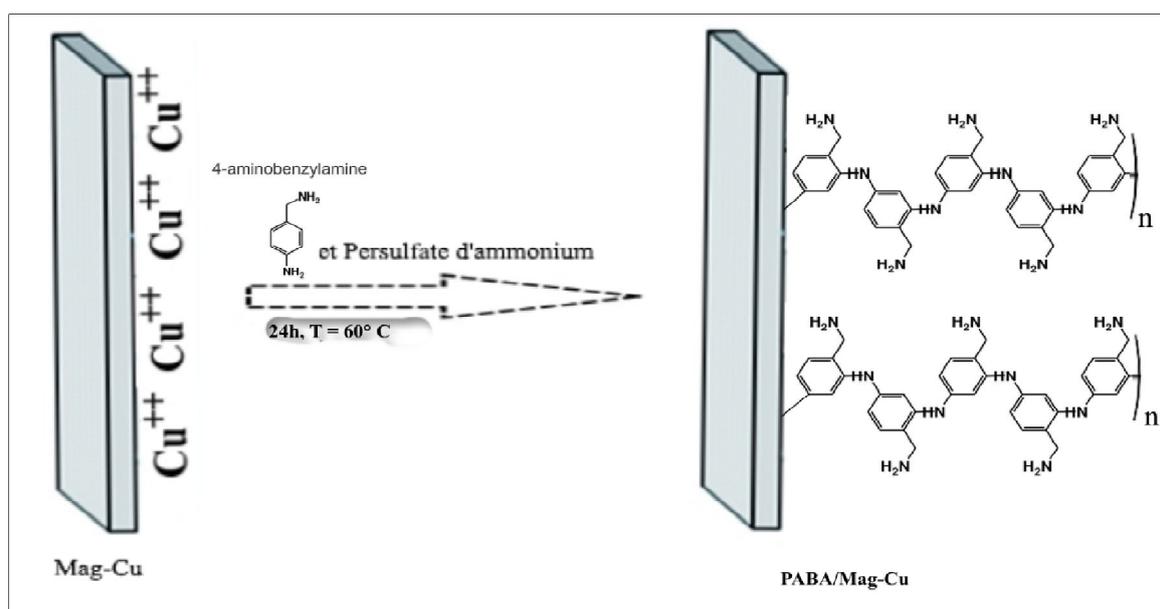


Figure 07. Schéma du nanocomposite PABA/Mag-Cu

- Polyaniline (PANI);

Dans un ballon de 100 ml on met 0.022 mol d'aniline avec la maghnite cuivrique (dispersée dans l'eau) et l'acide perchlorique HClO_4 (1M), le milieu réactionnel est mise sous agitation magnétique constante à une température de 0°C , après 24 heures d'agitation on ajoute dans notre mélange 0,1 M d'une solution oxydante de persulfate d'ammonium avec HClO_4 aqueux (1M) et on laisse sous agitation pendant encore 24 heures, et à température ($T= 0^\circ\text{C}$).

Le produit résultant sous forme de poudre noire a été récupéré par une filtration suivie d'un lavage par l'eau distillé et méthanol, et séchés dans l'étuve à 60°C pendant 24 heures. (**Fig. 08**)

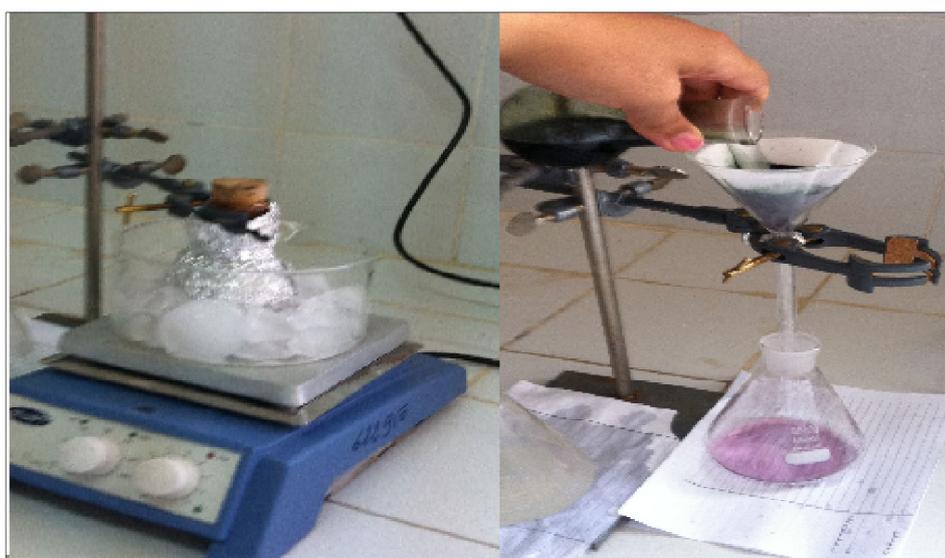


Figure 08. Images de synthèse de nanocomposite (PANI/Mag-Cu), présent au sein de Laboratoire LCOMM, Université Mustapha Stambouli, Mascara.

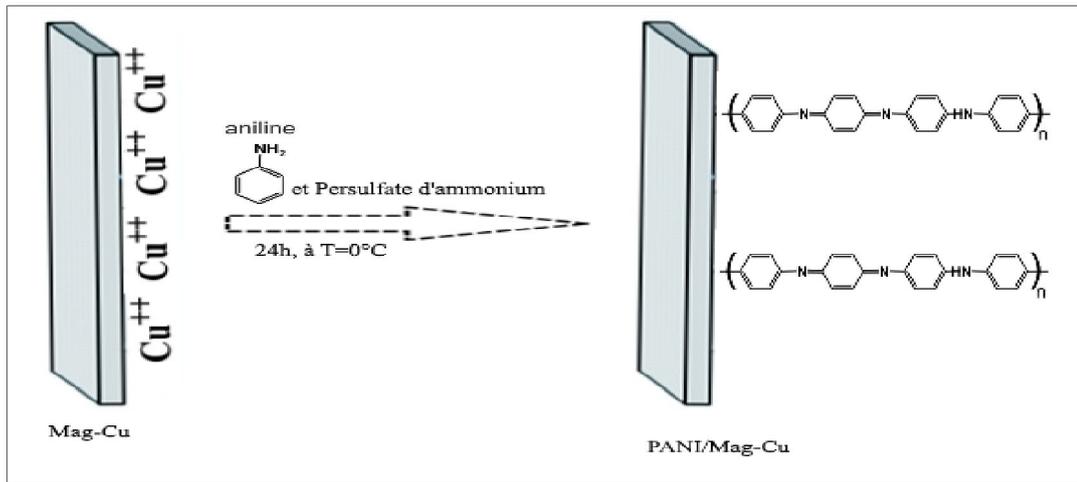


Figure 09. Schéma du nanocomposite PANI/Mag-Cu

B. La copolymérisation de l'aniline et d'4-aminobenzylamine dopée par la Maghnite-Cu⁺²

Dans un ballon, on a introduit les deux monomères l'aniline et le 4-amino benzyl amine (les monomères ont été ajoutés à un rapport molaire de 50/50 à une concentration totale de 0,22 M), avec la Maghnite cuivrique dispersée dans l'eau, puis l'ajout d'acide perchlorique HClO₄ pendant 24 heures sous agitation magnétique à température 60°C pour permettre l'intercalation des monomères entre les feuillets de la Maghnite.

La synthèse chimique commence avec l'ajout de 0,1 M de persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈ dissoute dans HClO₄ aqueux (1M). La réaction est mise sous agitation magnétique pendant 24h à T=60°C.

Le produit solide est filtré puis lavé par l'eau distillée afin d'éliminer les traces des monomères, oligomères et d'oxydant puis séché le filtrat à l'étuve à 60°C.

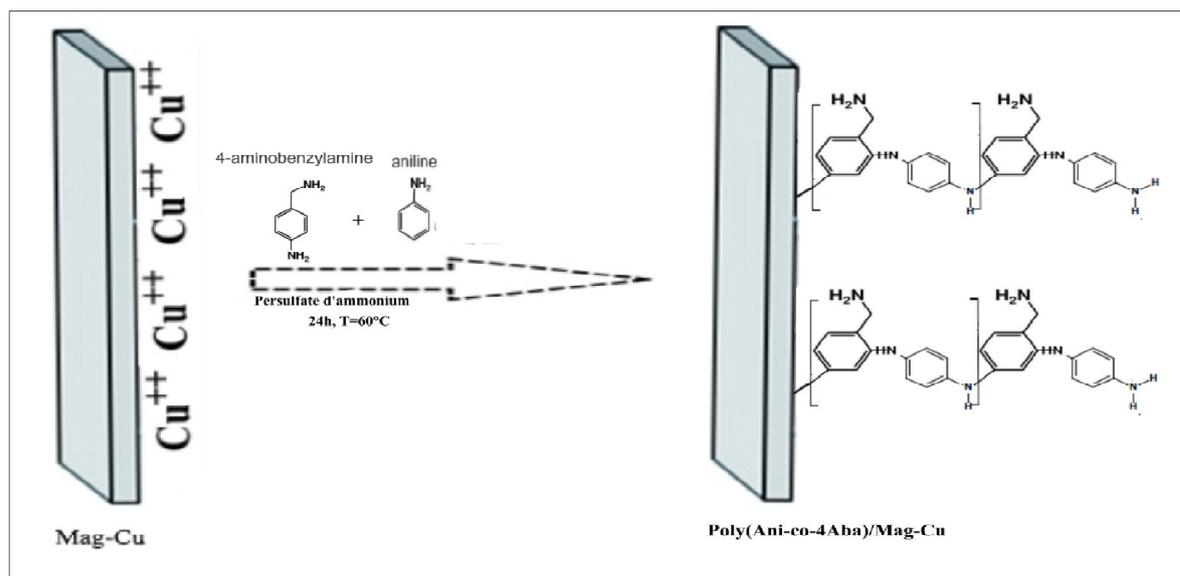


Figure. 10 Schéma du nanocomposite Poly (Ani-co-4Aba)/Mag-Cu

- **Rendement**

❖ Le rendement est calculé par une simple pesé selon l'équation suivant :

L'homopolymérisation :

$$R(\%) = (m/m_0 + m_2) \cdot 100$$

La copolymérisation :

$$R(\%) = (m/m_0 + m_1 + m_2) \cdot 100$$

m_0 : la masse initiale de monomère 1

m_1 : la masse initiale de monomère 2

m : la masse final de nanocomposite récupéré, m_2 ; est la masse du Mag-Cu^{+2}

Dans ces conditions les rendements de réaction ont été évalués dans le tableau ci-dessous.

Tableau 02 : Les rendements obtenus des nanocomposites

Produits	Rendement (%)
Poly(ani-co-4aba) / Mag-Cu (50, 50)	38.96%
Poly(ani-co-4aba) / Mag-Cu (20, 80)	41.69%
Poly(ani-co-4aba) / Mag-Cu (40, 60)	40.18%
Poly(ani-co-4aba) / Mag-Cu (60, 40)	34.95%
Poly(ani-co-4aba) / Mag-Cu (80, 20)	33.30%
PANI / Mag-Cu	86.20 %
PABA/ Mag-Cu	94%

Les rendements sont variables en fonction de quantité de l'aniline, le rendement le plus faible de copolymérisation de l'aniline et de la 4-aminobenzylamine correspond aux essais pour lesquelles on utilise l'aniline en grande quantité, et le rendement le plus élevé correspond aux essais pour lesquelles on utilise le 4-aminobenzylamine en grande quantité.

Ces résultats montrent que la quantité du 4-aminobenzylamine qui se réagit avec l'aniline est importante par rapport à celle de l'aniline dans la formation du copolymère.

V. Caractérisations des nanocomposites obtenus :

Pour la caractérisation des produits obtenus, nous avons utilisés : la spectroscopie UV-Vis, la spectroscopie infrarouge IR-FT, la DRX, le voltammogrammes cycliques et l'analyse thermogravimétrique:

V.1. Analyse spectroscopie IRFT :

Les spectres ont été pris sur un spectromètre Bruker Alpha dans un intervalle de 500-4000 cm^{-1} . La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption liée à l'énergie de vibration moléculaire.

V.1.A. Analyse par spectroscopie IRFT des nanocomposites Polyaniline/Mag-Cu⁺²

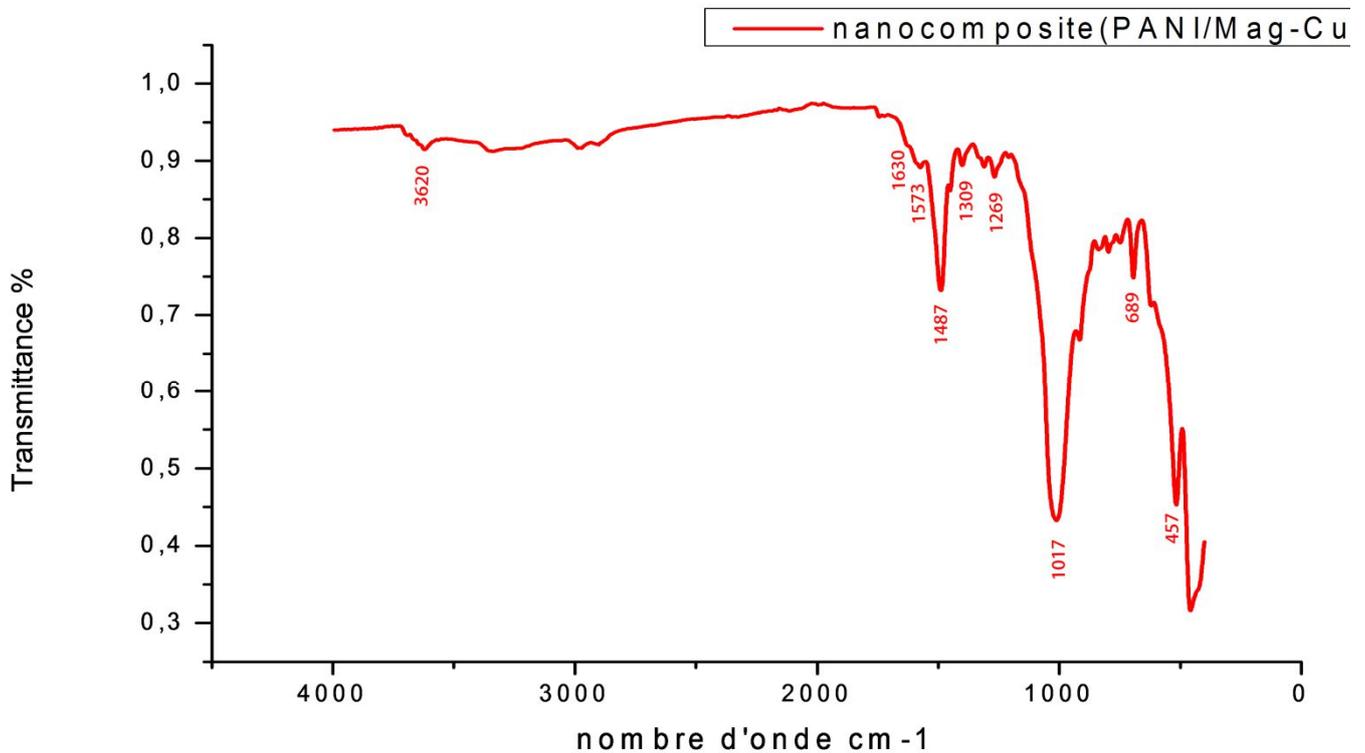


Figure 11. Caractérisation du nanocomposite (PANI/Mag-Cu⁺²) par IRFT

D'après le spectre d'infrarouge du nanocomposite (PANI /Mag-Cu⁺²) :

On observe, une bande à 3620 cm⁻¹ est due à des groupes OH et une autre vers 1630 cm⁻¹ attribuable aux vibrations de l'eau résiduelle [12].

- Les pics caractéristiques à 1573 cm⁻¹ et 1487 cm⁻¹ correspondent à quinoïde anneau (N=Q=N) et le noyau benzénique (N-B-N) respectivement [12].
- Les bandes dans la gamme de 1200-1400 cm⁻¹ (1301 cm⁻¹ à 1250 cm⁻¹) Sont la bande d'étirement C-N de l'amine aromatique. À la fois l'aspect de la quinoïde et vibrations cycliques benzéniques à environ 1573 et 1451 cm⁻¹ [12], respectivement, ceci indique clairement la présence et la formation de la PANI entre les feuillets de la Magnérite-Cuivrique.

- Les bandes d'adsorption à 1017, et 457 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation Si-O, et Si-O-Si de la Maghnite, respectivement. Alors que la bande environ 689 cm^{-1} correspond à la déformation de liaison Al-O-Si [8].

V.1. B. Analyse par spectroscopie IRFT des nanocomposites PABA/Mag-Cu⁺²

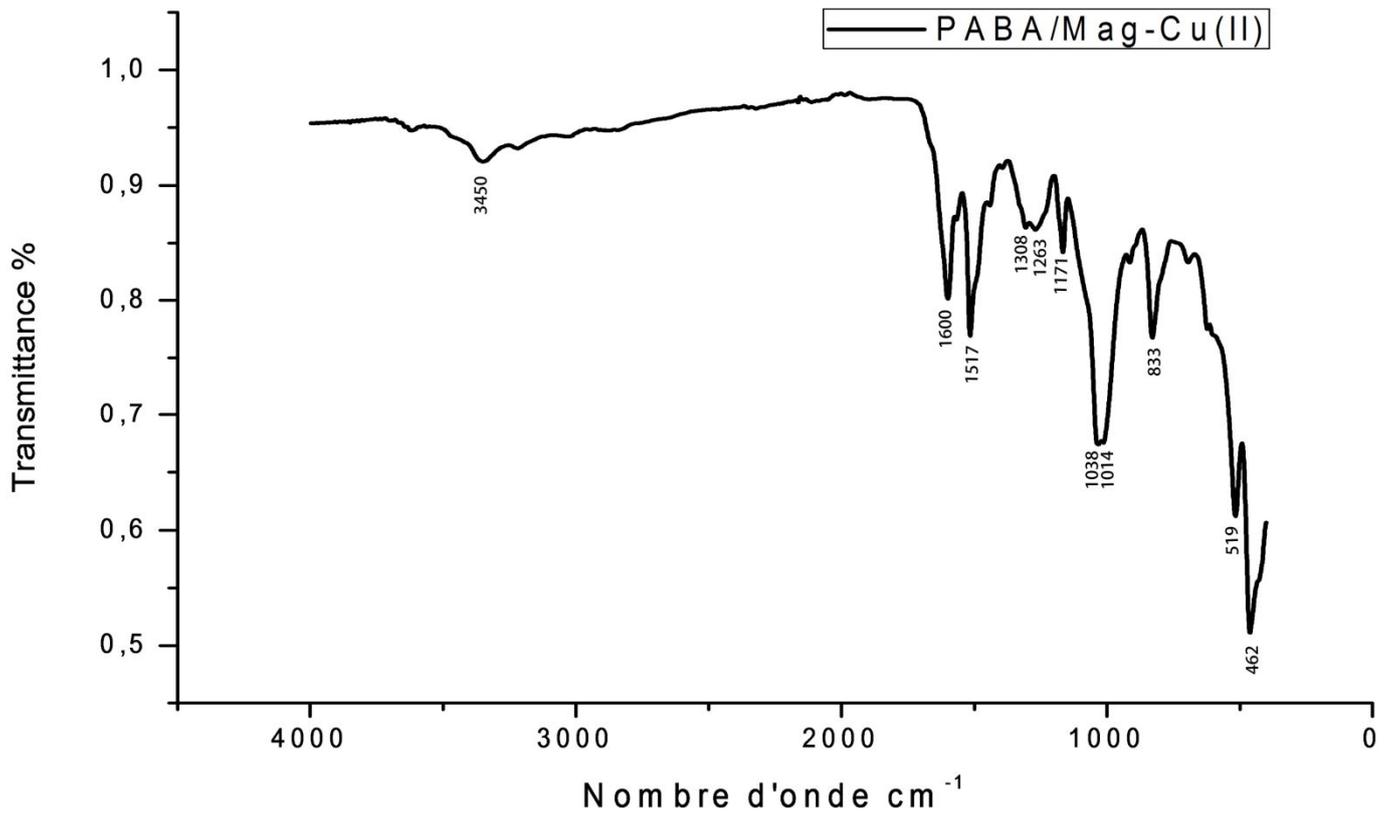


Figure 12. Caractérisation du nanocomposite (PABA/Mag-Cu⁺²) par IRFT

D'après le spectre d'infrarouge du nanocomposite obtenus, on distingue :

- Une bande située à 3450 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison N-H [13].
- Les pics à 1600 et 1517 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'étirement pour les groupements quinoïdes, et benzéniques du PABA, respectivement [14].
- Les pics à environ 1171, 1263 et 1308 cm^{-1} auraient dû être en raison de l'azote aminé aromatique (C-N vibrations d'étirement) [15].

- Les bandes d'absorption associées à C-H hors-du-plan des vibrations de déformation à 1038 et 833 cm^{-1} correspondent au 1,2,4-trisubstitué de motifs 4-amino benzyl amine [16].
- Les bandes d'adsorption à 1038 , et 464 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation Si-O, et Si-O-Si de la Maghnite, respectivement. Alors que la bande environ 525 cm^{-1} correspond à la déformation de liaison Al-O-Si [8].

V.1.C. Analyse par spectroscopie IRFT des nanocomposites Poly (Ani-co-Aba)/Mag-Cu⁺²

Les spectres IRFT représentant de la Maghnite, avant et après l'échange d'ions et la fixation de chaînes polymères dans les nanocomposites ont été donnés dans les **Fig.13**, **14** et le tableau **3**.

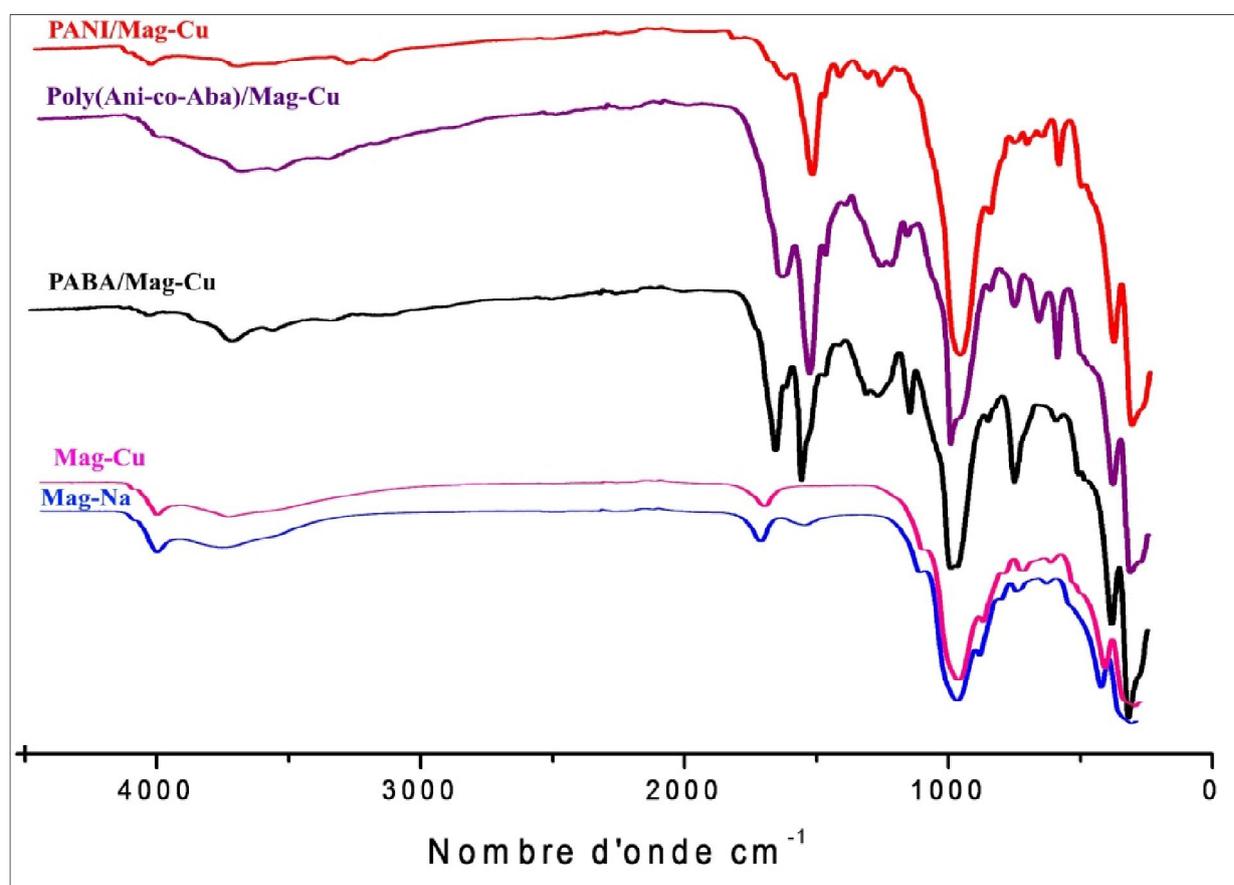


Figure 13. Caractérisation des Maghnites et les nanocomposites obtenus par IRFT

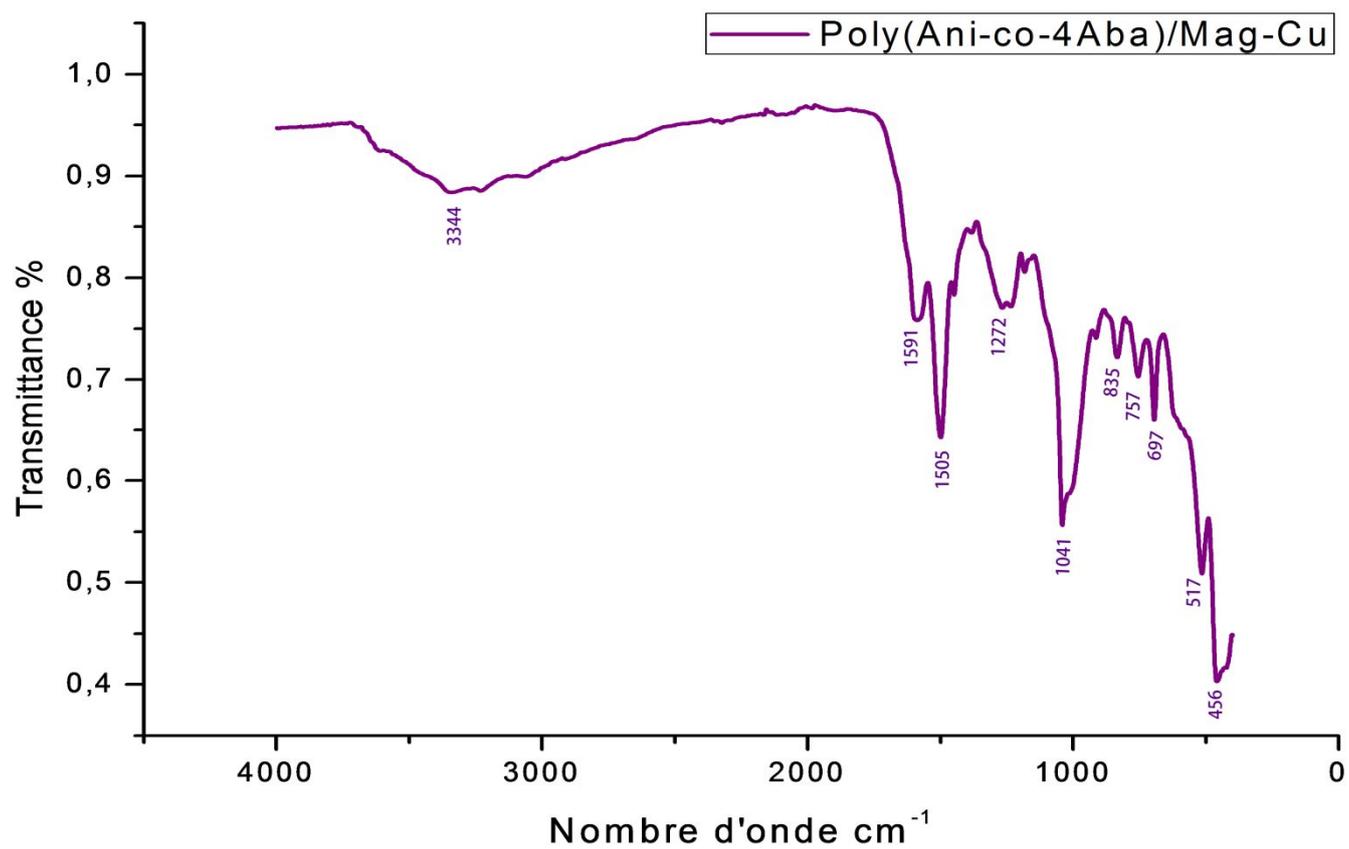


Figure 14. Caractérisation de nanocomposite Poly (Ani-co-4-Aba)/Mag-Cu par IRFT

Tableau 03 : Principales bandes d'absorption du spectre IRFT de la maghnite (Mag-Na, Mag-Cu) et les nanocomposites: (a) PANI/Mag-Cu; (b) Poly(ani-co-4aba)/Mag-Cu (50/50); (c) PABA/Mag-Cu.

échantillon	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Bandes	Refs
Mag-Na, Mag-Cu	3620	O-H étirage du groupe hydroxyle	[18-22,24]
	3385, 3418	H-OH Hydrogène de l'eau liée	[8,24]
	1630	O-H déformation de l'eau bloqué	[8]
	996, 1000	Si-O élongation dans le plan	[24,26]
	515	(Si-O-Al) déformation	[24,26]
Nanocomposites	3337-3351 (a, b, c)	N-H élongation	[24-27,13]
	1041/835, 1038/833 (b, c)	C-H hors-du-plan 1,2,3-trisubstitution d'4- amino benzyl amine	[16,29]
	1600, 1591, 1586 (a, b, c)	C=C vibrations d'élongation d'anneau quinoide	[17,28,30-32,14]
	1487, 1505,1517 (a, b, c)	C=C vibrations d'élongation d'anneau benzoide	[17,28,30-32,14]
	1250,1263,1272 (a, b, c)	C-N élongation d'amine aromatique secondaire	[17,27-28,15]
	1014-450 (a, b, c)	Si-O/ Si-O-Si vibrations d'élongation	[8,17,23,24,26]
	689, 515, 525	Al-O-Si Vibration de déformation	[8, 11]

V.2. Analyse spectroscopie UV-Vis :

Pour la caractérisation de la structure électronique de nos polymères conducteurs, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption UV-visible. Les spectres UV de ces polymères dans le DMSO comme un solvant est obtenu par Win ASPECT PLUS dans l'intervalle 260-700 nm.

A. Analyse spectroscopie UV-Vis des nanocomposites obtenus :

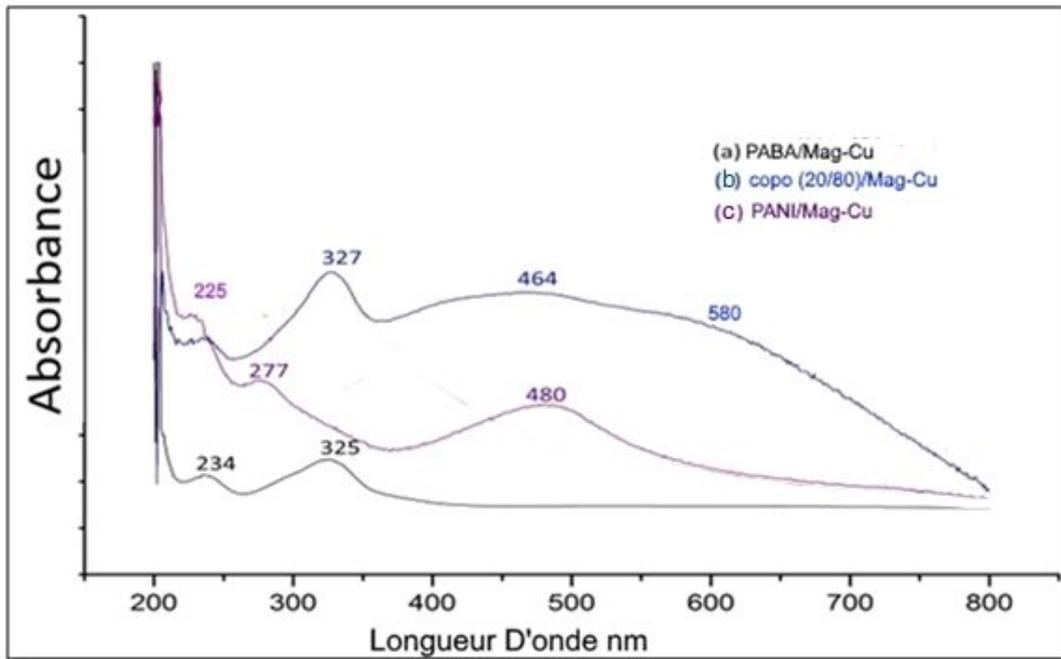


Figure 15. Spectroscopie UV-Vis des nanocomposites: (a) PABA/Mag-Cu; (b) Poly(ANI-co-4ABA)/Mg-Cu (20/80); (c) PANI/Mag-Cu.

Fig. 15 Affiche les spectres typiques d'UV-Vis des nanocomposite dopées par la Mag-Cu. Cependant, l'absorption dépend les conditions de polymérisation et le milieu dans lequel le produit est examiné.

Pour les copolymères / Mag-Cu nanocomposites trois pics d'absorption principaux, peut être vu dans le spectre (b) à environ 327, 464 et 580 nm. Elles sont dues aux transitions $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ et polaron- π respectivement.

Pour les homopolymères / Mag-Cu nanocomposites montre deux pics caractéristiques, on peut l'observer dans les spectres (a) et (d) à environ 225/234 nm et 277/325 nm, correspond à la transition $n-\pi^*$ et à la transition $\pi-\pi^*$, ils indiquent le PANI et PABA, respectivement. Et un troisième pic pour la PANI qui revient au polaron- π

V.3. Analyse spectroscopie DRX des nanocomposites obtenus :

La diffraction des rayons X donne des informations sur l'état morphologique des polymères et sur taux de cristallinité.

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline et l'orientation des cristaux des échantillons. Tout ensemble de plan ordonné avec une distance caractéristique (**d**) donne lieu à une diffraction qui suit la loi de **Bragg** :

$$\lambda = 2d \sin \Theta$$

Où λ est la longueur d'onde faisceau de rayons X et Θ est l'angle de diffraction, en utilisant la radiation k_{α} de l'anode du cuivre $\lambda (\text{Cu})=1,5404 \text{ \AA}$.

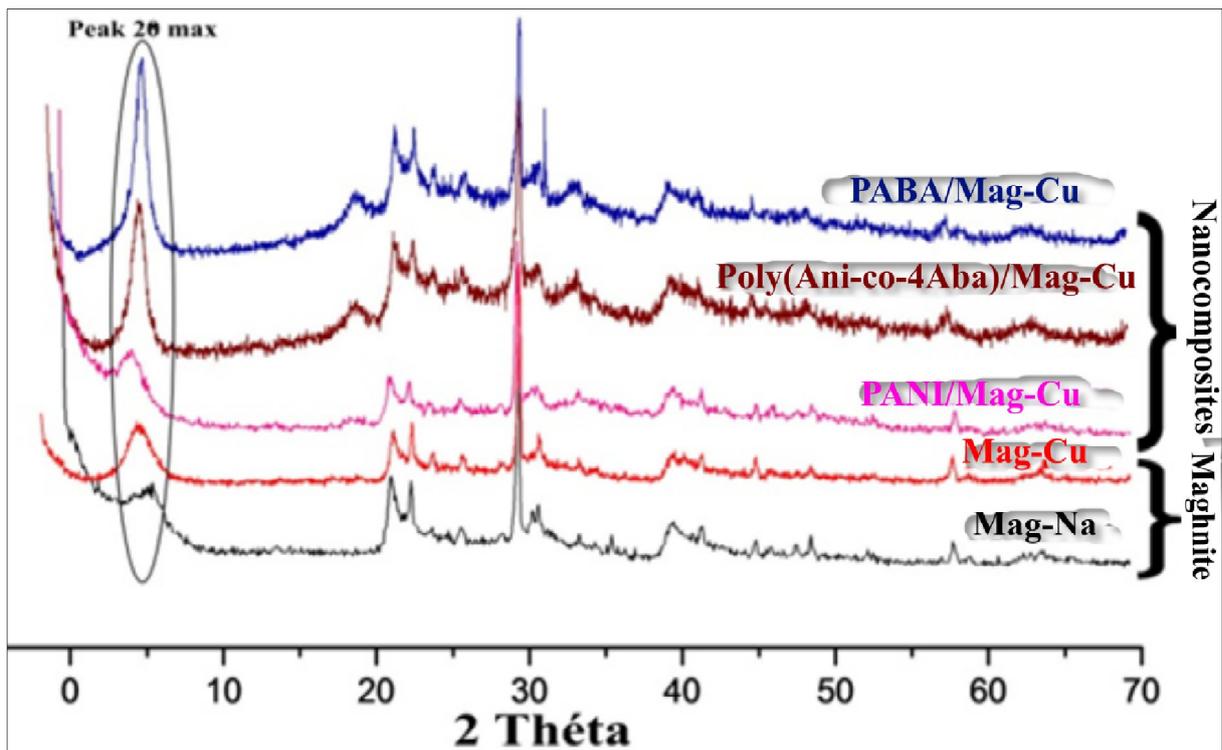


Figure 16. Diffraction des rayons X de deux argiles (Mag-Na et Mag-Cu), et les nanocomposites (PANI/Mag-Cu, Poly (ani-co-4aba)/Mag-Cu (50/50), PABA/Mag-Cu).

La diffraction des rayons X du Mag-Na, Mag-Cu et nanocomposites (PANI/Mag-Cu, Poly (ani-co-4aba)/Mag-Cu (50/50), PABA/Mag-Cu) sont présentés dans la **Fig.16**

et Tableau 04. La variation de l'espacement entre les couches de Maghnite après l'échange des ions Na avec Cu a été augmentée à partir de **14,64Å** dans le Mag-Na à **15,02Å** dans le Mag-Cu. Dans le cas des nanocomposites, la structure multicouche répétitive est bien conservée, ce qui permet à l'espacement inter-couche à déterminer. L'intercalation des chaînes de polymère augmente généralement l'espacement entre les couches, en comparaison avec l'espacement de la maghnite modifiée utilisée (Mag-Cu).

Tableau 04 : Pic maximal, et la distance interfoliaire- $d_{(001)}$ des nanocomposites intercalés dans la Maghnite cuivrique et de la Maghnite (Na, Cu)

échantillon	distance interfoliaire, $d_{(001)}$ (Å°)	espacement intercalaire Δd (Å°)
Mag-Na	14,64	-
Mag-Cu	15,02	0,38
Poly(ani-co-4aba)/Mag-Cu (50/50)	18,32	3,68
PABA/Mag-Cu	17,63	2,99
PANI/Mag-Cu	15,88	1,24

V.4. Réponse électrochimique des nanocomposites obtenus :

Le cours d'une électropolymérisation par cycliste potentiel peut, en principe, être influencé par plusieurs facteurs. Ceux-ci comprennent la concentration de l'électrolyte, la plage de potentiel (en particulier la limite positive), la vitesse de balayage de potentiel et le matériau d'électrode [33].

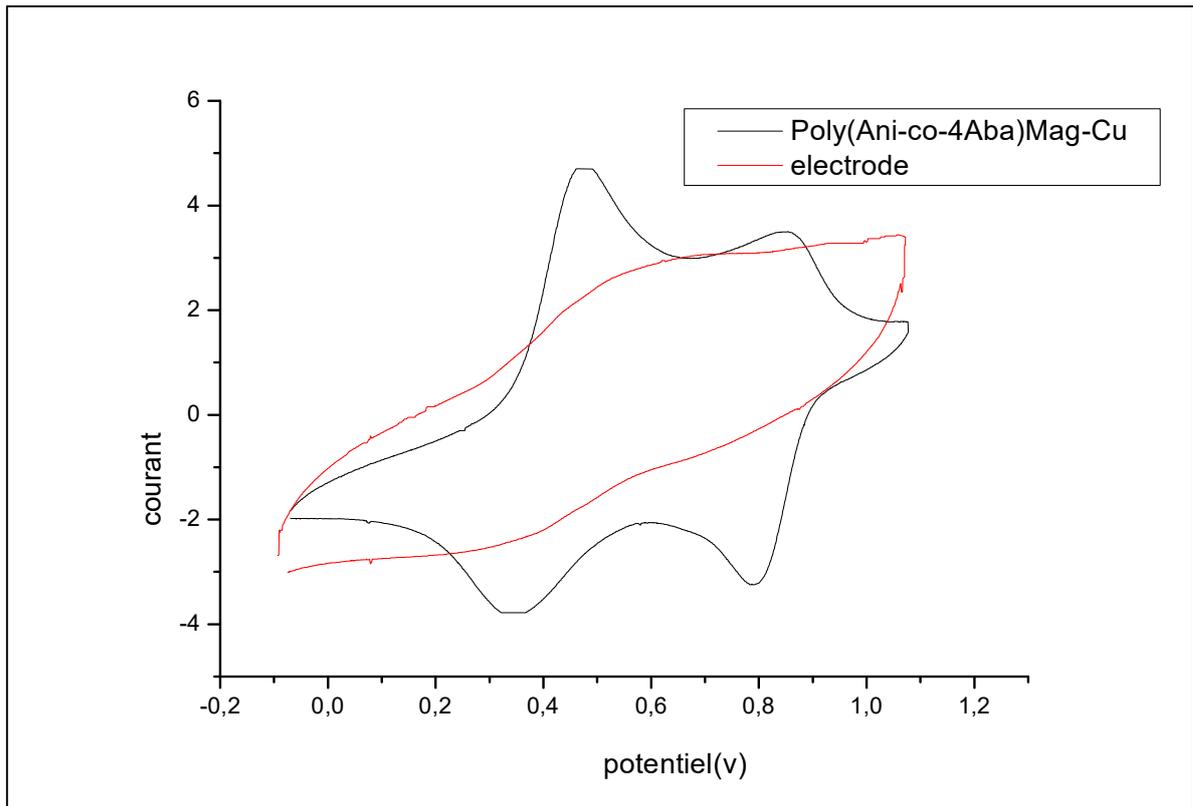


Figure 17. Voltamogrammes cycliques enregistrées des films polymères formés dans HClO_4 1,0 M sur électrode de carbone graphite

Dans la **Fig. 17**, les voltamogrammes cycliques de films de copolymères obtenus à partir de Poly (ani-co-4Aba)/Mag-Cu (20/80) sur une électrode en graphite de carbone montre clairement deux paires redox centrée à environ 0,37 / 0,52V et 0,80 / 0,83 V.

Le processus d'oxydo-réduction correspond au transfert d'électrons à partir de et sur le film de PABA électrodéposé. Pour compenser la charge du film de PABA, le transport d'anions et de la solution d'électrolyte, qui est, le dopage et dédopage anion, est prévu. De ce qui est connu sur les films PANI, ce phénomène peut également être responsable de la variation de la conductivité du film PABA.

Les courants importants observés à l'extrémité positive de la VC sont dues à la superposition de deux processus distincts:

Un transfert d'électrons à partir du film PABA, ce qui correspond à l'oxydation du film de PABA, et l'autre est le transfert d'électrons à partir du monomère 4-amino benzyl amine de l'électrode, ce qui correspond à l'oxydation du monomère 4-amino benzyl amine pour produire un précurseur pour le film PABA [34].

V. 5. Analyse thermogravimétrique (ATG):

Cette technique permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon en fonction des cycles de températures qui peuvent lui être appliqués. L'analyse des échantillons obtenus a été effectuée avec un appareil ATG/Setaram Setsys Evolution 16, de température 20-800 °C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous un courant d'air à 20ml/min

La figure 18 représente le thermogramme ATG du nanocomposite polyaniline/Mag-Cu.

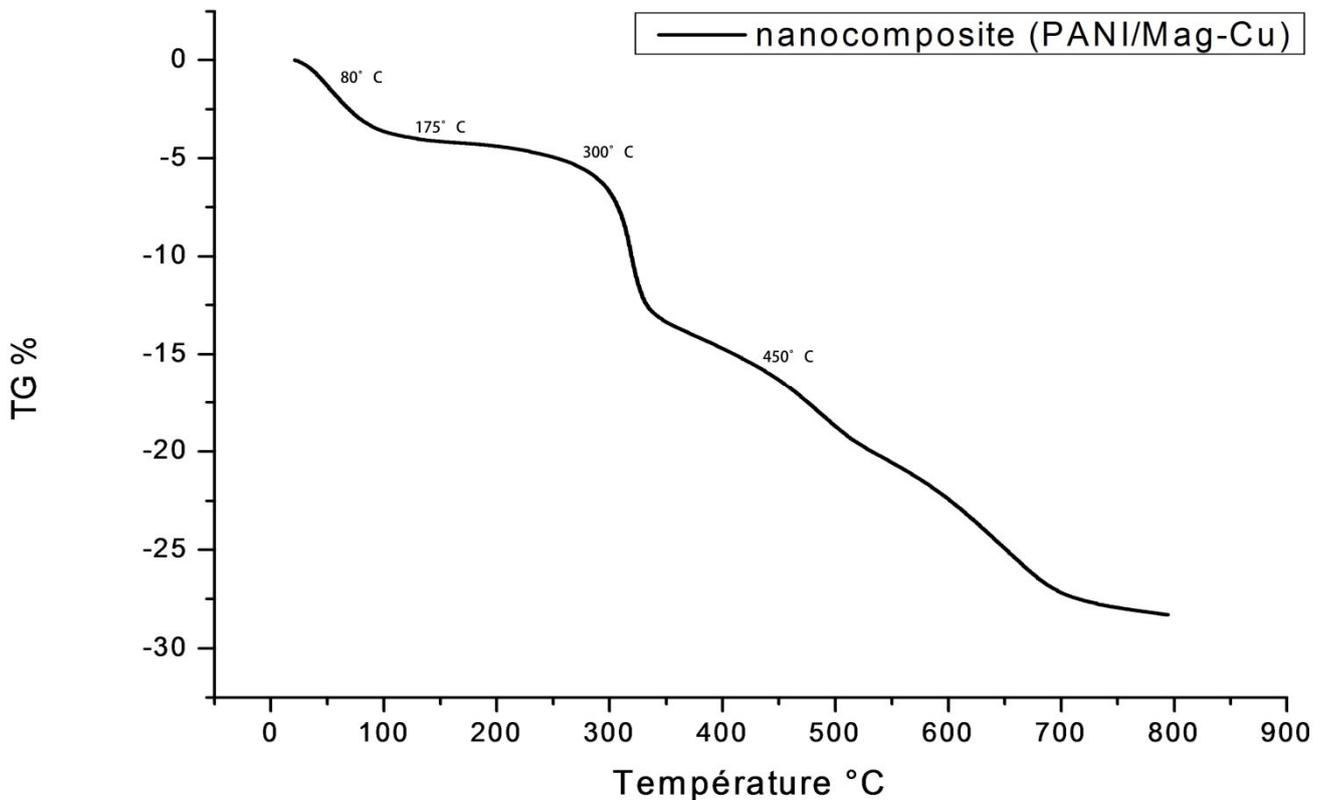


Figure 18 : Analyse thermogravimétrique ATG du nanocomposite polyaniline/Mag-Cu

Le premier événement thermique dans la courbe ATG est observé à environ 80°C est attribué à la perte d'eau.

Dans le thermogramme ATG de PANI/Mag-Cu un second événement à partir d'environ 175°C peut être clairement vu, qui peut être associée à l'évolution de l'acide dopant.

Le troisième événement dans le thermogramme commence vers 300°C et est associé à un réarrangement structural en raison de ruptures au niveau des extrémités des chaînes polymères.

Le quatrième événement, en commençant à environ 450°C, est associé à une dégradation des chaînes de polymère [35].

L'analyse thermogravimétrique indique que le nanocomposite synthétisé peut être utilisé dans des applications où la température est inférieure à environ 300°C, qui est la température de consigne sur la dégradation des polymères [36].

V.6. Les essais de solubilité :

La solubilité est évaluée en utilisant la méthode suivante : on dissout une quantité du polymère obtenu dans un volume du solvant, le mélange est porté pendant 24h à température ambiante.

Afin d'étudier la solubilité des homopolymères, une série des testes de solubilité a été faite en utilisant divers solvants. Les résultats obtenus sont mentionnées dans le tableau suivant :

Tableau 05 : solubilité des polymères obtenus préparés dans différents solvants à température ambiante.

Produits solvants	PANI/Mag-Cu	PABA/Mag-Cu	Cop(ANI-ABA)/Mag-Cu		
			Cop(50:50)	Cop(80:20)	Cop(20:80)
DMSO	S	S	S	S	S
Ethanol	IS	IS	PS	S	PS
Ethylène glycole	IS	IS	PS	S	PS
Dichlorométhane	IS	IS	PS	S	PS
Dichloroéthane	IS	IS	PS	S	PS
DMF	IS	S	S	S	PS
Diéthyléthere	IS	IS	IS	PS	IS
Dioxane	IS	IS	PS	S	PS
Chloroforme	PS	IS	PS	S	PS

S=soluble; *PS* = partiellement soluble; *IS* = insoluble.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, les nanocomposites poly(4-aminobenzylamine) (PABA), polyaniline (PANI), et le copolymère (Ani-co-4Aba) dopées par la Maghnite cuivrique ont été synthétisés avec succès par la polymérisation in situ en présence du persulfate d'ammonium comme oxydant.

La diffraction des rayons X, des spectres de l'UV-Vis et FT-IR montre des pics changements, qui indiquent la formation de certaines nouvelles obligations et soutenir l'intercalation des chaînes de polymère dans l'écartement entre les couches de Maghnite (Mag-Cu).

Bonne réponse électrochimique a été observée pour le copolymère cultivé dans Mag-Cu, dans lequel le voltamogramme cyclique montre un large pic anodique qui consiste en la superposition d'un processus d'oxydo-réduction; cela indique que la copolymérisation dans le Mag-Cu est électroactif. Et le test de solubilité a donné des résultats encourageants.

L'analyse thermogravimétrique indique que le nanocomposite synthétisé peut être utilisé dans des applications où la température est inférieure à environ 300°C.

REFERENCES

- [1] A. Harrane., R. Meghabar., M. Belbachir ; *Int. J. Mol. Sci.*; 3 , 790, **(2002)**.
- [2] Sadran, G., et al. / *Algeria Bull.* 5, 213–234, **(1955)**
- [3] A. Bendjama, thèse de magister, e.n.p.alger, **(1981)**
- [4] A. Mellah, et al./ *int.J.Mine process*, 41, 295-303, **(1994)**
- [5] F. Arbaoui, and M.N. Boucherit / *Applied Clay Science* 91–92, 6–11**(2014)**
- [6] DL Raffa, F Battaglini - *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 504(1), 120-124 **(2001)**
- [7] DL Raffa, KT Leung, F Battaglini - *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 587(1), 60-66, **(2006)**
- [8] Q. Yang et al. / *Chemical Engineering Journal* 285, 27–38, **(2016)**
- [9] M. Önal, and Y. Sarıkaya, *Colloids Surf., A* 317, 323–327, **(2008)**
- [10] B. Liu, et al. / *J. Colloid Interface Sci.* 418, 311–316, **(2014)**
- [11] B. Liu, et al. / *Mater. Chem. Phys.* 130, 1220–1226, **(2011)**
- [12] P. Kumari et al. / *Electrochimica Acta* 190, 596–604, **(2016)**
- [13] K.S Alva et al. /*Macromolecular rapid communications*, 17(12), 859-863, **(1996)**
- [14] E. N. Zare, et al. / *New Journal of Chemistry*, **(2016)**.
- [15] E. N. Zareh and P. N. Moghadam, *J. Appl. Polym. Sci.*, 122, 97–104, **(2011)**
- [16] C. Thieman, C.M.A. Brett/*Synthetic Metals*, 123, 1-9, **(2001)**
- [17] J Lu, and X Zhao, *Journal of materials research*, 17(06), 1513-1519, **(2002)**
- [18] K.P. Pramoda et al. / *Polymer Degradation and Stability*, 81, 47–56, **(2003)**
- [19] Z.-M. Liang et al. / *Polymer*, 44, 1391–1399, **(2003)**
- [20] J. Madejova / *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1–10, **(2003)**
- [21] R. Magaraphan et al. / *Composites Science and Technology*, 61, 1253–1264, **(2001)**
- [22] W. Liu et al. / *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 584–589, **(2004)**
- [23] S.D.A.S. Ramôa et al. / *Applied Clay Science* 104, 160–167, **(2015)**
- [24] K.S. Katti et al. / *Polymer*, 47, 403–414, **(2006)**
- [25] C. Wan, et al./ *Polym Test* 23 :299, **(2004)**

- [26] Sudha et al. / EXPRESS Polymer Letters 8(2), 107-115, (2014)
- [27] A.A. Ragachev et al. / Applied Surface Science 351, 811-818, (2015)
- [28] L. Kong et al. / Journal of Solid State Chemistry 182, 2081-2087, (2009)
- [29] B. L. Rivas, and C. O. Sanchez, J Appl Polym Sci, 89, 2641 (2003)
- [30] A. Shyaa Abdulsalam et al./ Journal of Saudi Chemical Society 19, 101–107, (2015)
- [31] E. Ahlatcıoglu Ozerol et al. / Microelectronic Engineering 146, 76–80, (2015)
- [32] Una Bogdanovic et al. / ACS Appl. Mater. Interfaces, 7(3), 1955–1966, (2015)
- [33] R. Chandrakanthi, and M. Careem, Thin Solid Films 417, 51, (2002)
- [34] A Baba et al. / Langmuir 26(23), 18476-18482, (2010)
- [35] A.F. Baldissera, Thèse de Doctorat, Université fédérale de Rio Grande do Sul, (2008)
- [36] A.F. Baldissera et al. / Synthetic Metals 183, 69– 72, (2013)

I. Introduction :

Le chapitre IV comprend deux parties expérimentales qui étaient effectués au niveau du laboratoire de chimie organique, macromoléculaire et des matériaux (LCOMM), L'Université de Mustapha Stambouli Mascara :

1. La modification de l'argile c-à-dire la préparation de l'argile chromée par l'échange cationique.
2. La synthèse des nanocomposites à base d'aniline et d'4-aminobenzylamine dopée par Mag-Cr⁺³.

Les produits obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses : FT-IR, UV-Vis, DRX, VC, MET et les testes de solubilité.

II. Préparation de l'argile échangée

L'échantillon d'argile traitée (Mag-Na) est mise en forme chromée par suite d'un échange d'ions avec une solution de Nitrate de Chrome (CrNO₃) (1M) sous agitation de 24 heures et T ambiante (environ 20°C).

Après la modification, laver l'argile par l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions NO₃⁻, Sécher l'argile chromique obtenu à 110 °C à l'étuve, broyer et stocker (**Fig.01**).

Tableau 01 : Composition chimique des maghnites.

<i>Composition</i>	<i>Maghnite purifié</i> (%)	<i>Maghnite-Cr</i> (%)
<i>Na₂O</i>	2.61	-
<i>CuO</i>	-	-
<i>MgO</i>	1.01	0.98
<i>Al₂O₃</i>	14.46	14.06
<i>SiO₂</i>	70.75	71.00
<i>K₂O</i>	0.78	0.71
<i>CaO</i>	0.19	0.14
<i>TiO₂</i>	0.14	0.15
<i>MnO</i>	0.10	-
<i>Cr₂O₃</i>	-	2.61
<i>Perte au feu</i>	9.01	9.35

D'après les résultats de la fluorescence X, nous pouvons constater :

- **Maghnite-Cr⁺³** : la diminution du taux des cations : Cu⁺², Ca⁺², Mg⁺², Ti⁺², Mn⁺² et la disparition totale des cations Na⁺ avec teneur considérable de celle de Cr⁺³, cela est dû à l'échange cationique dans la solution

- Donc la modification de la Maghnite a réussi.

- Analyse par Diffraction des rayons X :

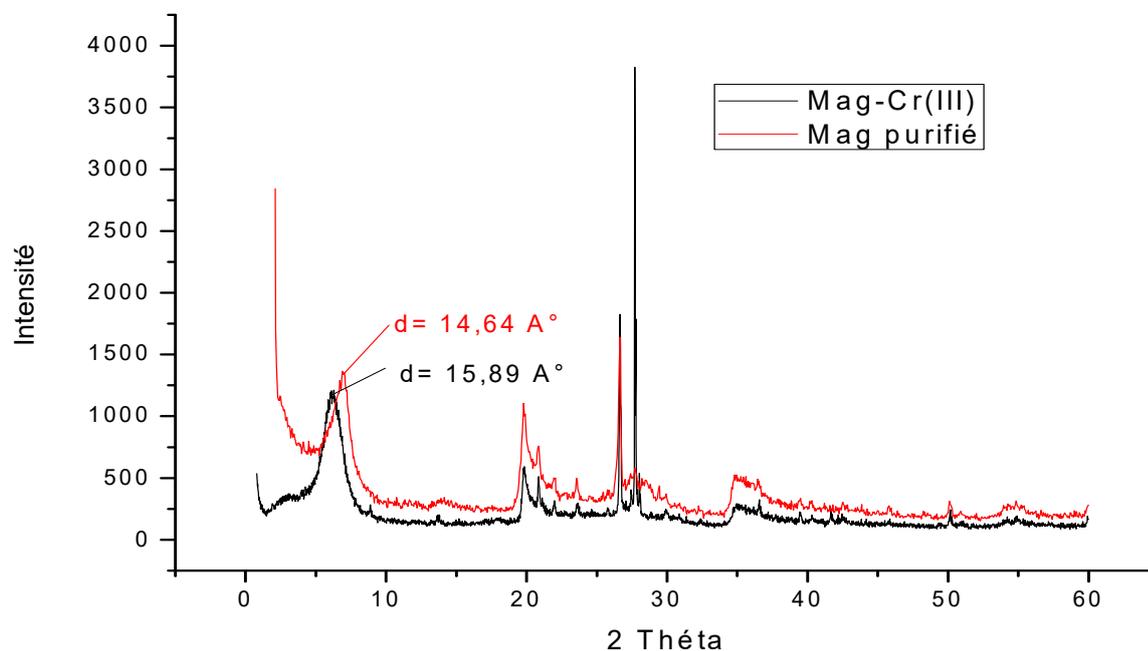


Figure 02 : Les spectres DRX de la Maghnite purifiée et Maghnite chromée

L'analyse par diffraction des rayons X de la Maghnite chromée comparée à celle de la Maghnite purifiée (**figure 02**) nous montre augmentation notable de la distance inter foliaire (d_{001}), elle passe de **14,64 Å** à **15,89 Å** dans la Maghnite chromée, ce qui prouve l'échange cationique et donc ça vas permettre l'intercalation facile du polymère dans l'espace interfoliaire des feuillets de la Maghnite chromée.

- **Analyse par L'infra-rouge à transformée de Fourier :**

Les spectres IR permettent de mettre en évidence certaines bandes de vibrations caractéristiques des fonctions propres aux argiles. Les bandes caractéristiques de la Maghnite chromée peuvent être affectés d'après la littérature [1-6].

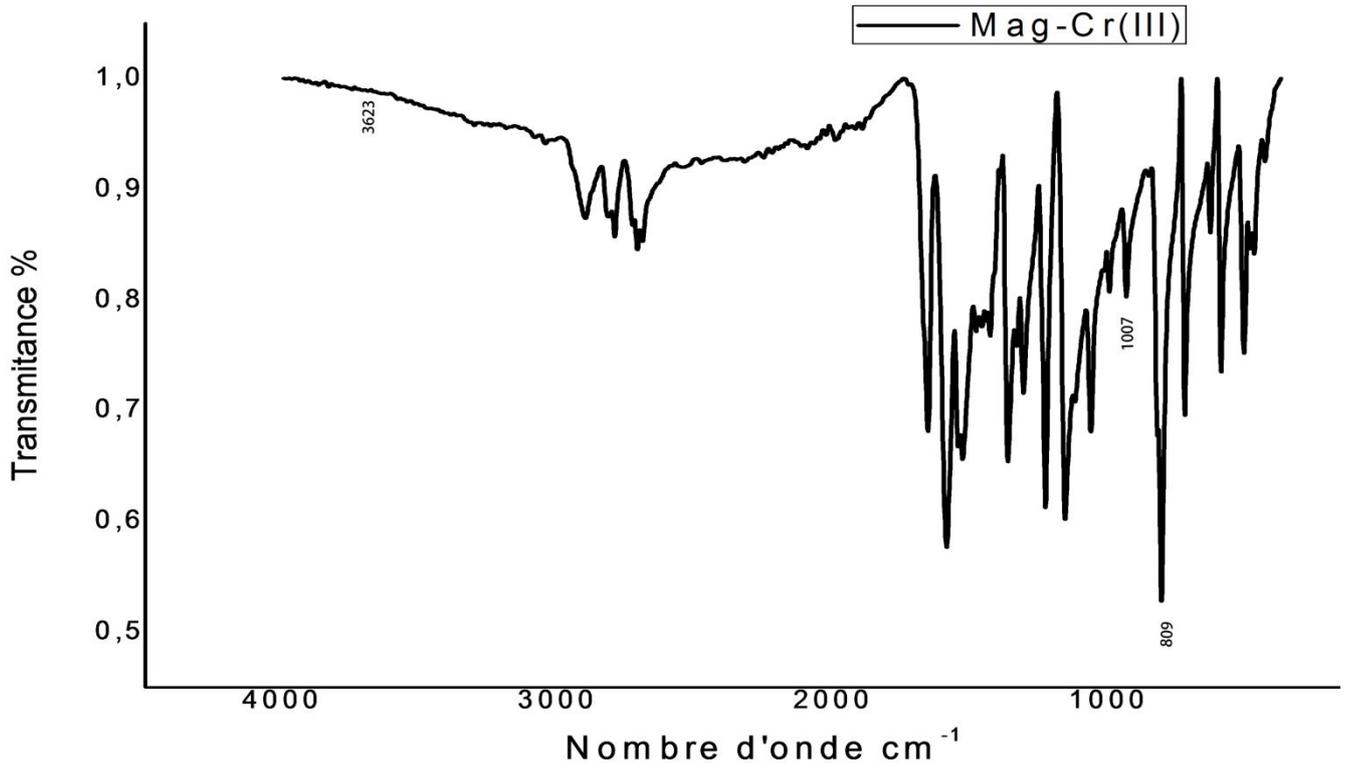


Figure 03 : Le spectre IR de La Maghnite chromée

- L'absorption caractéristique de groupement OH liés à l'aluminium octaédrique est observée à 3623cm^{-1} .
- Les bandes situées entre $1645\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à la déformation angulaire due aux d'eau situées dans l'espace interfoliaire.
- La bande intense à 1007 cm^{-1} correspond à vibration de valence de Si-O dans la couche tétraédrique.
- Une bande de faible intensité à 809 cm^{-1} est attribuée au silicium tétravalent due à la présence de la silice amorphe.

- Les bandes de déformation angulaire à 524 et 452 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons de type Si-O-M des smectites, M pouvant être : Mg, Al ou Fe.

IV. Synthèse des nanocomposites par Méthode in situ

Une quantité de maghnite chromée (0,25g) est mise en contact avec l'eau desionisée en utilisant ultrasonication, à une température de 60°C et vitesse du rotor de 120 t/mn pendant 5 heures pour permettre le gonflement de l'argile

A. L'homopolymérisation de l'aniline et d'4-aminobenzylamine dopée par la maghnite-Cr⁺³

- Poly(4-aminobenzylamine) (PABA) ;

Après gonflement de la maghnite chromée, on ajoute une quantité d'4-amino benzyl amine (0,22 M) suivie de l'addition d'acide perchlorique HClO_4 et laisser sous agitation magnétique à température 60°C pendant 24 heures pour que le monomère puisse intercaler les feuillets de la Maghnite-chromée.

La synthèse chimique commence avec l'ajout de 0,1 M de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dissous dans HClO_4 aqueux (1M). La réaction est mise sous agitation magnétique pendant 24 heures à température ($T=60^\circ\text{C}$). Le produit solide est filtré puis lavé par l'eau distillée et de méthanol afin d'éliminer les traces des monomère, oligomères et d'oxydant puis séché le filtrat à l'étuve à 60°C pendant 24 heures. (Fig. 04)

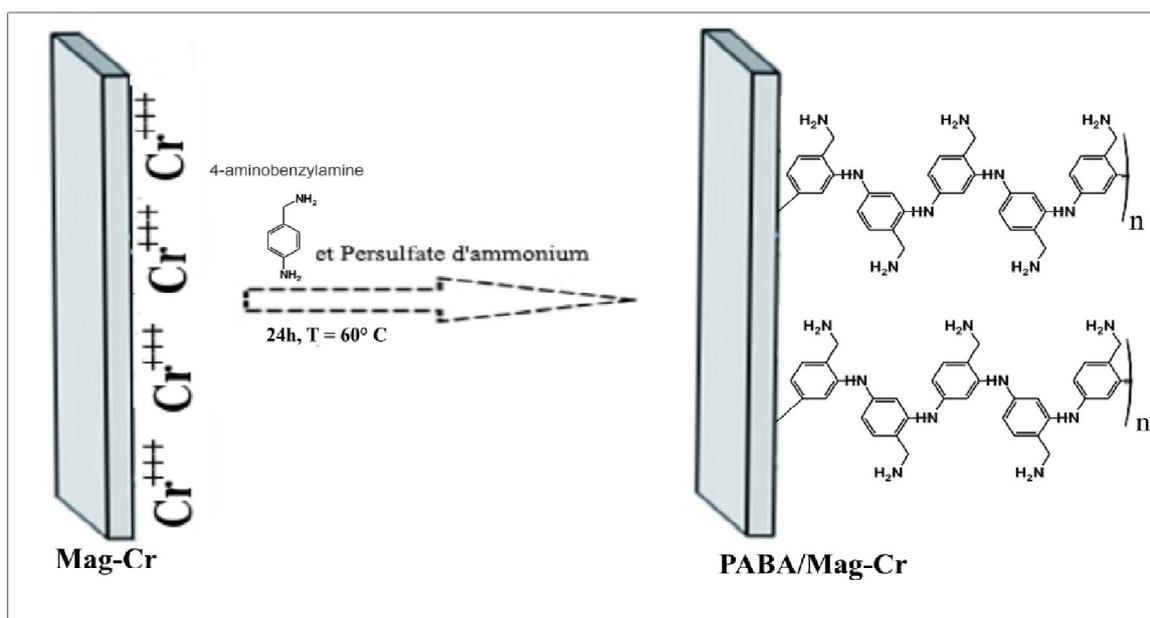


Figure 04. Schéma du nanocomposite PABA/Mag-Cr

- Polyaniline (PANI) ;

Une quantité de monomère d'aniline (0,22 M) est ajouté a la maghnite chromée (après gonflement) avec l'acide perchlorique HClO_4 (1M), le milieu réactionnel est mis sous agitation magnétique constante à une température de 0°C , après 24 heures d'agitation on ajoute dans notre mélange 0,1 M d'une solution oxydante de persulfate d'ammonium avec HClO_4 aqueux (1M) et on laisse sous agitation pendant encore 24 heures, et à température ($T= 0^\circ\text{C}$).

Le produit obtenu sous forme de poudre noire a été récupéré par une filtration suivie d'un lavage par l'eau distillé et méthanol, et séchés dans l'étuve à 60°C pendant 24 heures. (**Fig. 05**)

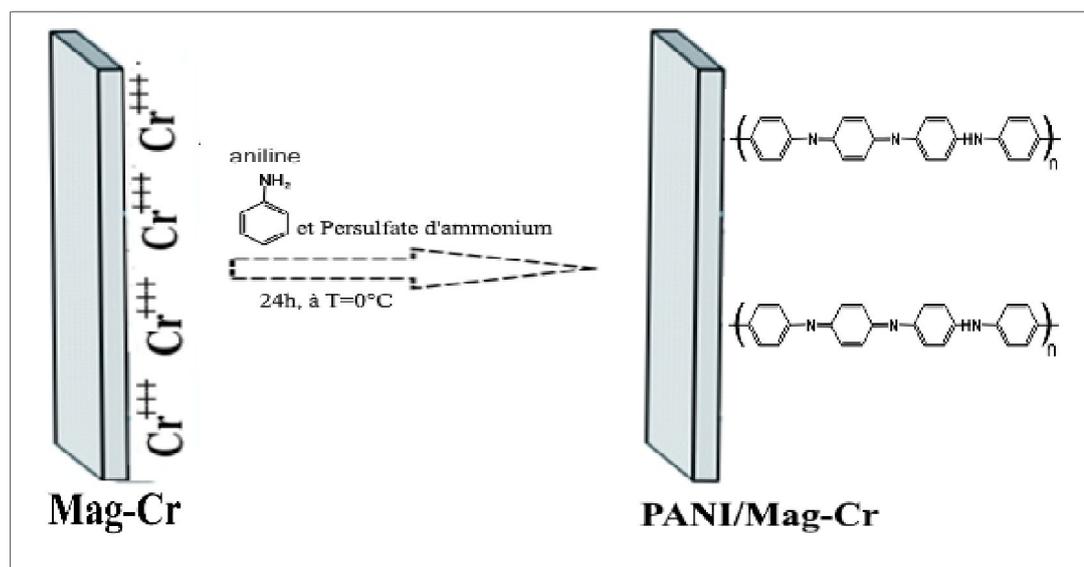


Figure 05. Schéma du nanocomposite PANI/Mag-Cr

B. La copolymérisation de l'aniline et d'4-aminobenzylamine dopée par la Maghnite-Cr⁺³

Une quantité des deux monomères (aniline et 4-aminobenzylamine, les monomères ont été ajoutés à un rapport molaire de 50/50 à une concentration totale de 0,22 M), est ajoutée au Maghnite-Cr gonflée, avec l'acide perchlorique HClO₄. En suite laisser le mélange sous agitation magnétique à température 60°C pour permettre l'intercalation des monomères entre les feuillets de la Maghnite.

Après 24 heures, La synthèse chimique débutera avec l'ajout de 0,1 M de persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈ dissoute dans HClO₄ aqueux (1M). La réaction soumis sous agitation magnétique pendant 24h à T=60°C.

Le nanocomposite obtenu est filtré puis lavé par l'eau distillée afin d'éliminer les traces des monomères, oligomères et d'oxydant puis séché le filtrat à l'étuve à 60°C.

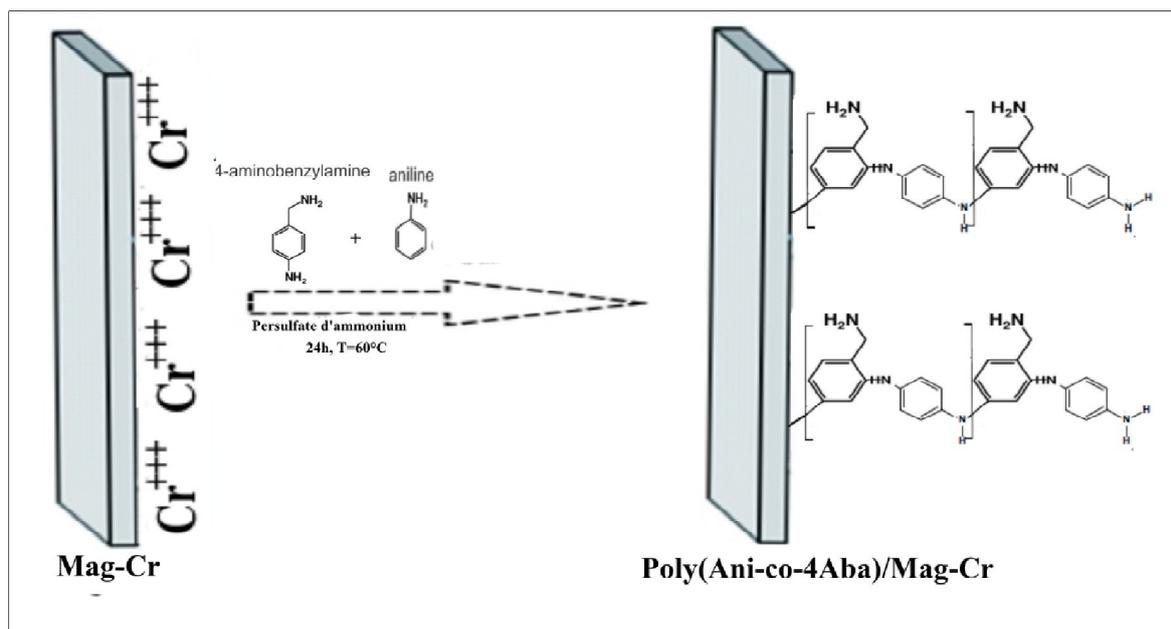


Figure 06: Schéma du nanocomposite Poly(Ani-co-4Aba)/Mag-Cr

- **Rendement**

❖ Le rendement est calculé par une simple pesé selon l'équation suivant :

L'homopolymérisation :

$$R(\%) = (m/m_0 + m_2) \cdot 100$$

La copolymérisation :

$$R(\%) = (m/m_0 + m_1 + m_2) \cdot 100$$

m_0 : la masse initiale de monomère 1

m_1 : la masse initiale de monomère 2

m : la masse final de nanocomposite récupéré, m_2 ; est la masse du Mag-Cr^{+3}

Dans ces conditions les rendements de réaction ont été évalués dans le tableau ci-dessous.

Tableau 02 : Les rendements obtenus des nanocomposites

Produits	Rendement (%)
Poly(ani-co-4aba) / Mag-Cr (50, 50)	37.9%
Poly(ani-co-4aba) / Mag-Cr (20, 80)	36.79%
Poly(ani-co-4aba) / Mag-Cr (40, 60)	37.8%
Poly(ani-co-4aba) / Mag-Cr (60, 40)	34.70%
Poly(ani-co-4aba) / Mag-Cr (80, 20)	32.23%
PANI / Mag-Cr	94%
PABA/ Mag-Cr	93%

Les rendements sont variables en fonction de quantité de l'aniline, le rendement le plus faible de copolymérisation de l'aniline et de la 4-aminobenzylamine correspond aux essais pour lesquelles on utilise l'aniline en grande quantité, et le rendement le plus élevé correspond aux essais pour lesquelles on utilise le 4-aminobenzylamine en grande quantité.

Ces résultats montrent que la quantité du 4-aminobenzylamine qui se réagit avec l'aniline est importante par rapport à celle de l'aniline dans la formation du copolymère.

V. Caractérisations des nanocomposites obtenus :

Pour la caractérisation des produits obtenus, nous avons utilisés les techniques d'analyse usuelles que la spectroscopie UV-Vis, la spectroscopie infrarouge IR-FT, DRX, voltammogrammes cycliques et analyse thermogravimétrique:

V.1. Analyse spectroscopie IRFT :

V.1.A. Analyse par spectroscopie IRFT des nanocomposites Polyaniline/Mag-Cr⁺³

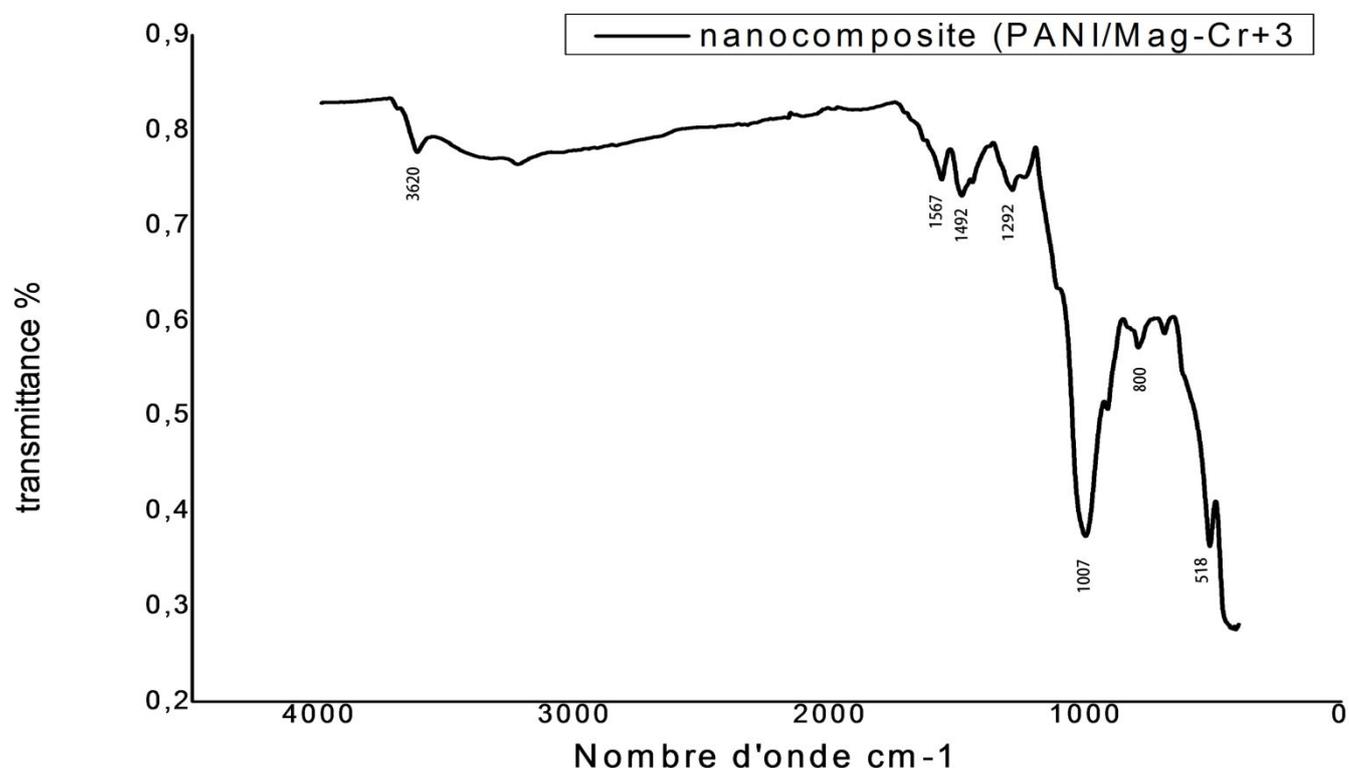


Figure 07. Caractérisation du nanocomposite (PANI/Mag-Cr⁺³) par IRFT

Le spectre d'infrarouge du nanocomposite (PANI /Mag-Cr⁺³) présente des pics caractéristiques de la Polyaniline:

- L'intensité relative de 1567 et 1492 cm⁻¹ indiquent l'état d'oxydation du matériel, veux dire le polymère est le sel d'émeraude.

Les pics observés dans la région 1350-750 cm⁻¹ sont du à la présence du Magnite-Cr dans le nanocomposite :

- Une large bande du groupe Si-O-Si à 1007 cm^{-1} [3,6]. Une autre bande à 3627 de vibration du groupe O-H du à la présence d'eau dans la surface de Maghnite [4, 6]. Les pics d'assignements sont répertoriés dans le tableau 03 [3-13].

Tableau 03 : principales bandes d'absorption du PANI/Mag-Cr.

Nombre d'onde cm^{-1}	Bandes
1007	Si-O-Si élongation
1292	C-N élongation d'amine aromatique secondaire
1492	C=C vibrations d'élongation d'anneau benzoïde
1567	C=C vibrations d'élongation d'anneau quinoïde
800	C-H Hors-du-plan disubstitution de motifs aniline

V.1.B. Analyse par spectroscopie IRFT des nanocomposites PABA/Mag-Cr⁺³

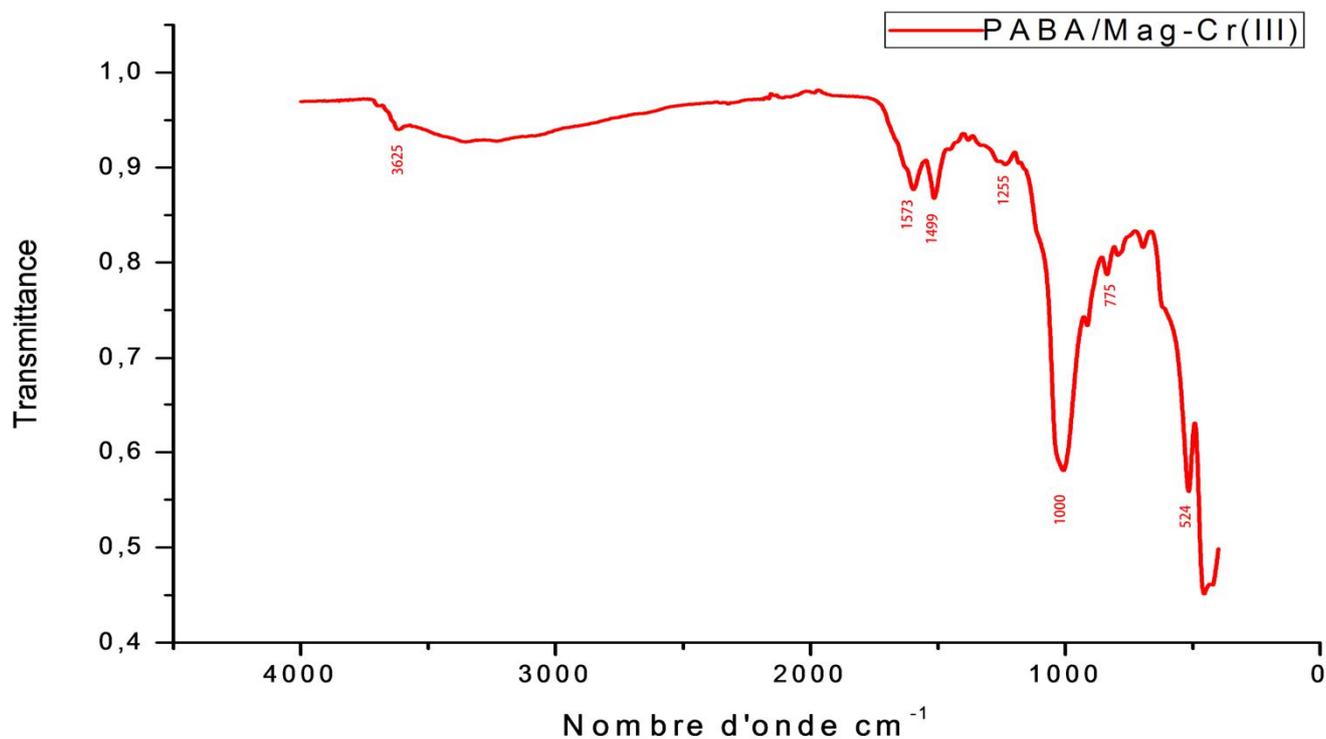


Figure 08. Caractérisation du nanocomposite (PABA/Mag-Cr⁺³) par IRFT

- Les bandes entre 3351 and 3219 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation de la liaison N-H
- les bandes associés au C-H hors-du-plan de vibration de déformation d'1,2,3-trisubstitué du cycle aromatique sont à 1041 et 775 cm^{-1} [11,13].
- Les pics à 1573 et 1499 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'étirement pour les groupements quinoïdes, et benzéniques du PABA, respectivement [14].
- Une bande à 1255 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-N [2].
- les pics entre 1040 and 450 cm^{-1} sont des pics caractéristiques de l'argile.

V.1. C. Analyse par spectroscopie IRFT des nanocomposites Poly(Ani-co-Aba)/Mag-Cr⁺³

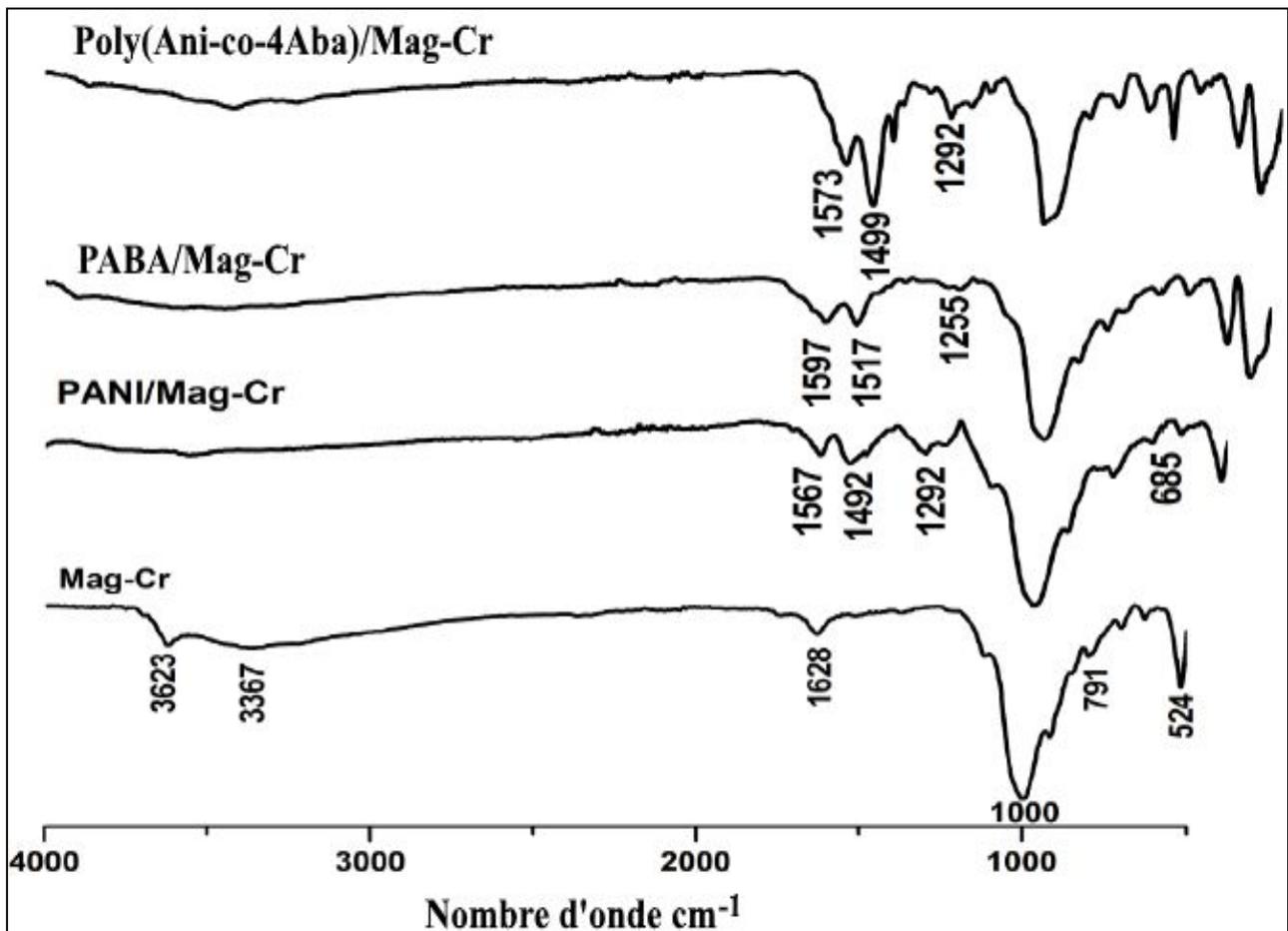


Figure 09. Caractérisation des nanocomposite obtenus par IRFT

- Les spectres IRFT représentant de la maghnite, avant et après l'échange d'ions et la fixation de chaînes polymères dans les nanocomposites ont été donnés dans la Fig.09 et le **tableau 04**.

Tableau 04 : Principales bandes d'absorption du spectre IRFT de la maghnite (Mag-Na, Mag-Cu) et les nanocomposites: (a) PANI/Mag-Cr; (b) Poly(ani-co-4aba)/Mag-Cr (50/50); (c) PABA/Mag-Cr.

échantillon	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Bandes	Refs
Mag-Na, Mag-Cr	3618	O-H étirage du groupe hydroxyle	[5,6,15-17,20-22]
	1630	O-H déformation de l'eau bloqué	[4-6,22]
	995	Si-O-Si élongation dans le plan	[3,6]
	524	(Si-O-Al) déformation	[1,6,23,24]
Nanocomposites	3330-3351 (a, b, c)	N-H élongation	[27-30]
	1041 (b, c)	C-H hors-du-plan 1,2,3-trisubstitution d'4- amino benzyl amine	[11, 13]
	1567, 1597,1573 (a, b, c)	C=C vibrations d'élongation d'anneau quinoïde	[14,26-30]
	1492, 1517, 1499 (a, b, c)	C=C vibrations d'élongation d'anneau Benzoidé	[14,26-30]
	1292, 1255 (a, b, c)	C-N élongation d'amine aromatique secondaire	[2,19, 25-27]
	1000-450 (a, b, c)	Si-O/Si-O-Si vibrations d'élongation	[6,22-24,26]
	515-524 (a, b, c)	Al-O-Si Vibration de déformation	[1,6,23,24]

V.2. Analyse spectroscopie UV-Vis des nanocomposites obtenus:

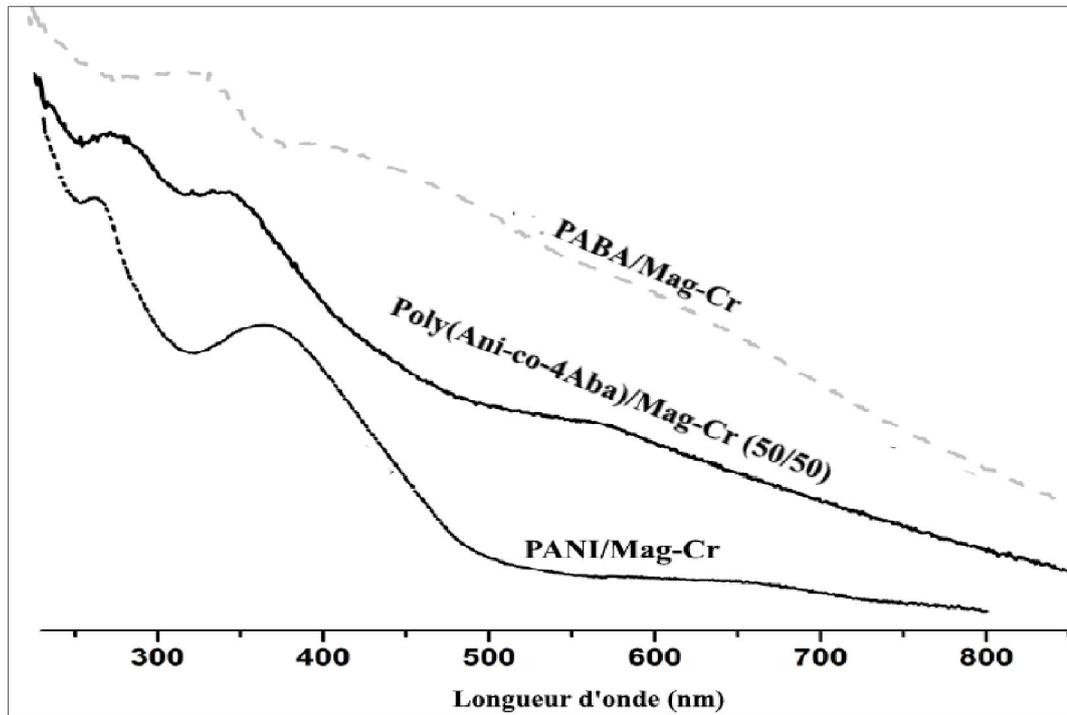


Figure 10. Caractérisation des nanocomposite obtenus par UV-Vis

- Les spectres UV-Vis (**Fig.10**) des copolymères dans la solution de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) présentent les mêmes bandes observées pour les polymères PANI et PABA, ce qui indique que les mêmes transitions observées dans les homopolymères se produisent dans le copolymère.

Dans le poly(Ani-co-4Aba)/Mag-Cr nanocomposite, deux caractéristiques pics majeurs peuvent être observés à environ 350 et 540 nm.

L'absorption à 350 nm est due à polaron- π^* transition et la deuxième bande à 540 nm peut être attribué à exciton transition entre anneaux benzoidess et quinoïdes [26, 27] ; liés respectivement à l'augmentation de la mobilité électronique causés par le dopage [33-35].

La deuxième bande à 540 nm est légèrement décalé vers la longueur d'onde inférieure qui indique l'interaction entre le poly(Ani-co-4Aba) et Mag-Cr.

Par contre, le second pic Non observé dans le cas de PABA et PANI, cette résultats indiquent que le polymère est insoluble dans NMP solvant utilisé, parce que l'intercalation et l'amélioration peut être attribuée non seulement à la Van der Waals entre le polymère et les cations, mais également de la forte liaison du polymère sur les cations inorganiques.

Ce changement de pics d'absorption peut être dû à la formation de polaron et bipolaron qui agit comme un porteur de charge dans la conduite composite de polymère par rapport avec PANI [31-37].

V.3. Analyse spectroscopie DRX des nanocomposites obtenus :

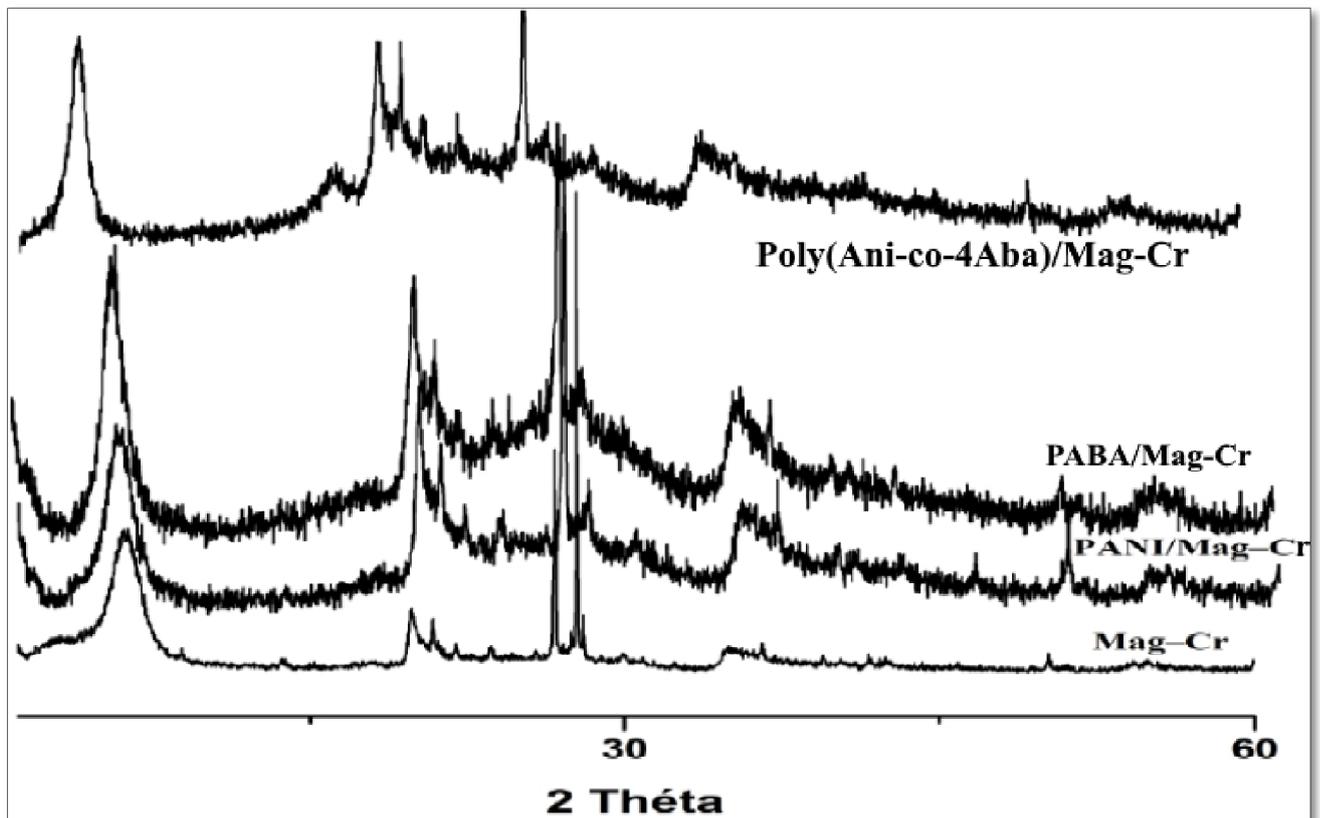


Figure 11. DRX des nanocomposites obtenus

- La diffraction des rayons X du Mag-Na, Mag-Cu et nanocomposites (PANI/Mag-Cu, Poly (ani-co-4aba)/Mag-Cu (50/50), PABA/Mag-Cu) sont présentés dans la Fig. 11 et Tableau 05. Les pics entre 20-24° 2θ deviennent plus clairs en raison de la silice amorphe restant de la phase montmorillonite dans tous les échantillons. un pic aigu à

$2\theta = 26.9^\circ$ raison de SiO_2 dans Mag-Cr a été observée à être inchangée dans tous les polymères nanocomposites/Mag-Cr. Les diagrammes de XRD montrent que le (001) du pic de diffraction entre 3° et 7° change en fonction de cation inorganique intercalé.

Pour la Mag-Cr, un pic qui apparaît à $2\theta = 5,59^\circ$, correspond à l'espacement d de **15,89 Å**.

Le pic de diffraction de Poly (Ani-co-4Aba)/Mag-Cr, qui a diminué à un angle inférieur de $2\theta=3,53^\circ$, a donné un espacement-d de **23,69 Å**. L'augmentation a été démontrée de l'espacement-d d'être déplacé en raison de l'intercalation de la Poly (Ani-co-4Aba) entre les couches Mag-Cr.

En outre, l'intensité de ce pic réduire nettement avec l'augmentation de la quantité d'aniline (favorise la polymérisation du polymère), ce phénomène montre la probabilité de la formation de structures d'argile exfoliées.

Tableau 05 : Pic maximal, et la distance interfoliaire- $d_{(001)}$ des nanocomposites intercalés dans la maghnite chromée.

échantillon	distance interfoliaire, $d_{(001)}$ (Å°)	espacement intercalaire Δd (Å°)
Mag-Na	14.64	-
Mag-Cr	15.89	1.25
Poly(ani-co-4aba)/Mag-Cr (50/50)	23.69	9.05
PABA/Mag-Cr	18.09	3.45
PANI/Mag-Cr	17.5	2.86

V.4. Réponse électrochimique des nanocomposites obtenus :

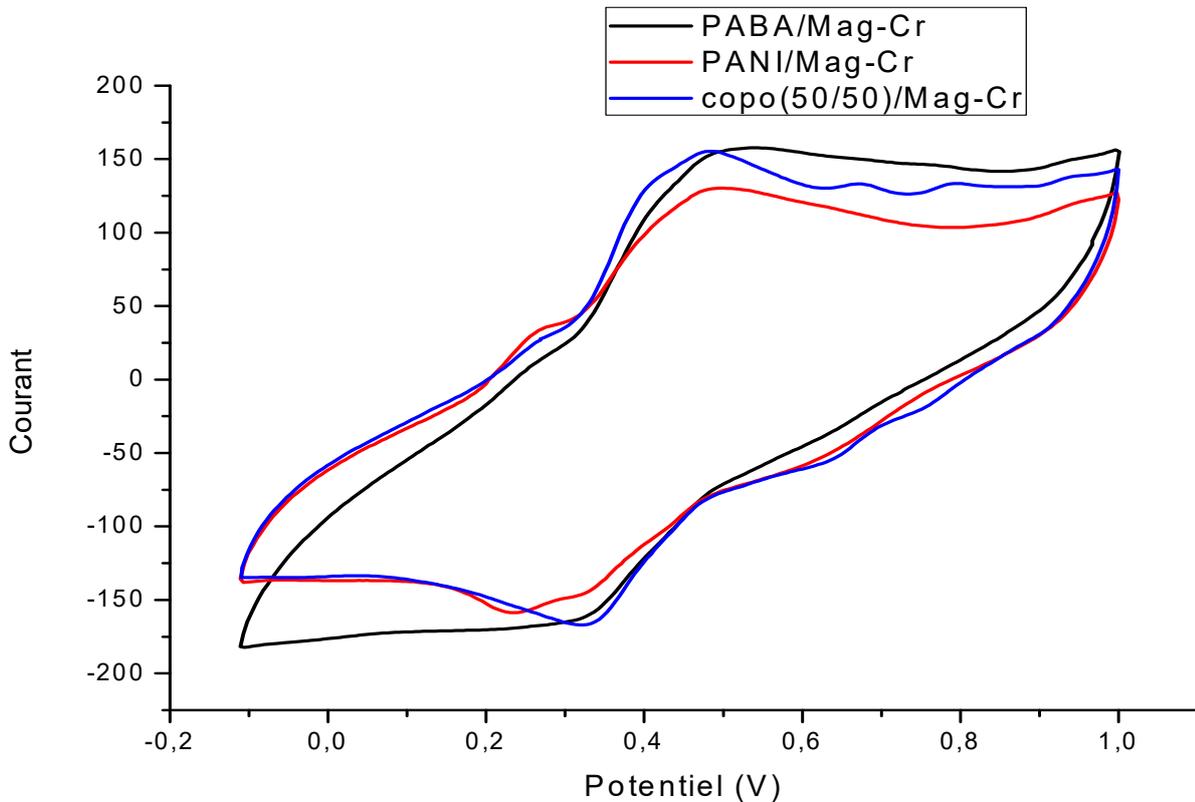


Figure 12. Voltammogrammes cycliques enregistrés des films polymères formés dans HClO_4 1,0 M sur électrode de carbone graphite

- l'étude de la réponse électrochimique de polymères et copolymères est représenté sur la Fig. 12. Le comportement voltammétrique de copolymère poly (Ani-co-4Aba)/Mag-Cr (50/50) est similaires à celui de PABA /Mag-Cr. A plus forte concentration de monomères d'aniline (50/50), trois paires de pointes de courant anodique et cathodique sont clairement visibles, centrée autour de 0,48, 0,67 et 0,79 V.
- À des potentiels d'électrodes inférieures, ne dépassant pas 0,48V, la (leucoéméraldine) forme réduite prévaloir, alors que dans les hauts potentiels, dépassant 0,79V, la (pernigraniline) forme entièrement oxydé existe, laissant une large fenêtre de potentiel, allant de 0,48 à 0,79 V, où la forme éméraldine conducteur est plus stable. En outre, pour des copolymères contenant des quantités élevées d'aniline (50/50) montre le même comportement (trois de processus redox).

V. 5. Analyse thermogravimétrique (ATG):

L'analyse de l'échantillon obtenu a été effectuée avec un appareil ATG/Setaram Setsys Evolution 16, de température 20-800 °C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous un courant d'air à 20ml/min

La figure 13 représente le thermogramme ATG du nanocomposite polyaniline/Mag-Cr.

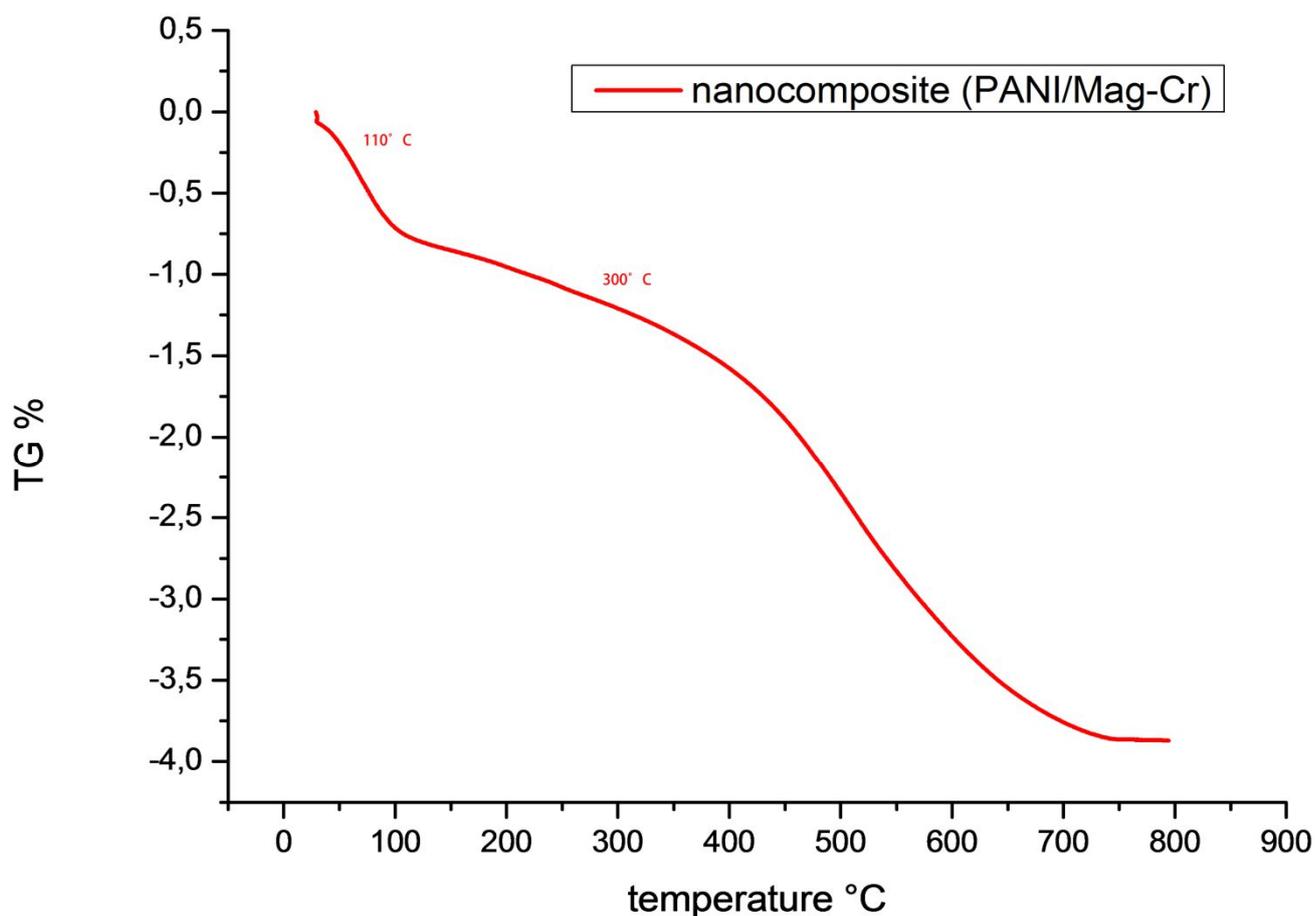


Figure 13 : Analyse thermogravimétrique ATG du nanocomposite polyaniline/Mag-Cr

La stabilité thermique du nanocomposite PANI/Mag-Cr préparée ne montre aucune perte de poids significative jusqu'à 110° C, et à partir de 110° C, jusqu'à 250° C.

A partir de 250 ° C, le nanocomposite PANI/Mag-Cr montre une meilleure stabilité thermique dans cette étape et en conservant 70% de sa masse initiale jusqu'à 300 ° C [38] comme on peut le voir à partir du thermographe illustré à la figure. 13

V.6. Microscopie électronique en transmission des nanocomposites obtenus :

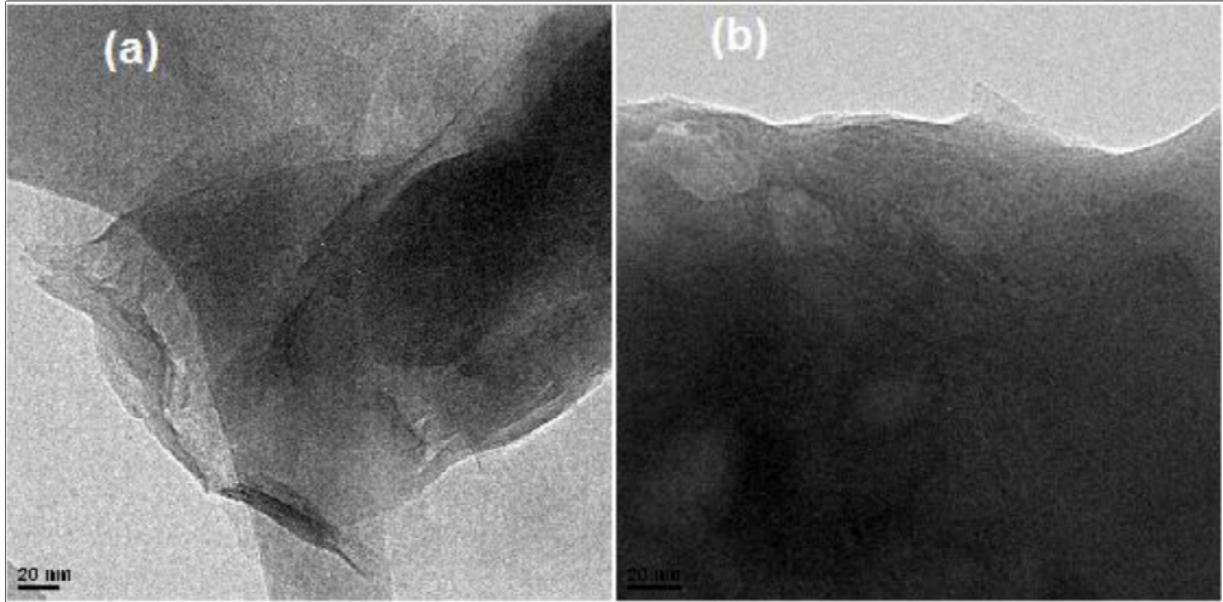


Figure 14. Images MET de (a) PABA/Mag-Cr, et (b) Poly(Ani-co-Aba)/Mag-Cr

- Pour identifier plus clairement les structures intercalaires de la poly (Ani-co-4Aba) /Maghnite nanocomposites, images de MET ont été effectuées pour les différentes formulations de nanocomposites. On voit clairement à partir de Fig.13, que la zone gris / blanc représente la matrice de polymère et de bandes foncées représentent les couches d'argile.
- Image MET de poly (Ani-co-4Aba)/Mag-Cr (**Fig. 14**, a et b), indique que le nanocomposite préparé a une quantité considérable de couches empilées, dans lequel les chaînes polymères sont intercalés, qui est fiable avec les résultats de diffraction des rayons X (**figure 11**).

V.7. Les essais de solubilité :

La solubilité est évaluée en utilisant la méthode suivante : on dissout une quantité du polymère obtenu dans un volume du solvant, le mélange est porté pendant 24h à température ambiante.

Afin d'étudier la solubilité des homopolymères, une série des testes de solubilité a été faite en utilisant divers solvants. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau 06 : solubilité de solution de PANI et PABA préparés dans différents solvants à température ambiante.

Produits solvants	PANI/Mag-Cr	PABA/Mag-Cr	Cop(ANI-ABA)/Mag-Cr		
			Cop(50:50)	Cop(80:20)	Cop(20:80)
DMSO	S	S	S	S	S
Ethanol	IS	IS	PS	S	PS
Ethylène glycole	IS	IS	PS	S	PS
Dichlorométhane	IS	IS	PS	S	PS
Dichloroéthane	IS	IS	PS	S	PS
DMF	IS	S	S	S	PS
Diéthyléthere	IS	IS	IS	PS	IS
Dioxane	IS	IS	PS	S	PS
Chloroforme	PS	IS	PS	S	PS

S=soluble; *PS* = partiellement soluble; *IS* = insoluble.

VI. Conclusion

Les nanocomposites poly(4-aminobenzyleamine) (PABA), polyaniline (PANI), et le copolymère (Ani-co-4Aba) dopée par la Maghnite chromée a été synthétisé avec succès par la polymérisation in situ en présence du persulfate d'ammonium comme oxydant.

Les spectres d'UV-Vis, FT-IR, montre des pics changements, qui indiquent la formation de certaines nouvelles obligations. La diffraction des rayons X et MET prouve l'intercalation des chaînes de polymère dans l'écartement entre les couches du Maghnite chromée, et la probabilité de la formation de structures d'argile exfoliées.

Bonne réponse électrochimique a été observée pour le copolymère cultivé dans Mag-Cr. Et le test de solubilité a exposé qu'il y avait modification de solubilité des copolymères/Mag-Cr par rapport aux polymères/Mag-Cr

Le nanocomposites PANI/Mag-Cr préparé présente une meilleure stabilité thermique.

REFERENCES

- [1] Kim Y. H., Foster C., Chiang J. C., Heeger A. J., *Synthetic. Met.* 29, 285,(1989).
- [2] S. Madakbas et al. / *Sci. Eng. Compos. Mater.* 17, 145, (2010)
- [3] S.D.A.S. Ramôa et al. / *Applied Clay Science* 104, 160–167,(2015)
- [4] B. Caglar, et al. / *Chem. Eng. J.* 149, 242–248, (2009)
- [5] L.M. Wu et al. / *Applied Clay Science* 119, 116–125, (2016)
- [6] Q. Yang et al. / *Chemical Engineering Journal* 285, 27–38, (2016)
- [7] N. Ballav, and M. Biswas, *Synth. Met.*, 142, 309-315, (2004)
- [8] M.D. Bedre, et al. / *Polymer Compos* 30, 1668, (2009)
- [9] H. Swaruparani, et al. / *Journal of applied polymer science*, 117(3), 1350-1360, (2010).
- [10] R.L. Frost, and A.M. Vassallo, *Clays and Clay Minerals*, 44(5), 635-651, (1996)
- [11] C. Thieman, C.M.A. Brett/*Synthetic Metals*, 123, 1-9, (2001)
- [12] Sridhar Pande et al. / *Nanoscience and Nanotechnology* 2(4): 90-98, (2012)
- [13] B L. Rivas, and C O. Sanchez. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 31–36 (2004)
- [14] E. N. Zare, et al. / *New Journal of Chemistry*, (2016).
- [15] K.P. Pramoda et al. / *Polymer Degradation and Stability*, 81, 47–56, (2003)
- [16] Z.-M. Liang et al. / *Polymer*, 44, 1391–1399, (2003)
- [17] J. Madejova / *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1–10, (2003)
- [18] P. Kumari et al. / *Electrochimica Acta* 190, 596–604, (2016)
- [19] E. N. Zareh and P. N. Moghadam, *J. Appl. Polym. Sci.*, 122, 97–104, (2011)
- [20] R. Magaraphan et al. / *Composites Science and Technology*, 61, 1253–1264, (2001)
- [21] W. Liu et al. / *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 584–589, (2004)
- [22] K.S. Katti et al. / *Polymer*, 47, 403–414, (2006)
- [23] Sudha et al. – *EXPRESS Polymer Letters*.8(2), 107-115, (2014)

- [24] Hung V. H., Holze R., Chem. Mater. 18, 1976, (2006)
- [25] A.A. Ragachev et al. / Applied Surface Science 351, 811-818, (2015)
- [26] J Lu, and X Zhao - Journal of materials research, 17(06), 1513-1519, (2002)
- [27] L. Kong et al. / Journal of Solid State Chemistry 182, 2081-2087, (2009)
- [28] Abdulsalam A. Shyaa et al./ Journal of Saudi Chemical Society 19, 101–107, (2015)
- [29] E. Ahlatcioglu Ozerol et al. / Microelectronic Engineering 146, 76–80, (2015)
- [30] Una Bogdanovic et al. / ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 1955–1966, (2015)
- [31] F. L. Lu et al. / J. Am. Chem. Soc. 108, 8311, (1986)
- [32] A. Shakoor Ret al. / J. Mater. Sci- Mater. El. 22, 1076, (2011)
- [33] S.S. Umare, and B.H. Shambharkar, J. Appl. Polym. Sci. 127, 3349, (2013)
- [34] K. Singh, et al. / Mater. Chem. Phys. 112, 651, (2008)
- [35] S.G. Pawar, et al. / Int. J. Polym.Mater. Polym. Biomater. 60 (3), 244–254, (2011)
- [36] V.A. Khati, et al. / Anal. Bioanal. Electrochem. 3(6), 614, (2011)
- [37] G.D. Khuspe, et al. / Synth. Met.178, 1, (2013).
- [38] D.M. Jundale, et al. / J.Mater. Science Mater. Electron 24, 3526, (2013).
- [39] B.E. Jaramillo, et al. / Chem. Phys. 132, 529, (2012).
- [40] D.C. Schnitzler, et al. / Chem. Mater. 15, 4658, (2003).
- [41] S. Mitra, et al. / J. Magn. Magn. Mater. 321, 2925, (2009).
- [42] B.T. Raut, et al. / J. Phys. Chem.Solids 74, 236, (2013).
- [43] M.A. Abd El-Ghaffar et al./ Arabian Journal of Chemistry 8, 771–779, (2015)
- [44] Zuccaro, L., et al. / Scientific reports, 5. (2015).

I. Introduction

L'argile est naturellement hydrophile et intrinsèquement incompatible avec la plupart des polymères organiques, il est impératif de le modifier afin pour le rendre compatible avec celui-ci.

L'approche la plus populaire implique un échange d'ions, qui consiste à remplacer les cations de métaux de l'argile espace interlamellaire par des tensioactifs cationiques organiques; typiquement ammonium ou de phosphonium composés ayant une longue alkyle chaînes [1].

Dans ce chapitre, on fait la synthèse d'un nanocomposite par polymérisation In-situ d'aniline dopée par la Montmorillonite modifié par les sels de diazonium. Ainsi l'influence du diazonium sur la Montmorillonite.

Il comprend trois étapes expérimentaux qui été effectuer au niveau du Laboratoire :

- 1- Synthèse des sels de diazonium
- 2- Modification de la montmorillonite- Na^+ avec les sels de diazonium
- 3- Réduction de nitrobenzene

Les produits obtenus sont caractérisés par : IRFT, UV-Vis, DRX, XPS et ATG.

II. Préparation de la montmorillonite modifiée avec les sels de Diazonium:

➤ Synthèse des sels de diazonium :

Le sel de N, N-Diméthylaminobenzenediazonium été préparée en ajoutant 1 équivalent de nitrite isoamyle à une solution aqueuse acide (HBF_4 50%, 4-nitroaniline). On a agité cette solution à 0°C pendant 1 h, puis l'acétone a été ajoutée pour diluer la solution précédente. Enfin, le sel de diazonium a été précipité avec de l'éther diéthylique froid. Le produit final a été filtré et stocker dans le frigo.

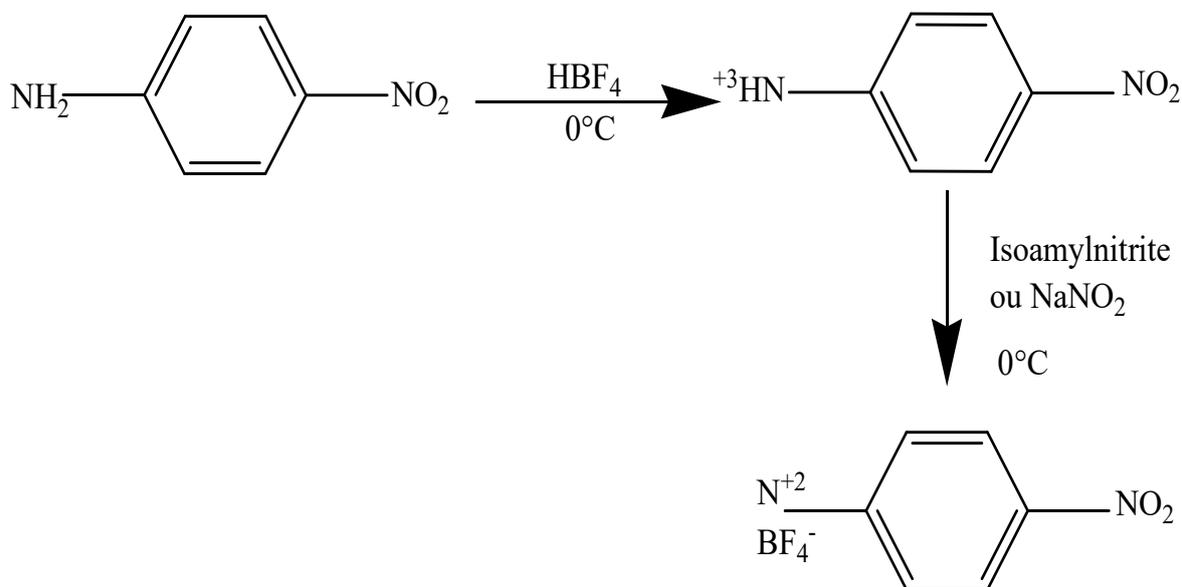


Figure 01. Schéma descriptif de la Synthèse des sels de Diazonium



Figure 02. Photos numérique de la synthèse

➤ **Modification de la montmorillonite avec les sels de Diazonium :**

Une solution aqueuse de sel de DMA (500 mg dans 10 ml d'eau) a été versée dans une dispersion aqueuse d'argile (100 mg dans 100 ml d'eau), la réaction a eu lieu immédiatement et un précipité solide gonflé, visible à l'œil nu, formée (Figure 04).

Le produit est filtré et rincé avec l'eau distillé, séché dans l'étuve pendant une nuit et stocké

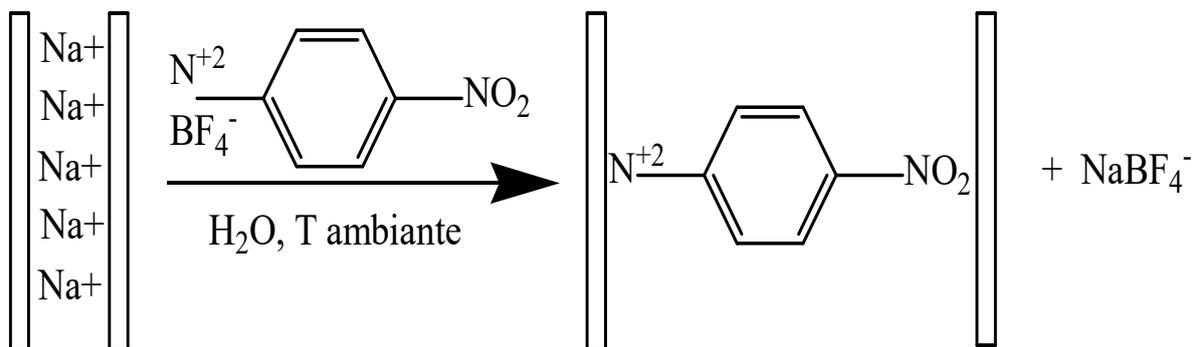


Figure 03. Schéma de la réaction effectuée

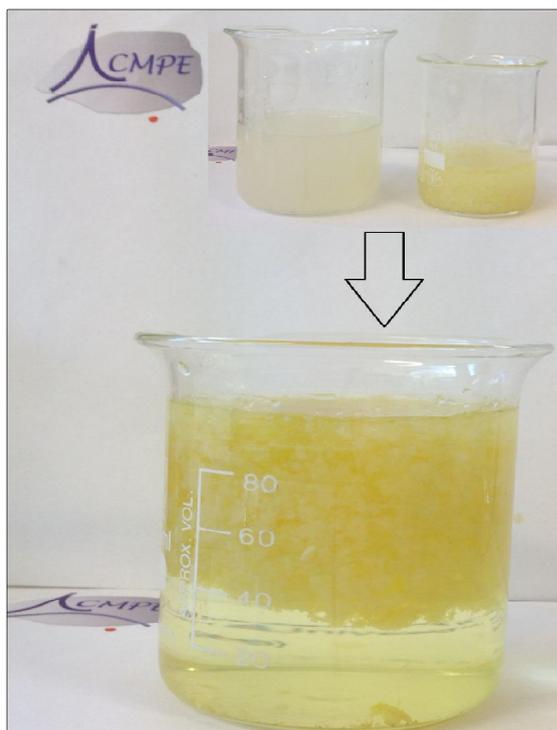


Figure 04. Photo numérique de la suspension d'argile avant (en haut, à gauche) et après (en bas) l'addition de sel de Diazonium, ce qui entraîne précipitation.

➤ **Réduction de Nitrobenzene :**

Une solution aqueuse d'étain 1,6g (=0.123 mol) et 20mg de MMT-DMA dans 10 ml d'eau a été mise dans un ballon a trois cols de 250 ml muni d'une ampoule à addition d'un réfrigérant, et placé au dessus d'un bain eau-glace.

L'ajout 2 ml d'HCl dans l'ampoule et on introduit goutte-à-goutte pendant quelques minutes après l'ajout de tout l'acide on met à chauffer la solution au bain marie (70-85°C) sous agitation pendant une nuit. Le produit est filtré et rincé avec l'eau distillé, séché et stocké. (Fig. 05 et 06)

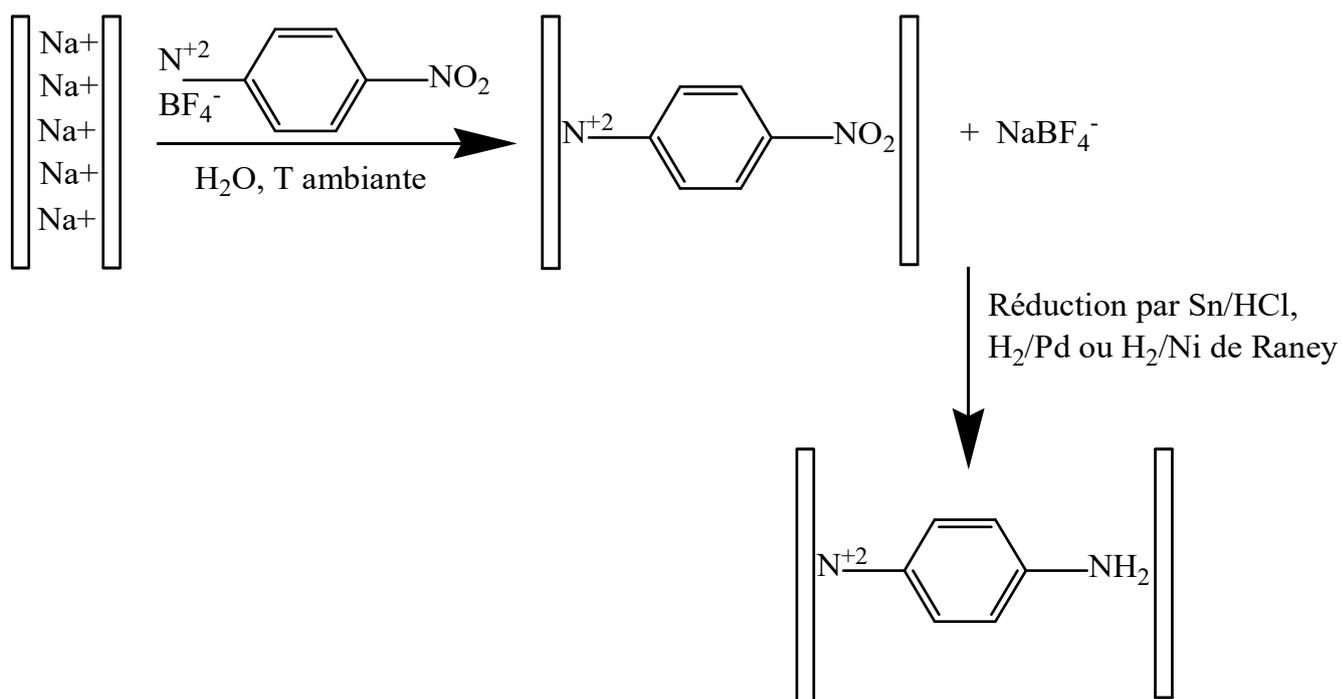


Figure 05. Schéma descriptif de la Réduction du Nitrobenzene

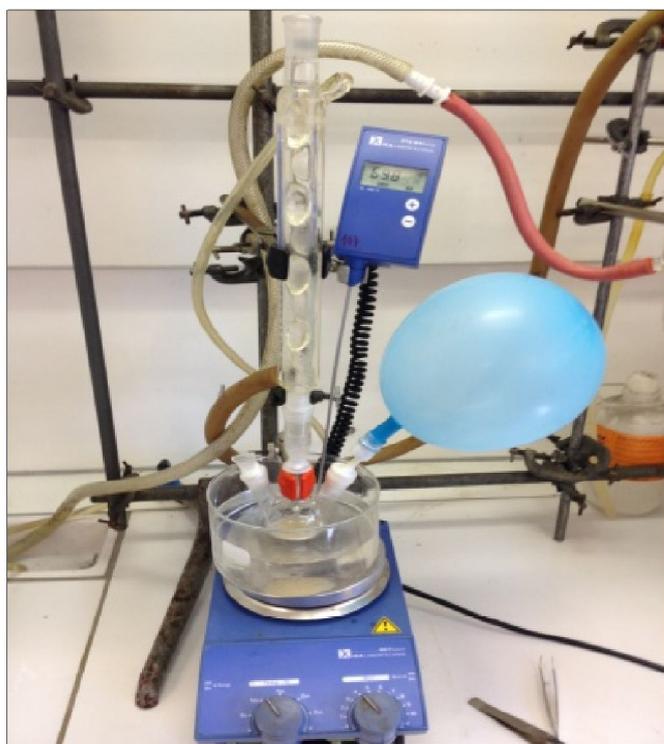


Figure 06. Photos numérique de la Réduction du Nitrobenzene

III. Caractérisation de la montmorillonite modifiée avec les sels de Diazonium:

III.1. Analyse spectroscopie IRFT :

Les spectres sont pris sur une spectroscopie Bruker Tensor 27 dans un intervalle de 500-4000 cm^{-1} . La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption liée à l'énergie de vibration moléculaire.

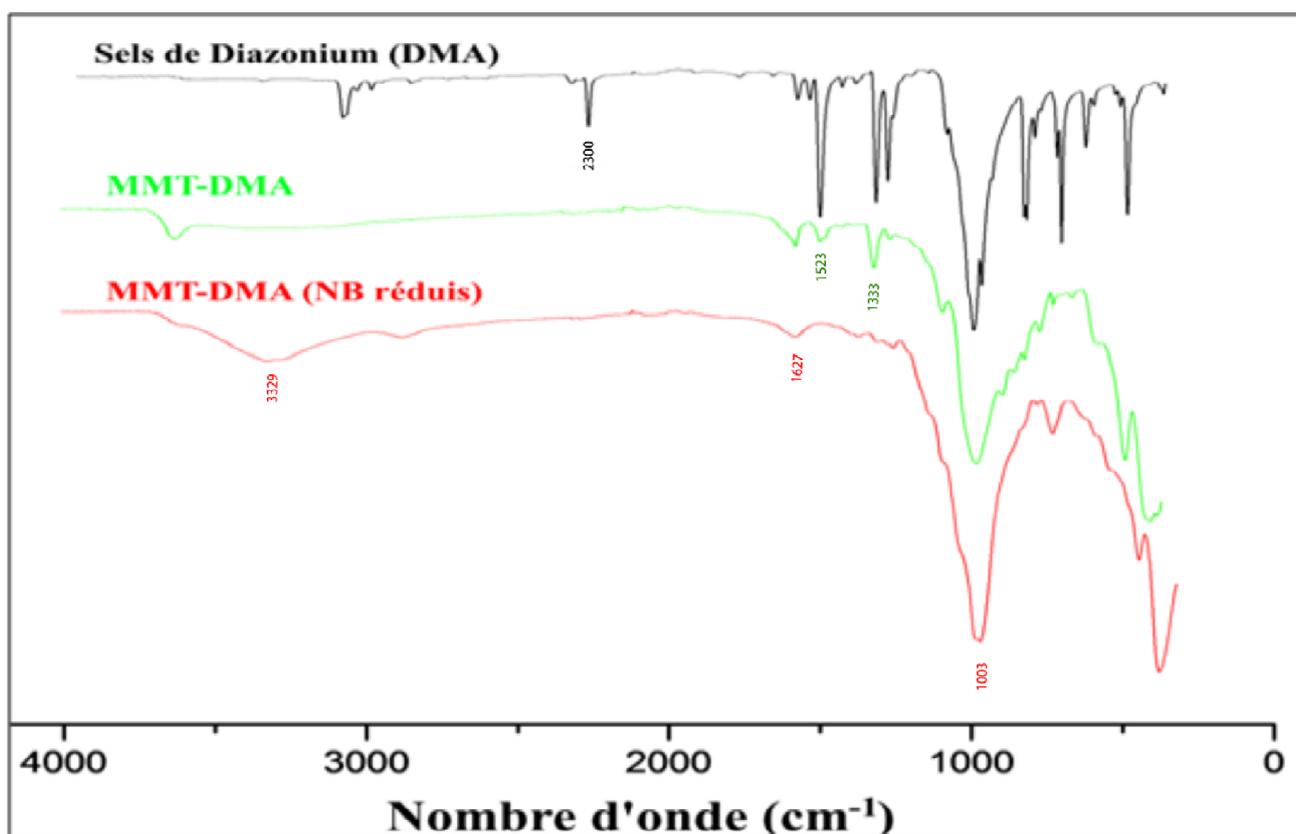


Figure 07. Caractérisation du DMA, MMT-DMA, MMT-DMA (NB réduis) par IRFT

- Depuis le spectre des sels de Diazonium : une bande intense à 2300 cm^{-1} Correspondant au N-N du groupe diazonium [2-4]. Les bandes principales des différents produits sont listés dans le Tableau 01.

Tableau 01 : Principales bandes d'absorption du spectre IRFT de la DMA, MMT-DMA, et MMT-DMA (NB réduis).

échantillon	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Bandes	Refs
DMA	2300	N-N élongation	[2-4]
	3123	N-H élongation symétrique	[5]
	1545	NO ₂ élongation asymétrique du groupe nitrite	[3]
	1354	NO ₂ élongation symétrique du groupe nitrite	[3]
	861	C-N vibration d'élongation ou déformation C-H 'oop' aromatique	[3]
MMT-DMA	3621	O-H étirage du groupe hydroxyle	[6,7]
	1601	O-H déformation de l'eau bloqué	[6,8]
	1523	NO ₂ élongation asymétrique du groupe nitrite	
	1333	NO ₂ élongation symétrique du groupe nitrite	
	1116	C-H aromatique pliage dans le plan	[3]
	1003	Si-O élongation dans le plan	[9]
	916	Al-O/Al-OH vibration d'élongation	[9,10]
	795	Si-O élongation du quartz et de la silice	[10]
MMT-DMA (NB réduis)		- Disparition des pics du groupe nitrite	
	3329	N-H élongation	
	1627	N-H (1° amines)	
	1430	C-C élongation (dans l'anneau)	
	1030	Vibrations d'élongation du M-O (M= Si, Al)	[6,11,12]

III.2. Analyse spectrométrie photoélectronique Rayon-X (XPS):

La spectrométrie photoélectronique X, ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X est une méthode physique d'analyse chimique mis en point la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nanomètres.

Les Spectres XPS ont été enregistrés avec un Thermo VG Scientifique ESCALAB 250 spectromètre (East Grinstead, Royaume-Uni) équipé d'un Al Ka source de rayons X monochromatique (1486,6 eV et 650 um taille du spot). Les échantillons ont été pressés contre ruban adhésif double-face sur des supports d'échantillon isolant et pompés la nuit dans le sas d'entrée rapide à $\sim 5 \times 10^{-8}$ mbar. L'énergie de passage a été établie à 150 et 40 eV pour l'enquête et les analyses étroites, respectivement.

La Charge de rémunération a été réalisée avec un pistolet d'électronique fonctionnant en présence d'argon à une pression partielle de 2×10^{-8} mbar dans la chambre d'analyse. Les spectres ont été étalonné par rapport à la composante 1s C-C / C-HC 1s fixé à 285 eV.

La composition de surface est déterminée en utilisant les facteurs de sensibilité du fabricant.

- L'enquête spectrométrique du MMT, et MMT-DMA est illustré dans la figure **08** et tableau **02**

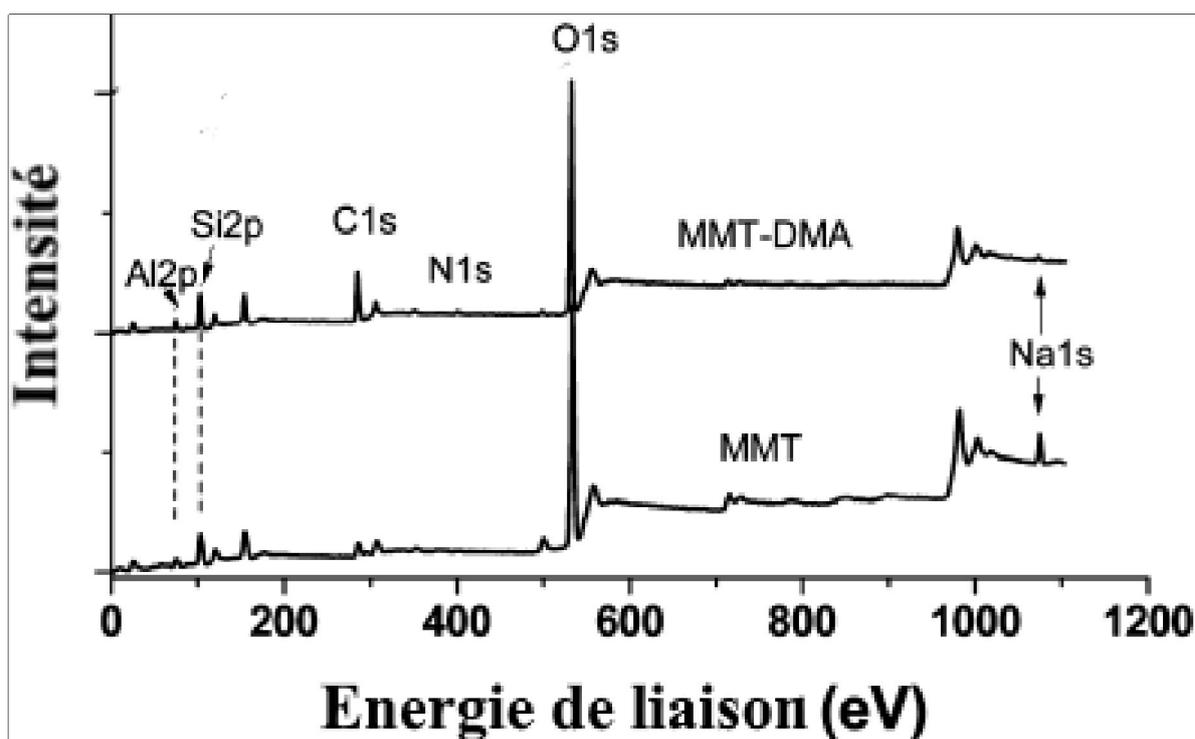


Figure 08. Spectrométrie photoélectronique Rayon-X du MMT, MMT-DMA

- Depuis le spectre, Si 2p (102 eV), 1s O (532 eV), et Na 1s (1072 eV) proviennent des aluminosilicates. DMA est détecté à partir de l'augmentation du rapport C 1s pic d'intensité et le minuscule N 1s pic à ~ 400 eV.

En ce qui concerne le sodium, le Na 1s pic de photo-ionisation et son Pic Auger à ~ 500 énergie de liaison eV devenu très atténué dans le cas du MMT-DMA par rapport à ceux de l'argile vierge.

Tableau 02 : Pourcentage de la surface atomique du MMT, et MMT-DMA déterminés par XPS

échantillon	Al	C	Ca	Na	O	Si	N
MMT	8.28	8.55	0.49	2.79	59.83	20.06	-
MMT-DMA	7.39	31.5	0.46	0.50	38.62	20.41	1.14

- Le rapport Na / Si ou Na / Al diminue considérablement tandis que le rapport Si / Al est presque constante. Cela signifie que les feuilles de type aluminosilicate sont pas chimiquement modifiés mais a été appauvri en sodium par réaction avec le sel de diazonium.
- L'absence de pic à F 1s ~ 685 eV soutient preuve que la réaction de cation diazonium avec l'argile est du type à échange d'ions et les espèces échangés sont des cations sodium.

IV. Synthèse de nanocomposite par polymérisation In-situ d'aniline dopée par la montmorillonite modifiée par les sels de diazonium

Une quantité de monomère d'aniline (0,22 M) est ajouté à la MMT-DMA (NB réduis) dans un ballon de 100 ml, suivie d'un ajout goutte à goutte d'acide perchlorique HClO_4 (1M), placé au dessus d'un bain eau-glace, agité pendant 24 heure

on ajoute dans notre mélange 0,1 M d'une solution oxydante de persulfate d'ammonium avec HClO_4 aqueux (1M) et on laisse sous agitation pendant encore 24 heures, et à température ($T= 0^\circ\text{C}$).

Le produit obtenu sous forme de poudre noire a été récupéré par une filtration suivie d'un lavage par l'eau distillé et méthanol, et séchés dans l'étuve à 60°C pendant 24 heures. (**Fig. 09**)

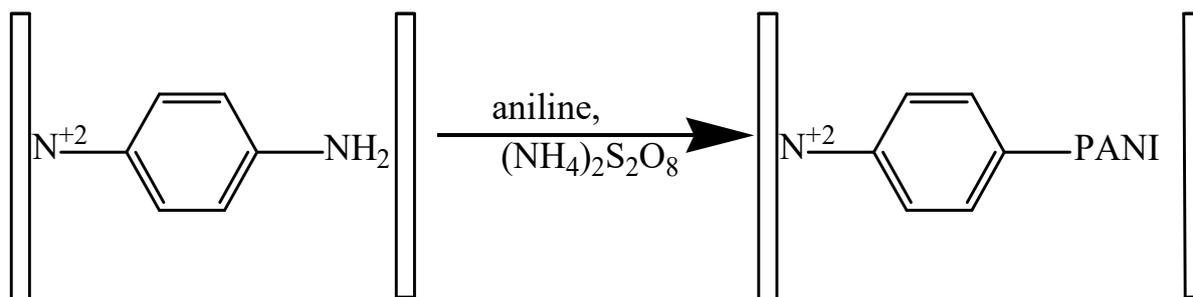


Figure 09. Schéma descriptif de la synthèse du nanocomposite PANI/MMT-DMA

V. Caractérisation des nanocomposites obtenus:

V.1. Analyse spectroscopie IRFT :

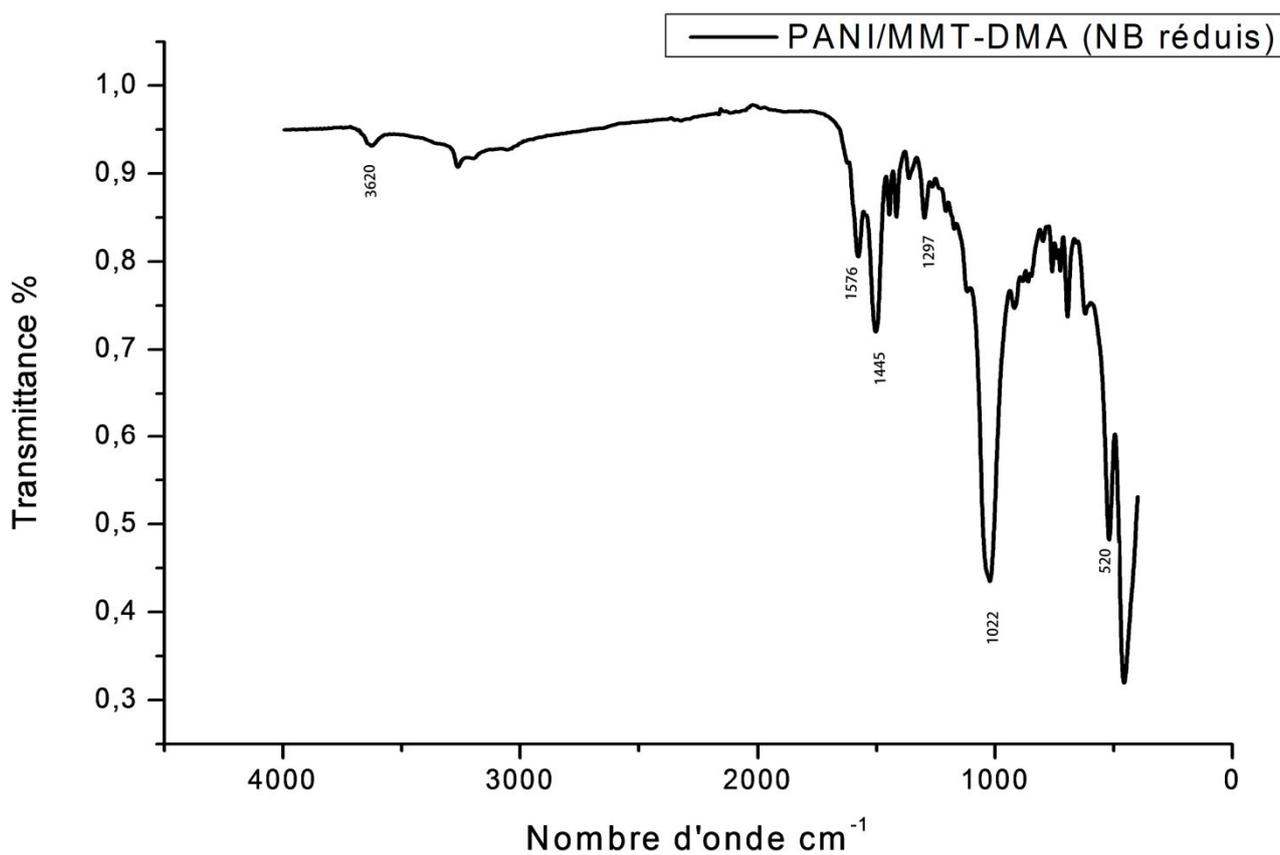


Figure 10. Caractérisation du nanocomposite par IRFT

Depuis le spectre d'infrarouge du nanocomposite (PANI/MMT-DMA) : on note, L'absorption caractéristique de groupement OH lié à l'aluminium octaédrique est observée à 3623cm^{-1} [14].

En suite, on remarque deux intenses et étroites situés à 1576 et 1445 cm^{-1} sont respectivement associés aux vibrations azote-système benzonoide-azote (N-B-N) et azote-système quinoide-azote (N=Q=N) du Polymère (PANI) [14,15,16].

Deux bandes importantes à 1297 cm^{-1} , 1017 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation C-N d'amine aromatique, et C-N d'amine aliphatique, respectivement. Et une intense bande de vibration a 1022 de Si/Al-O (MMT) [6,11,12].

V.2. Caractérisation par DRX :

Diagrammes de XRD ont été enregistrés sur un diffractomètre Pro X'pert (Panalytical Company) fonctionnant à 40 kV et 40 mA , avec une anode en utilisant Co K α comme source de rayonnement ($\lambda = 1,7902\text{ \AA}$).

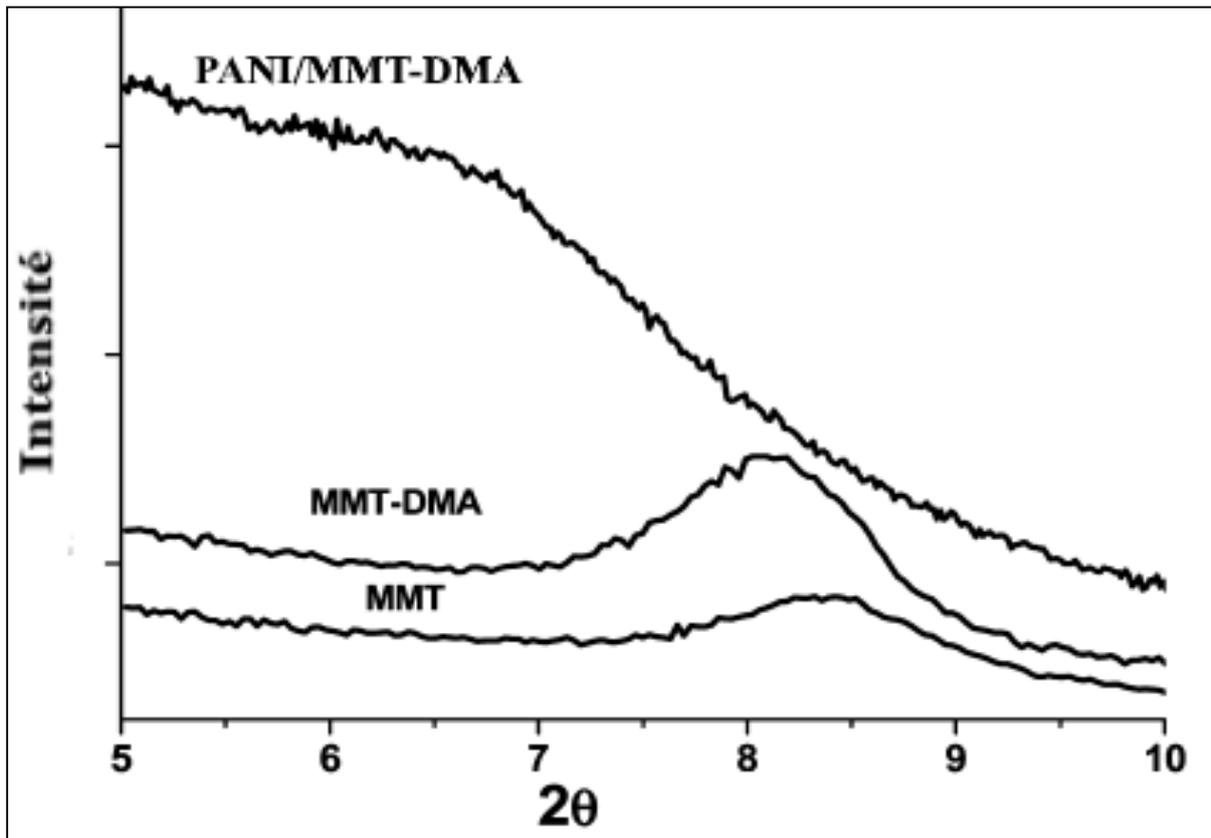


Figure 11. Diffraction des rayons X de deux argiles (MMT-Na et MMT-DMA), et le Nanocomposite (PANI/MMT-DMA).

La variation de l'espacement entre les couches de Montmorillonite après échange d'ions Na avec sels de diazonium a été augmentée à partir de 11.7\AA dans le MMT-Na à 13.87\AA dans le MMT-DMA.

Dans le cas du nanocomposite PANI/MMT-DMA, le pic de diffraction d_{001} sur le diagramme de XRD a disparu (**Fig. 11**), ce qui suggère que la structure en couches à l'argile est complètement détruite par polymérisation in situ et que le nanocomposite est complètement exfolié.

V.3. Caractérisation par UV-Vis :

Pour la caractérisation de la structure électronique de nos polymères conducteurs, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption UV-visible. Les spectres UV de ces polymères dans le DMSO comme un solvant est obtenu par CARY 60 dans l'intervalle 260-700 nm.

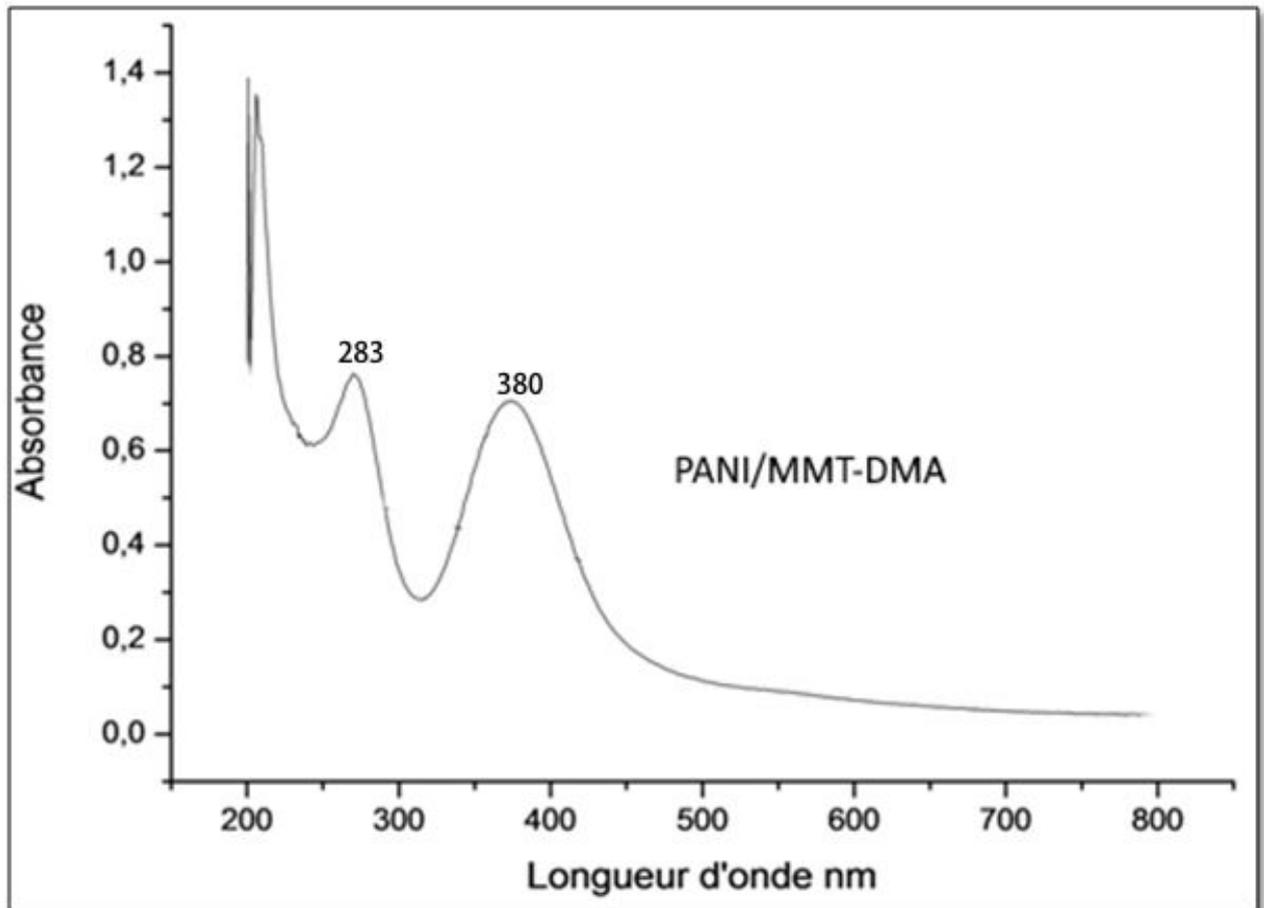


Figure 12. Caractérisation du nanocomposite par UV-Visible

La figure 12 illustre les pics d'absorption à 283 et 380 nm.

- La bande intense observé à 283 nm est due à la transition $\pi - \pi^*$ de cycle benzénique qui est lié à l'étendue de la conjugaison entre les cycles phénylène adjacents dans la chaîne polymère et de la planarisation forcé de π -système induite par agrégation [17]. Elle conduit à une augmentation de la conjugaison et abaisse la bande interdite [18]

- Ainsi, La transition de $\pi - \pi^*$ anneau benzénique et de la formation de la bande de polaron dans les nanocomposites sont responsables de l'augmentation de la conductivité électrique des nanocomposites [19].
- Le pic à 380 nm est du à polaron-transition et de changement électrons de l'anneau benzénique à quinonoïdes anneau [20-21].

V.4. Réponse électrochimique du nanocomposite :

En a étudié la réponse électrochimique des produits, une cellule de trois électrodes est utilisée. La figure suivante présente les voltammogrammes cycliques obtenus dans une solution H_2SO_4 (0.5M). Carbone graphite utilisée comme électrode.

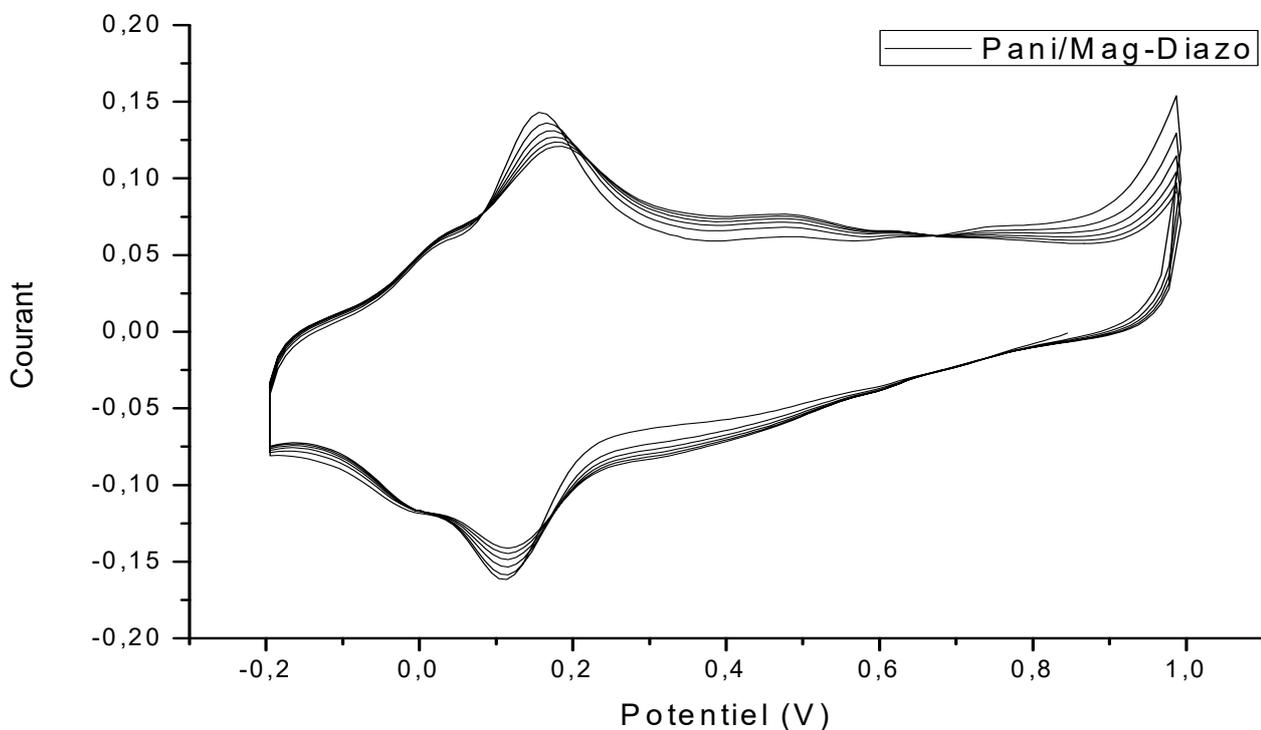


Figure 13. Voltammogrammes cycliques enregistrées des films polymères formés H_2SO_4 (0.5M) dans sur électrode de carbone graphite

Les voltamogrammes cycliques successives (Fig. 13), montre au cours balayage positifs trois potentiels pics anodique à $E_{PA1} = -0.16$ V, $E_{PA2} = 0.15$ V, et $E_{PA3} = 0,49$ V respectivement. Et durant le balayage cathodique trois pics à $E_{PC1} = 0,45$, $E_{PC2} = 0,10$ et $E_{PC3} = -0.015$ V sont observés.

Ces pics correspondent à différents états d'oxydation et de réduction de la polyaniline. La différence entre le pic anodique et cathodique ΔE_p (avec $\Delta E_p = E_{PA} - E_{PC}$) des trois couples redox sont $\Delta E_{p1} = -0.61$, $\Delta E_{p2} = 0.05$ et $\Delta E_{p3} = 0.505$ V, respectivement.

Ces pics correspondent à différents états d'oxydation et de réduction de la polyaniline. Le premier couple redox est le plus réversible. Ceci est justifié par la valeur de ΔE_p qui est très proche de 60 mV [22], il a été établi, cette paire peut avoir une origine différente: il peut indiquer la présence d'oligomères ou des produits de dégradation, de la présence de segments de polymère à couplage ortho intégré dans la matrice de polymère [23].

Le deuxième pic redox correspond à la transition de leucoéméraldine (LE) en éméraldine (EM) sur le balayage avant, et sur le scan en arrière de revenir au LE peut être vu.

Le troisième pic redox correspond à la transition d'EM à pernigraniline (PG), tandis que sur le balayage inverse la réduction de la PG à EM est observée [23-25]

V. 5. Analyse thermogravimétrique (ATG):

L'analyse des l'échantillon obtenus a été effectué avec un appareil ATG/Setaram Setsys Evolution 16, de température 20-800 °C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous un courant d'air à 20ml/min

La figure 14 représente les thermogrammes ATG du nanocomposite polyaniline/MMT-DMA et de MMT-DMA.

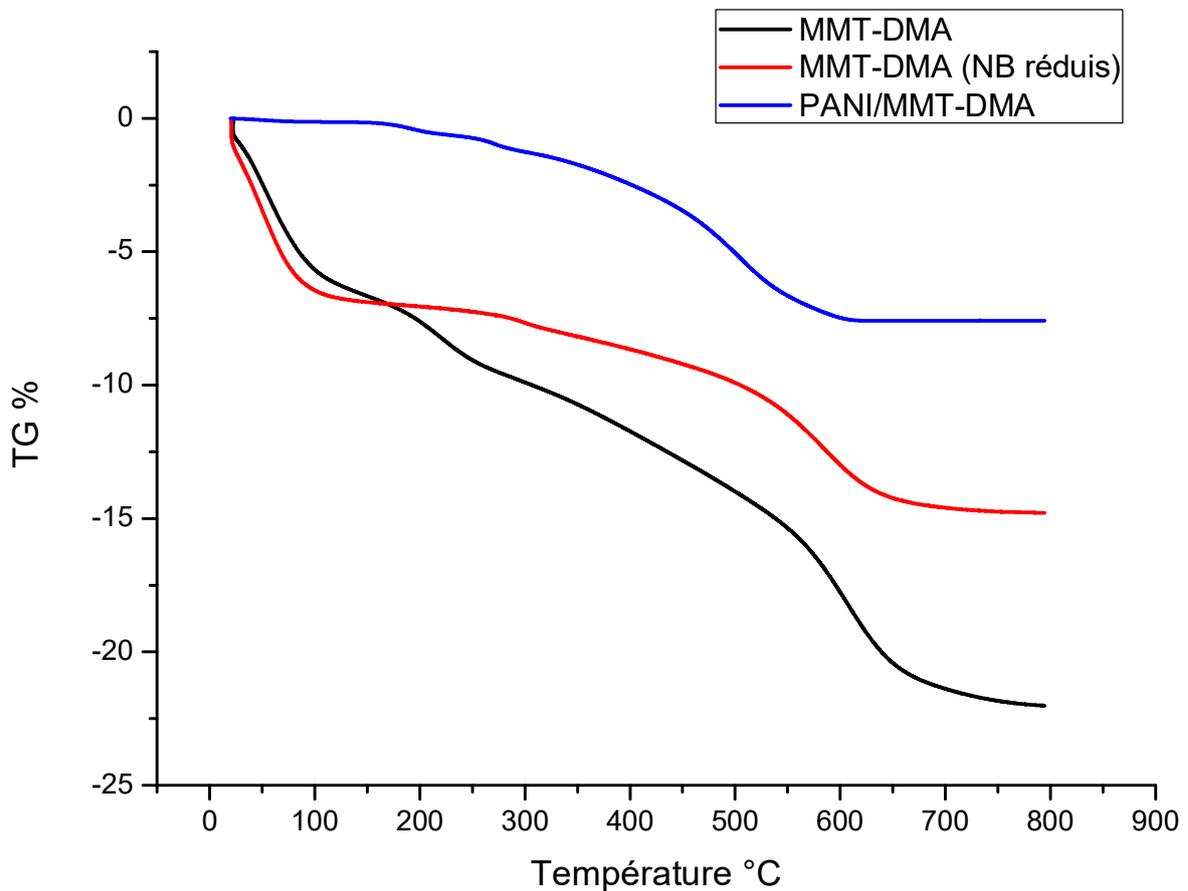


Figure 14 : Analyse thermogravimétrique ATG du nanocomposite PANI/MMT-DMA, et du MMT-DMA, MMT-DMA (NB réduis)

Figure. 14 montre les courbes TG-DTA de nanocomposite PANI/MMT-DMA et du MMT modifié synthétisés dans cette étude. Dans les courbes TG, les premières pertes de poids inférieures à 100 °C sont probablement un résultat de la libération d'eau par l'ensemble des échantillons.

Pertes de poids progressif ont été observées dans la gamme de température de 200 à 640 °C et au-dessus de 450 °C pour le nanocomposites PANI/MMT-DMA dû à la décomposition thermique des chaînes PANI de squelette [26,27].

Selon les travaux antérieurs, argile de type smectite a été trouvé pour améliorer la stabilité thermique du polymère polyaniline [28-30].

Dans cette étude, l'apparition de la température de décomposition de PANI intercalé a augmenté par rapport aux autres échantillons et cela peut être attribué aux nanofeuillets de montmorillonite agissant comme des obstacles pour la dégradation des chaînes PANI [31].

VI. Conclusion

Ce rapport pour la première fois, au meilleur de notre connaissance, un procédé de fabrication de nanocomposites Polyaniline/Montmorillonite en fonction des propriétés d'échange de cations silicates couche avec des sels de diazonium.

Les sels de Diazonium ont été échangés par les cations sodium dans la montmorillonite. L'existence du N-N⁺ triple bonde depuis DMA dans l'espace interfoliaire du Monmorillonite a été prouvé par IRFT et XPS.

Le nanocomposite obtenu a été fabriqué a partir des chaines de polyaniline, et la montmorillonite modifié avec sels de diazonium, par polymérisation in-situ en présence du persulfate d'ammonium.

Les résultats d'analyse IRFT et UV-Vis montre La présence du Polyaniline dans le nanocomposite.

La diffraction des rayons X confirme l'intercalation des chaînes de polymère dans l'écartement entre les couches du montmorillonite, et la formation de structures d'argile exfoliées.

La réponse électrochimique de la polyaniline cultivée dans MMT-DMA, dans lequel le voltamogramme cyclique montre la formation d'un film polymère.

L'amélioration de la stabilité thermique du nanocomposite obtenu est attribuée aux nanofeuillets de montmorillonite agissant comme des obstacles pour la dégradation des chaînes PANI.

REFERENCES

- [1] F. Djouani et al. / *Construction and Building Materials* 25, 424–431, (2011)
- [2] Z Salmi et al./ *Langmuir*, 29(44), 13323-13328, (2013)
- [3] M S. Dwayne and M T. McDermott. *Langmuir* 25(8), 4556–4563, (2009)
- [4] J K. Kariuki and M T. McDermot. *Langmuir* 17, 5947-5951, (2001)
- [5] S.Gunasekaran et al /*Int.J. ChemTech Res.* 2(1), (2010)
- [6] U. O. Aroke et al./ *ATBU journal of environmental technology* 6, 1, (2013)
- [7] P Djomgoue , and D Njopwouo. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 3, 275-282, (2013)
- [8] Sudha et al. – *EXPRESS Polymer Letters*.8(2), 107-115, (2014)
- [9] M. Vinuth et al. / *Applied Surface Science* 357, 1244–1250, (2015)
- [10] K.S. Katti et al. / *Polymer*, 47, 403–414, (2006)
- [11] Hubicki, Z et al./ *Journal of Optical and Acoustical Methods in Science and Technology* 116(3), 313-314, (2009)
- [12] Vlasova, M et al./ *Science of Sintering* 35(3), 155-166, (2003)
- [12] Q. Yang et al. / *Chemical Engineering Journal* 285, 27–38, (2016)
- [14] Lei Zu et al./ *Materials* 8, 1369-1383, (2015)
- [15] A.A. Ragachev et al. / *Applied Surface Science* 351, 811–818, (2015)
- [16] P. Kumari et al. / *Electrochimica Acta* 190, 596–604, (2016)
- [17] S. D. D. V. Rughooputh, et al. / *Journal of PolymerScience B*, 25, 1071– 1078, (1987)
- [18] D. Y. Godovsky, et al./ *Journal of Materials Chemistry*, 11, 2465– 2469, (2001)
- [19] A. G.MacDiarmid & A. J. Epstein, *Synthetic Metals*, 65, 103–116, (1994)
- [20] J. P. Heremans, et al. / *Phys. Rev. B*, 70 (225), 334, (2004)
- [21] R. K. Shukla, et al. / *SAMRIDDHI: A Journal of Physical Sciences, Engineering and Technology*, 7(1), (2015)

- [22] A.J. Bard, and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods; Fundamentals and Applications*, Wiley, New York 2, **1980**.
- [23] S. Abaci et al. / *Thin Solid Films* 519, 3596–3602, **(2011)**
- [24] M. Babaiee et al. / *Synthetic Metals* 199, 110–120, **(2015)**
- [25] Zhencui Set al./ *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, 2413 – 2420, **(2015)**
- [26] S. Quillard, et al. / *Pron, Synth. Met.* 84, 805, **(1997)**
- [27] I. Bekri-Abbes, and E. Srasra / *Reactive & Functional Polymers* 70, 11–18, **(2010)**
- [28] F. Huang, et al. / *Macromolecules* 38, 317, **(2005)**
- [29] F. Armes, S.P.J.F. Miller, *Synth. Met.* 22, 385, **(1988)**
- [30] C. Maqueda, et al. / *Appl. Clay Sci.* 44, 178, **(2009)**
- [31] W. Jia, et al. / *Synth. Met.* 128, 115, **(2002)**

- Etude comparative entre les deux différents nanocomposites obtenus dopés par Maghnite-Cu et Maghnite-Cr

Au terme de cette étude, on conclut ce qui suit :

- Les rendements des produits obtenus soient dopés par Maghnite cuivrique ou chromée présentent presque même résultat, dans le cas d'homopolymères. Alors que dans les copolymères, celui de rapport molaire (20, 80) et dopé par Maghnite cuivrique donne un bon rendement environ 41,69%.
- Les analyses IRFT, et UV-Vis de tous les produits obtenus, confirment la présence des chaînes des polymères dans la Maghnite (cuivrique et chromée)
- La caractérisation par DRX a permis de distinguer que la Maghnite Chromée présente une importante distance interfolaire par rapport au Maghnite cuivrique, et que les nanocomposites dopés par la Maghnite chromée conduisant à une structure mixte intercalée/exfoliée majoritairement. Alors les propriétés de ces nanocomposites sont bien améliorées.
- L'étude de la réponse électrochimique des nanocomposites obtenus prouve que tous les produits sont électroactifs quoi qu'il soit le dopant (Mag-Cu ou Mag-Cr), mais celle de nanocomposites dopés par la Maghnite chromée ont une réponse électrochimique.
- La thermogravimétrie du nanocomposite dopé par Maghnite chromée a confirmé une légère amélioration de la stabilité thermique comparée à celle du nanocomposite dopé par Maghnite cuivrique.

- Les tests de solubilités présentent dans les deux cas, une modification remarquable dans les copolymères soient dopés par Maghnite chromée ou cuivrique par rapport aux polymères/Mag-Cu/Cr.

Conclusion Générale

Depuis la découverte de la haute conductivité électrique du polyacétylène par les professeurs MacDiarmid, Shirakawa et Heeger en 1977, des groupes de chimistes à travers le monde ont développé de nombreuses autres structures de polymères π -conjugués. Ce projet actuel s'inscrit dans cet héritage. Tout comme de nombreux autres matériaux organiques, l'aniline et ses dérivés en échelle possèdent des avantages pour une utilisation dans diverses applications.

Lors de ce travail de thèse, nous avons réalisé une étude sur la synthèse de matériaux composites d'argile/polymère. Cette étude multidisciplinaire s'appuie sur deux temps :

Dans un premier temps, la synthèse des nanocomposites à base de PANI comme polymère conducteur et comme dérivé le 4-aminobenzylamine. Le choix de ces polymères se justifie par trois raisons :

- de bonnes propriétés électriques et mécaniques
- une synthèse facile
- un large domaine d'application

La synthèse de ces composites a été effectuée par voie chimique. La PANI, le PABA et leurs copolymères ont été obtenue par polymérisation In-situ du monomères avec $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (persulfate d'ammonium) en tant qu'oxydant, on faisant intervenir la Maghnite modifié (Mag-Cu^{+2} , Mag-Cr^{+3}) et la Montmorillonite modifié par les sels de diazonium

Les résultats de caractérisation de cette étude montrent que les composites préparées, présentent de l'argile intercalé par un polymère conducteur.

Les résultats obtenus par DRX, ont prouvés que la PANI, le PABA et leurs copolymères, ont été insérés dans les couches d'argile (une intercalation du PANI/argile, PABA/argile, Poly(ani-co-aba)/argile).

L'étude par spectroscopie IR des nanocomposites, a montré l'apparition de nouvelles bandes, caractérisant la présence des polymères dans les nanocomposites.

Nous avons ensuite étudié la solubilité des nanocomposites dans plusieurs solvants, les résultats montre que tous les nanocomposites élaboré sont soluble dans DMSO.

Perspectives: Les polymères π -conjugués ont beaucoup évolué depuis la découverte des professeurs MacDiarmid, Shirakawa et Heeger. Il est difficile de prévoir où les évolutions scientifiques des prochaines années mèneront ce domaine de recherche. L'évolution rapide des technologies et la demande toujours croissante pour diverses applications assureront cependant la pérennité de la recherche scientifique. Dans l'immédiat, le développement d'application de copolymères (ani-co-aba) représente une perspective industrielle très importante. Les polymères π -conjugués et notamment les poly(aminobenzylamine)s sont bien placés pour répondre à ce besoin de l'industrie. Il serait par ailleurs intéressant d'étudier PANI et ou PABA et leurs copolymères de la même façon dans ce travail mais avec d'autres renforts pour voir l'influence de ces derniers, ainsi de mesurer la conductivité des nanocomposites, par la méthode quatre points.