

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

UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA
Faculté des sciences exactes
Département de sciences de la matière



THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE

***SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NANOCOMPOSITES
PAR POLYMERISATION DE LA N-ETHYLANILINE ET
L'ANILINE AVEC DIFFERENTE METHODES***

Présentée par

M^{elle}. BOUABIDA CHAHRA

Devant le jury:

Président :	M^f A. M. BENKOUIDER	Pr	Université de M. S. Mascara
Examineur :	M^f S. BOUSALEM	Pr	Centre Universitaire d'Ain Tmouchent
Examineur :	M^f E. T. BENABDELLAH	M.C.A	Ecole Nationale Polytechnique d'Oran
Examineur :	M^f A. S. BENOSMAN	M.C.A	Ecole Préparatoire En Science et Techniques de Tlemcen
Rapporteur :	M^f A. YAHIAOUI	Pr	Université de M. S. Mascara
Co-Rapporteur :	M^{me} A. HACHEMAOUI	Pr	Université de M. S. Mascara

Année Universitaire : 2016-2017

Dédicace

A mes parents

A ma sœur et mes frères

A ma grande mère

A toute la famille ...

Remerciements

Avant tout je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m'a permis de mener à terme ce travail.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux à l'Université MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA, sous la direction de Professeur YAHIAOUI AHMED. Je le remercie pour toute l'attention qu'il m'a portée et pour les moyens mis à ma disposition et pour ses précieux conseils de tous ordres, sa disponibilité, sa confiance, ses idées judicieuses, il aura été pour beaucoup dans l'aboutissement de cette thèse. Son expérience et ses grandes compétences ont permis l'accomplissement de ce travail. Qu'il trouve ici les marques de ma reconnaissance et de mon respect.

J'exprime ma profonde gratitude envers Madame le Professeur HACHEMAOUI AICHA. Co-directrice, pour la confiance qu'elle m'a accordée et les précieux conseils qu'elle m'a prodigués tout au long de mes travaux de thèse. Ce fut vraiment un plaisir de travailler sous votre direction.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur BENKOUIDER ALI MUSTAPHA, Professeur à l'Université MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait :

- M^r. BOUSALEM SMAÏN Professeur au centre Universitaire d'Ain Tmouchent.
- M^r. BENABDALLAH EL HADJ TOUFIK maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique D'Oran.
- M^r. BENOSMAN AHMAD SOFIANE maître de conférences à l'Ecole Préparatoire en sciences et techniques de Tlemcen.

De leurs présences en acceptant de juger ce travail.

Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire (LCOMM) qui m'ont toujours soutenu et aidé tout au long de mes travaux, je leurs réaffirme tout mon respect et ma reconnaissance.

A tous ceux que j'ai connus et aimés.

Résumé

L'intérêt croissant de la recherche pour les nanocomposites rend ce domaine d'étude dynamique et en perpétuelle ceci repose sur leurs propriétés ce qui les confère plusieurs applications dans différents secteurs industriels.

Pour cela deux études ont été menées :

La première: la dispersion de différents matériaux inorganiques dans la matrice polymère conductrice, pour former des systèmes hybrides. Au départ, nous avons choisi le composé inorganique la montmorillonite, la vase d'argile et l'oxyde de zinc. Quant au composé organique, le choix s'est porté sur la polyaniline et la N-ethylaniline dans un souci d'étudier leurs comportements.

La deuxième: l'amélioration de la solubilité de la polyaniline dans les solvants usuelle dont leur copolymérisation par le poly N-ethylaniline.

A travers la première nous avons pu montrer que les nanocomposites élaborés ont été bien formés avec la formation de forte interaction entre la charge et la matrice d'après les analyses effectuées sur les matériaux à savoir la spectroscopie infra rouge, ultra violet, diffraction des rayons X et la voltamétrie cyclique.

A travers la seconde étude, nous avons synthétisé un copolymère soluble dans certains solvants ce qui facilite sa mise œuvre

Mots clé

Nanocomposites, polymère conducteur, Montmorillonite, vase d'argile, oxyde de zinc.

ABSTARCT

The growing interest of the search for nanocomposites makes this field of study dynamic and constantly this is based on their properties which the confreres several applications in different industrial sectors.

For this, two studies were conducted:

The first: The dispersion of various inorganic materials in the conductive polymer matrix, to form hybrid systems. We initially chose the inorganic compound the montmorillonite clay, silt and zinc oxide. As for the organic compound, the choice fell on polyaniline and N-ethylaniline in order to study their behavior.

The second: Improving the solubility of the polyaniline in the usual solvents, their copolymerization of poly N-ethylaniline.

Through the first we have shown that the developed nanocomposites were well trained with the formation of strong interaction between the filler and the matrix according to the analyzes of the materials namely infrared spectroscopy, ultraviolet, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and cyclic voltammetry.

Through the second study, we synthesized a copolymer soluble in certain solvents which facilitates the work setting.

Keywords:

Nanocomposite, Conducting polymers, Montmorillonite, silt, zinc oxide

SOMMAIRE GENERALE

SOMMAIRE GENERALE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
Références bibliographiques.....	04

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction.....	06
II. Les nanocomposites.....	06
II. 1. Classification des nanocomposites.....	07
II. 1. 1. Classification selon la matrice.....	07
II. 1. 2. Classification selon la charge.....	08
II. 2. Procédés de fabrication de nanocomposites.....	09
II. 2. 1. polymérisation in situ.....	09
II. 2. 2. Mélange en solution.....	10
II. 2. 3. Mélange à l'état fondu.....	11
II. 3. Mise en oeuvre de nanocomposites.....	12
II. 4. Les propriétés des nanocomposites.....	13
II. 4. 1. Comportement mécanique des nanocomposites.....	13
II. 4. 2. Comportement élastique.....	13
II. 4. 3. Evolution du comportement à la rupture des nanocomposites lamellaires.....	14
II. 4. 4. Propriétés barrière à la migration de petites molécules.....	15
II. 4. 5. Comportement thermique.....	15
II. 5. Application des nanocomposites.....	16
III. Les argiles.....	17
III. 1. Les phyllosilicates.....	17
III. 1. 1. Eléments structuraux.....	18
III. 1. 2. Classification des phyllosilicates.....	20
III. 2. La modification des argiles.....	20
III. 3. La montmorillonite.....	21
III. 3. 1. Propriétés de la montmorillonite.....	23
III. 3. 1. 1. Capacité d'échange cationique (CEC).....	23
III. 3. 1. 2. Gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux.....	24
IV. La vase d'argile.....	25
IV. 1. La constitution de la vase.....	25
IV. 2. Valorisation de la vase.....	26
IV. 3. La formation géologique de la vase de Chorfa.....	27
IV. 4. Utilisation de la vase.....	27
V. Les oxydes métalliques.....	28
V.1. L'oxyde de zinc.....	28
V.1. 1. Propriétés structurales.....	28

V. 1. 2. Les propriétés de l'oxyde de zinc.....	30
V. 1. 2. 1. Les propriétés électriques.....	30
V. 1. 2. 2. Optiques et de luminescence.....	30
V. 1. 2. 3. Catalytiques et chimiques.....	31
V. 1. 3. Applications de l'oxyde de zinc.....	31
VI. Les polymères conducteurs.....	32
VI. 1. Généralité sur Les polymères conducteurs.....	32
VI. 2. Les Types des polymères conducteurs.....	33
VI. 2. 1. Polymères conducteurs électroniques.....	33
VI. 2. 1. 1. Les Polymères conducteurs extrinsèques (PCE).....	33
VI. 2. 1. 2. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	34
VI. 2. 2. Polymères conducteurs ioniques.....	34
VI. 3. La Synthèse des polymères conducteurs.....	35
VI. 3. 1. Synthèse par voie chimique.....	35
VI. 3. 2. Synthèse par voie électrochimique.....	35
VI. 4. Structure électronique et dopage des polymères π -conjugués.....	36
VI. 5. Dopage des polymères π -conjugués et mode de conduction.....	39
VI. 5. 1. Les méthodes de dopage.....	42
VI. 5. 1. 1. Dopage chimique.....	42
VI. 5. 1. 2. Dopage électrochimique.....	42
VI. 5. 1. 3. Dopage photochimique.....	42
VI. 5. 1. 4. Dopage par injection de charges à l'interface métal/Semiconducteur.....	43
VI. 5. 2. Les types d'agents de dopage.....	43
VI. 5. 2. 1. Les agents dopants neutres.....	43
VI. 5. 2. 2. Les agents dopants ioniques.....	43
VI. 5. 2. 3. Les agents dopants organiques.....	44
VI. 5. 2. 4. Les agents dopants polymériques.....	44
VI. 6. Classification des polymères conducteurs.....	44
VI. 7. Application des polymères conducteurs.....	45
VII. La polyaniline.....	48
VII. 1. Formule chimique du monomère et structure du polymère.....	48
VII. 2. Les différentes formes de la polyaniline.....	50
VII. 3. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline.....	51
VII. 3. 1. La synthèse par voie chimique.....	51
VII. 3. 1. 1. Les paramètres qui influent sur La synthèse chimique de la polyaniline.....	52
VII. 3. 2. La synthèse par voie électrochimique.....	53
VII.3.2.1.Les paramètres qui influent sur La synthèseélectrochimique de la PANI.....	53
VII. 4. Dopage de la polyaniline.....	54
VII. 5. Le mécanisme de la polymérisation de la polyaniline.....	56
VII. 6. Applications de la polyaniline.....	59

Références bibliographiques.....	60
----------------------------------	----

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

I.Introduction.....	73
I. 1. Matériaux.....	73
I. 1. 1. Les matrices.....	73
I. 1. 2. Les charges.....	73
I. 1. 3. L'oxydant.....	74
I. 1. 4. Les produits utilisés pour la modification de l'argil.....	74
I. 1. 5. Les solvants.....	74
II. Protocole expérimental.....	75
II. 1. Modification de l'argile.....	75
II. 1. 1. Purification de l'argile.....	75
II. 1. 2. 1. Préparation de la montmorillonite sodique.....	75
II. 1. 2. 2. Préparation de montmorillonite cuivreuse.....	76
II. 2. Traitement de la vase d'argile.....	77
II. 3. La synthèse des nanocomposites.....	77
II. 4. Test de solubilité.....	77
III. Techniques d'analyse et de caractérisation utilisée.....	78
III. 1. Diffraction des rayons X (DRX).....	78
III. 2. La spectrophotométrie infra rouge (IR).....	79
III. 3. La voltammétrie cyclique (VC).....	80
III. 4. La spectroscopie ultra violet (UV).....	81
III. 5. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX).....	82
III. 6. Analyse thermo gravimétrique (ATG).....	82
III. 7. Analyse thermique différentielle (ATD).....	83
III. 8. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	84
Références bibliographique.....	87

CHAPITRE III : NANOCOMPOSITES POLYMERES CONDUCTEURS

/ARGILE SODIQUE

I. Introduction.....	88
II. Caractérisation de la montmorillonite sodique.....	88
II. 1. Etude par FRX.....	89
II. 2. Etude par IR.....	90
II. 3. Etude par DRX.....	91
III. Procédure expérimentales des nanocomposites (polymères/M-Na).....	92
IV. Caractérisation des nanocomposites (polymères/M-Na).....	94

IV. 1. Etude par IR.....	94
IV. 2. Etude par UV.....	96
IV. 3. Etude par DRX.....	97
IV. 4. Etude par VC.....	99
IV. 4. Teste de solubilité.....	101
V. Conclusion.....	102
Références bibliographiques.....	103

CHAPITRE IV : NANOCOMPOSITES POLYMERES CONDUCTEURS

/ARGILE CUIVREUSE

I. Introduction.....	104
II. Caractérisation de la montmorillonite cuivreuse.....	104
II. 1. Etude par FRX.....	105
II. 2. Etude par IR.....	105
II. 3. Etude par DRX.....	107
III. Procédure expérimentales des nanocomposites (polymères / M-Cu).....	108
IV. Caractérisation des nanocomposites (polymères / M-Cu).....	109
IV. 1. Etude par IR.....	110
IV. 2. Etude par UV.....	112
IV. 3. Etude par DRX.....	114
IV. 4. Etude par MEB.....	116
IV. 5. Teste de solubilité.....	117
V. Conclusion.....	118
Références bibliographiques.....	119

CHAPITRE V : NANOCOMPOSITES POLYMERES CONDUCTEURS/

VASE

I. Introduction.....	120
II. Caractérisation de la vase d'argile.....	120
II. 1. Etude par FRX.....	120
II. 2. Etude par IR.....	121
II. 3. Eude par MEB.....	122
II. 4. Eude par ATG et ATD.....	123
III. Procédure expérimentales des nanocomposites (polymères/vase argileuse).....	124
IV. Caractérisation des nanocomposites (polymères/vase).....	126
IV. 1. Etude par IR.....	126
IV. 2. Etude par UV.....	128
IV. 3. Etude par DRX.....	130

IV. 4. Teste de solubilité.....	131
V. Conclusion.....	132
Références bibliographiques.....	133

CHAPITRE VI : NANOCOMPOSITES POLYMERES CONDUCTEURS /OXYDE DE ZINC

I. Introduction.....	134
II. Caractérisation de l'oxyde de zinc.....	135
II. 1. Etude par IR.....	135
III. Procédure expérimentales des nanocomposites (polymères/ZnO).....	135
IV. Caractérisation des nanocomposites (polymères/ZnO).....	137
IV. 1. Etude par IR.....	137
IV. 2. Etude par UV.....	140
IV. 3. Etude par DRX.....	142
IV. 4. Teste de solubilité.....	143
V. Conclusion.....	144
Références bibliographiques.....	145
 CONCLUSION GENERALE.....	 147

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1: Nanocharge : à 1 dimension.....	08
Figure I. 2: Nanocharge : à 2 dimensions.....	08
Figure I. 3: Nanocharges : à 3 dimensions.....	09
Figure I. 4: Principe de polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire...	10
Figure I. 5: Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution.....	11
Figure I. 6: Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse.....	11
Figure I. 7: Différentes morphologies des nanocomposites à base d'argiles lamellaires.....	12
Figure I. 8: Tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers d'un filme de nanocomposites.....	15
Figure I. 9: Structure générale des phyllosilicates.....	18
Figure I. 10: Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique.....	18
Figure I. 11: Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique.....	19
Figure I. 12: Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1.....	19
Figure I. 13: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....	21
Figure I. 14: Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	23
Figure I. 15: Potographie du barrage chorfa.....	27
Figure I. 16: Structure cristalline de l'oxyde de zinc.....	29
Figure I. 17: Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polyènes conjugués.....	37
Figure I. 18: Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux: Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur.....	38
Figure I. 19: Echelle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques.....	39

Figure I. 20: Processus du dopage chimique réversible.....	40
Figure I. 21: Dopage d'une chaîne de polyaniline (Pani) et formation d'un polaron et d'un bipolaron.....	41
Figure I. 22: Exemples de polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre.....	45
Figure I. 23: Polymères conducteurs possédant des hétéroatomes dans leur chaîne principale.....	45
Figure I. 24: Cellules photovoltaïques souples réalisées par Sariciftci et al.....	47
Figure I. 25: Ecran polychrome tout polymère à base de OLED réalisé par Philips Electronics.....	47
Figure I. 26: La structure d'aniline.....	49
Figure I. 27: Structures de polyaniline $n+m = 1$, $x =$ degré de polymérisation.....	49
Figure I. 28: Processus de dopage de la leuco-éméraldine base par oxydation.....	55
Figure I. 29: Processus de dopage protonique de la polyaniline éméraldine base.....	56
Figure I. 30: Formation du cation radical de l'aniline.....	57
Figure I. 31: Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.....	57
Figure I. 32: Couplage de deux cations-radicaux.....	57
Figure I. 33: Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.....	58
Figure I. 34: Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.....	58
Figure I. 35: Transformation de l'état totalement oxydé ($y = 0$) à l'état semi-oxydé.....	58

Chapitre II

Figure II.1 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	78
Figure II. 2 : Réflexion diffuse d'un rayonnement infrarouge incident sur la surface de l'échantillon.....	79

Figure II. 4 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible à double faisceau.....81

Figure II. 3 : Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires (a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c).....85

Chapitre III

Figure III. 1: Schématisation de la disposition des ions du sodium dans la montmorillonite.....88

Figure III. 2: Spectre FT-IR de la montmorillonite purifiée et sodique.....90

Figure III. 3: Diffractogrammes RX de la montmorillonite purifiée et sodique.....91

Figure III. 4: Schéma réactionnel de la polymérisation des poly (AN-co-NEA) en présence de la M-Na.....92

Figure III. 5: Spectres infrarouge des nanocomposites polymères conducteurs/M-Na à différentes fractions molaires.....94

Figure III. 6: Spectres UV visible des nanocomposites polymères conducteurs/M-Na à différentes fractions molaires.....96

Figure III. 7: Diffractogrammes RX des nanocomposites polymères conducteurs/M-Na à différentes fractions molaires.....97

Figure III. 8: Les spectres de voltammogramme cyclique de : (1) PANI/M-Na, (2) PANI/M-Na, (3) le poly (AN-co-NEA):(50-50)/M-Na.....99

Figure III. 9: Les formes oxydées de la polyaniline.....100

Chapitre IV

Figure IV. 1: Schématisation de la disposition des ions du cuivre dans la montmorillonite.....104

Figure IV. 2: Spectre FT-IR de la montmorillonite purifiée et cuivreuse.....106

Figure IV. 3: Diffractogrammes RX de la montmorillonite purifiée et cuivreuse.....107

Figure IV. 4: Schéma réactionnel de la polymérisation des poly (AN-co-NEA) en présence de la M-Cu.....	108
Figure IV. 5: Spectres infrarouge des nanocomposites polymères conducteurs/ M-Cu à différentes fractions molaires.....	110
Figure IV. 6: Spectres UV- visible des nanocomposites polymères conducteurs /M-Cu à différentes fractions molaires.....	113
Figure IV. 7: Diffractogrammes RX des nanocomposites polymères conducteurs / M-Cu à différentes fractions molaires.....	114
Figure IV. 8: Clichés MEB de poly (AN-co-NEA)/M-Cu agrandissement 1100 et 2700.....	116

Chapitre V

Figure V. 1: Spectre FT-IR de la vase brute.....	121
Figure V. 2: Clichés MEB de la vase brute agrandissement 5000 et 1600.....	122
Figure V. 3: Cliché MEB de la vase brute agrandissement 6000.....	123
Figure V. 4: Courbes ATG et ATD de la vase du Chorfa.....	124
Figure V. 5: Schéma réactionnel de la polymérisation de la polyaniline, le poly N-ethylaniline et les poly (AN-co-NEA) renforcés par la vase.....	125
Figure V. 6: Spectres infrarouge des nanocomposites polymères conducteurs/vase à différentes fractions molaires.....	126
Figure V. 7: Spectres UV visible des nanocomposites: polymères conducteurs/vase à différentes fractions molaires.....	128
Figure V. 8: Spectre DRX de la vase brute: Montmorillonite (M), Illite (I), Kaolinite (K), Quartz (Q), Calcite (C) et Dolomie (D); Poly (AN-co-NEA)/Vase:(80-20) et Poly (AN-co-NEA)/Vase:(40-60).....	130

Chapitre VI

Figure VI. 1: Spectre FT-IR de l'oxyde de zinc.....	135
Figure VI. 2: Schéma réactionnel de la polymérisation des poly (AN-co-NEA) en présence de l'oxyde de zinc.....	136
Figure VI. 3: Spectres infrarouge des nanoparticules: polymères conducteurs/ Oxyde de zinc à différentes fractions molaires.....	138
Figure VI. 4: Spectres UV visible des nanocomposites: polymères conducteurs: Oxyde de zinc à différentes fractions molaires.....	140
Figure VI. 5: Diffractogrammes RX de ZnO, Poly (AN-co-NEA)/ZnO:(50-50) et Poly (AN-co-NEA)/ZnO:(60-40).....	142
Figure VI. 5: La structure de la polyaniline.....	144
Figure VI.5: La structure de poly N-ethylaniline.....	144
Figure VI. 7: La structure des poly(aniline-co-N-ethylaniline).....	144

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I. 1: Classement granulométrique.....	25
Tableau I. 2: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.....	30
Tableau I. 3: Applications des polymères conducteurs.....	48

Chapitre III

Tableau III. 1: Composition chimique de l'argile purifiée et sodique.....	89
Tableau III. 2: Conditions expérimentales des nanocomposites: polymères conducteurs/M-Na.....	92
Tableau III. 3: Les rendements des nanocomposites obtenus à base d'aniline, la N-éthylaniline et leurs copolymères renforcés par l'argile sodique.....	93
Tableau III. 4: Attribution des principales bandes d'absorption des Poly(AN-co-NEA)/M-Na.....	95
Tableau III. 5: Résultats des analyses DRX du PANI/M-Na, PNEA/M-Na et poly (AN-co-NEA)/M-Na.....	98
Tableau III. 6: Les tests de solubilité des nanocomposites (polymères/M-Na).....	101

Chapitre IV

Tableau IV. 1: Composition chimique de l'argile purifiée et cuivreuse.....	105
Tableau IV. 2: Conditions expérimentales des nanocomposites: polymères conducteurs/M-Cu.....	108
Tableau IV. 3: Les rendements des nanocomposites obtenus à base d'aniline, la N-éthylaniline et leurs copolymères renforcés par l'argile cuivreuse.....	109
Tableau IV. 4: Les principales bandes d'absorption des Poly(AN-co-NEA)/M-Cu.....	112

Tableau IV. 5 : Résultats des analyses DRX des composés PANI/M-Cu, PNEA/M-Cu et poly(AN-co-NEA)/M-Cu.....115

Tableau IV. 6 : Les testes de solubilité des nanocomposites (polymères/M-Cu).....117

Chapitre V

Tableau V. 1 : La composition chimique de la vase de chorfa.....120

Tableau V. 2 : Conditions expérimentales des nanocomposites: polymères conducteurs/Vase.....125

Tableau V. 3 : Les rendements des nanocomposites obtenus à base d'aniline, la N-ethylaniline et leurs copolymères renforcés par la vase.....125

Tableau V. 4 : Les principales bandes d'absorption des Poly(AN-co-NEA)/vase.....127

Tableau V.6 : Les testes de solubilité des nanocomposites (polymères/vase).....131

Chapitre VI

Tableau VI. 1 : Conditions expérimentales des nanocomposites: polymères conducteurs/ZnO.....136

Tableau VI. 2: Les rendements des nanocomposites obtenus à base d'aniline, la N-ethylaniline et leurs copolymères renforcés par l'oxyde de zinc.....137

Tableau VI. 3: Les principales bandes d'absorption des Poly(AN-co-NEA)/ZnO.....139

Tableau VI. 5 : Les testes de solubilité des nanocomposites (polymères/ZnO).....143

LISTE DES ABREVIATION

PCE	Polymères conducteurs extrinsèques
PCI	Polymères conducteurs intrinsèque
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
AN	Aniline
NEA	N-ethylaniline
Poly(AN-co-NEA)	Poly(Aniline-co-N-ethylaniline)

PANI/M-Na : Nanocomposite à matrice polyaniline renforcé par la montmorillonite sodique

PANI/M-Cu: Nanocomposite à matrice polyaniline renforcé par la montmorillonite cuivreuse

PANI/ZnO: Nanocomposite à matrice polyaniline renforcé par l'oxyde de zinc

PNEA/M-Na : Nanocomposite à matrice poly N-ethylaniline renforcé par la montmorillonite sodique

PNEA/M-Cu: Nanocomposite à matrice poly N-ethylaniline renforcé par la montmorillonite cuivreuse

PNEA/ZnO: Nanocomposite à matrice poly N-ethylaniline renforcé par l'oxyde de zinc

Poly(AN-co-NEA)/M-Na : Nanocomposite à matrice Aniline et N-ethylaniline renforcé par la montmorillonite sodique

Poly(AN-co-NEA)/M-Cu : Nanocomposite à matrice Aniline et N-ethylaniline renforcé par montmorillonite cuivreuse

Poly(AN-co-NEA)/Vase : Nanocomposite à matrice Aniline et N-ethylaniline renforcé par la vase

Poly(AN-co-NEA)/ZnO : Nanocomposite à matrice Aniline et N-ethylaniline renforcé par l'oxyde de zinc

Mmt	Montmorillonite purifiée
M-Na	Montmorillonite sodique
M-Cu	Montmorillonite cuivreuse
ZnO	Oxyde de zinc
FT-IR	Infra rouge à transformé de fourrier
UV	Ultra violet
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscope électronique à balayage
ATG	Analyse Thermique Gravimétrique
ATD	Analyse Thermique Différentiel
VC	Voltamétrie cyclique
Rdt	Rendement

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les nanotechnologies sont aujourd'hui un phénomène de société au niveau mondial. Cette nouvelle discipline relève de défis aussi bien économiques que politique car elle s'établit comme une science d'avenir, à l'interface entre plusieurs domaines scientifiques. Par conséquent, le développement de ces technologies suscite des intérêts industriels qui ne cessent de croître, mais aussi des interrogations environnementales et sanitaires. Diverses structures nanométriques sont apparues au cours des deux dernières décennies, parmi celles-ci on trouve principalement les dispositifs hybrides basés sur l'association de matériaux semi-conducteurs ou isolants et de polymères connaissent un essor important.

L'incorporation de nanocharges (fibres de verre ou de carbone, des oxydes métalliques ou encore argiles) au sein de matériaux polymères, présentent en effet de nombreux avantages par rapport aux matériaux traditionnels comme leur légèreté, leur résistance mécanique, chimique, thermiques [1, 2], électriques [3,4] et magnétiques [5, 6], ou encore le vaste choix de formes qu'ils autorisent [7-11].

De plus Les nanomatériaux semi-conducteurs sont parmi les plus convoités pour leurs propriétés électroniques mais surtout pour leurs propriétés optiques qui sont fortement influencées par la réduction importante de la taille. La très faible taille des cristallites semi - conductrices induit un confinement et par conséquent une augmentation et une discrétisation des niveaux d'énergie du gap du semi-conducteur nanocristallin. Ces modifications peuvent être ajustées par le contrôle de la taille des cristallites et de la structure cristallographique [12].

Aujourd'hui, les enjeux économiques pour le développement des performances de ces matériaux sont multiples et touchent déjà de nombreux domaines d'application [13- 15] comme celui de la construction, des transports, de l'emballage alimentaire, des articles de sport, du textile, de l'électricité et l'électronique (composants électrique, circuit électriques) [16-20].

A ce sujet, nous proposons au cours de cette étude d'orienter nos recherches suivant deux axes :

1. Détailler l'élaboration et la caractérisation de la structure fine des nanocomposites constitués principalement à partir des polymères conducteurs et différents charges: la montmorillonite, la vase d'argile et l'oxyde de zinc afin de mettre au point des nouveaux types de composites avec des performances multifonctionnelles améliorées.
2. Evaluer la solubilité de la polyaniline par sa copolymérisation avec la N-éthylaniline pour faciliter sa mise en œuvre et augmenter sa stabilité dans l'environnement.

La démarche adoptée s'articule de la façon suivante:

Le premier chapitre est une revue bibliographique sur les nanocomposites. Il s'agit plus particulièrement de décrire la synthèse, les morphologies variées et les paramètres influençant les propriétés mécaniques et leurs applications. Ensuite, nous présentons les charges sélectionnées pour cette étude ainsi que leur association avec la matrice. Puis une description générale des polymères conducteurs. Celle-ci permet de faire un état de l'art tout en mettant en avant les intérêts de cette nouvelle classe de matériau.

Dans le deuxième chapitre nous décrivons les différents matériaux utilisés dans l'élaboration ainsi qu'une description générale des protocoles expérimentaux. Dans la troisième partie nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des produits.

Le troisième chapitre aborde les résultats des nanocomposites élaborés à partir des polymères conducteurs et la montmorillonite sodique.

Le quatrième chapitre se tourne vers la présentation des résultats des nanocomposites à matrice polymères conducteurs renforcé par la montmorillonite cuivreuse.

Le cinquième chapitre présente les résultats obtenus des nanocomposites : polymères conducteurs / vase d'argile.

Le sixième chapitre est axé essentiellement autour d'une nouvelle stratégie d'introduction des nanocharges de type oxyde métallique dans une matrice polymères conducteurs.

Enfin, nous concluons sur l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail par rapport aux objectifs fixés, et établissons des perspectives.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.W. Gilman, Flammability and thermal stability studies of polymer layered silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, vol. 15, p. 31-49. (1999).
- [2] S. Wang, Y. Hu, R. Zong et al. Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, vol. 25, p. 49-55. (2004).
- [3] M.Wan, J.Li, Synthesis and electrical-magnetic properties of polyaniline composites. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 36, p. 2799-2805, (1998).
- [4] W.Zheng, S-C.Wong, Sue H-J. Transport behaviour of PMMA/expanded graphite nanocomposites. *Polymer*, vol. 73, p. 6767-6773, (2002).
- [5] Y.A. Barnakov, B.L. Scott., V. Golub et al. Spectral dependence of Faraday rotation in magnetite-polymer nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, p. 1005-1010. (2004).
- [6] M.Wan, J. Fan, Synthesis and Ferromagnetic properties of composites of a water-soluble polyaniline copolymer containing iron oxide. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 36, p. 2749-2755. (1998).
- [7] T Van, Elaboration de mousse nanocomposites polystyrène/ silicates lamellaire en milieu supercritique, thèse de doctorat, INSA de Lyon, p 2. (2007).
- [8] F. Junges, S Mariana, C Bárbara, C Adriana, *Chem. Soc*, 20, p 472-477, (2009).
- [9] J. Ma, Z Qi, Y Hu, *J. Appl. Polym. Sci.* 82, p 3611–3617, (2001).
- [10] P. Reichert, H Nitz, S Klinke, R Brandsch, R Thomann, R Ihaupt, *Macromol. Mater. Eng*, 275, p 8–17. (2000).
- [11] TD. Fornes, PJ. Yoon, H. Keskkula, DR. Paul, *Polymer*, 42, p 9929–9940. (2001).
- [12] A.P. Alivisatos, semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science, New Series*, Vol. 271, No. 5251, 933-937 (1996).
- [13] S.K. Arya, C.C. Wong, Y.J. Jeon, *et al.* *Chem. Rev.* 115 p. 5116–5158. (2015).
- [14] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins *Adv. Mater*, 24 p. 2945–2986. (2012).
- [15] B. Neppolian, Q.L. Wang, H. Yamashita, *et al.* *Appl. Catal. A*, 333 p. 264–271. (2007).

- [16] H. Yang, D. Lazos, M. Ulbricht , J. Appl. Polym. Sci. 97, p. 158. (2005).
- [17] Z.Z. Shi, H. Zhou, Y. Lu Colloids Surf. A, 393, p. 153, (2012).
- [18] Z. Yin, Y. Ding, Q. Zheng, L. Guan Electrochem. Commun. 20. p. 40. (2012).
- [19] M. Choi, Y. Kim, C. Ha Prog. Polym. Sci., 339. p. 581. (2008).
- [20] J. He, N.W. Duffy, J.M. Pringle, Y. Cheng Electrochim. Acta, 105. p. 275. (2013).

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Notre étude bibliographique est focalisée dans un premier temps sur les nanocomposites. Celle-ci permet de faire un état de l'art tout en mettant en avant les intérêts de cette nouvelle classe de matériau. Il s'agit plus particulièrement de décrire les morphologies, les propriétés et leurs applications. Ensuite, l'accent sera mis sur les matériaux mise en jeux : Les argiles, L'oxyde de zinc et Les polymères conducteurs en général et à la polyaniline en particulier. Dans chacune des parties nous verrons la classification des composés, leurs principales propriétés et leurs applications.

II. Les nanocomposites

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients [1,2]. Cette définition très générale permet de regrouper des matériaux aussi différents que le bois, les os, les mélanges non miscibles de polymères. Les composites sont constitués de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparés par une interface clairement définie.

Un nanocomposite sera défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. La notion de nanocomposite est complétée par Sanchez [3] qui définit les matériaux hybrides de la façon suivante : "Nous appellerons matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres. Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, voire des particules. Ces matériaux sont donc des nanocomposites, voire des composites à l'échelle moléculaire." Ces hybrides peuvent être classés selon plusieurs critères : ainsi selon la composition chimique, Sanchez distingue les matériaux organiques ou minéraux dopés, comportant une composante majoritaire, des systèmes hybrides organiques-inorganiques où les fractions massiques des différents composants sont du même ordre de grandeur. On peut aussi les classer

selon la nature des interactions entre les différents constituants, il propose deux grandes classes :

- La classe I correspond à des systèmes où les interactions entre les constituants sont faibles, de type Van der Waals, liaison hydrogène ou électrostatique.
- La classe II correspond à des systèmes où les constituants organiques et minéraux sont liés chimiquement par des liaisons covalentes ou iono-covalentes.

II. 1. Classification des nanocomposites

Les nanocomposites peuvent être classés en fonction de matrice et de la température d'utilisation lors du processus de fabrication et en fonction de leur géométrie [4] :

II. 1. 1. Classification selon la matrice

- 1) Nanocomposites à matrice organique ou polymère : les températures de fabrication varient entre 200 °C et 300 °C, matériaux sont très développés du fait de maîtrise de processus de fabrication.
- 2) Nanocomposites à matrice métallique : les températures de fabrication atteignent les 600 °C, les processus de fabrication sont inspirés de la métallurgie.
- 3) Nanocomposites à matrice céramique : les températures dépassent les 1000 °C.

Pour Les premiers composites à matrice polymère sont sûrement les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise de nombreux processus de fabrication (coût et savoir-faire) intervenant dans les polymères nano et plus particulièrement ceux utilisant des charges de type argile.

II. 1. 2. Classification selon la charge

1) Nanocharges à 1 dimension nanométrique (plaques/lamelles/feuillet)

Dans ce cas, une seule des dimensions est de l'ordre du nanomètre ; les charges se présentent sous forme de plans d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres et d'un rapport de forme (longueur/largeur) au moins égal à 25 nm (Figure I. 1).

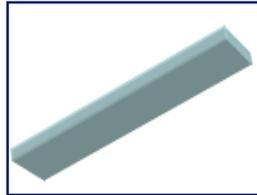


Figure I. 1: Nanocharge : à 1 dimension.

Ces charges lamellaires peuvent être aussi bien des argiles naturelles (montmorillonite) ou synthétiques (laponite) que des phosphates de métaux de transition (phosphate de zirconium).

Les argiles sont généralement utilisées à des taux inférieurs à 10% en masse en raison d'une augmentation importante de la viscosité avec le taux de charge.

2) Nanocharges à 2 dimensions nanométriques (nanotubes et nanofibres)

Les deux dimensions de la nanocharge sont de l'ordre du nanomètre et le troisième est très largement plus grand (> 100 nm), formant ainsi une structure fibrillaire telle que celle des nanotubes de carbone ou des whiskers de cellulose (Figure I. 2).



Figure I. 2: Nanocharge : à 2 dimensions

Le facteur de forme (longueur/diamètre) est d'au moins 100. De tels nanocharges conduisent à des matériaux ayant des propriétés exceptionnelles, en particulier en matière de rigidité.

3) Nanocharges à 3 dimensions nanométriques

Ce sont des charges dont les trois dimensions sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit de nanoparticules isodimensionnelles (nanoparticules sphériques telles que la silice ou possédant une structure cage comme la silsesquioxane) (Figure I. 3).

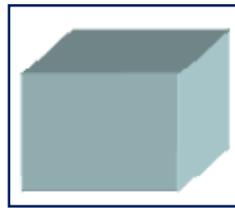


Figure I. 3: Nanocharges : à 3 dimensions.

Pour améliorer les propriétés mécaniques et barrière, des nanocharges fortement anisotropes sont préférées (structures lamellaires). Par contre, une structure fibrillaire favorisera plutôt la rigidité. Du fait de leur très petite taille, certaines nanocharges sphériques augmentent la rigidité du composite tout en conservant la transparence de la matrice.

II. 2. Procédés de fabrication de nanocomposites

La préparation des nanocomposites est d'une importance considérable pour les propriétés visées. Parmi lesquelles on distingue la polymérisation in situ, en solution et à l'état fondu.

II. 2. 1. polymérisation in situ

Le principe est de faire gonfler l'argile par des monomères avant de déclencher la réaction de polymérisation soit par chauffage, soit par irradiation ou bien par diffusion d'un amorceur préalablement intercalé au sein de l'argile (Figure I. 4).

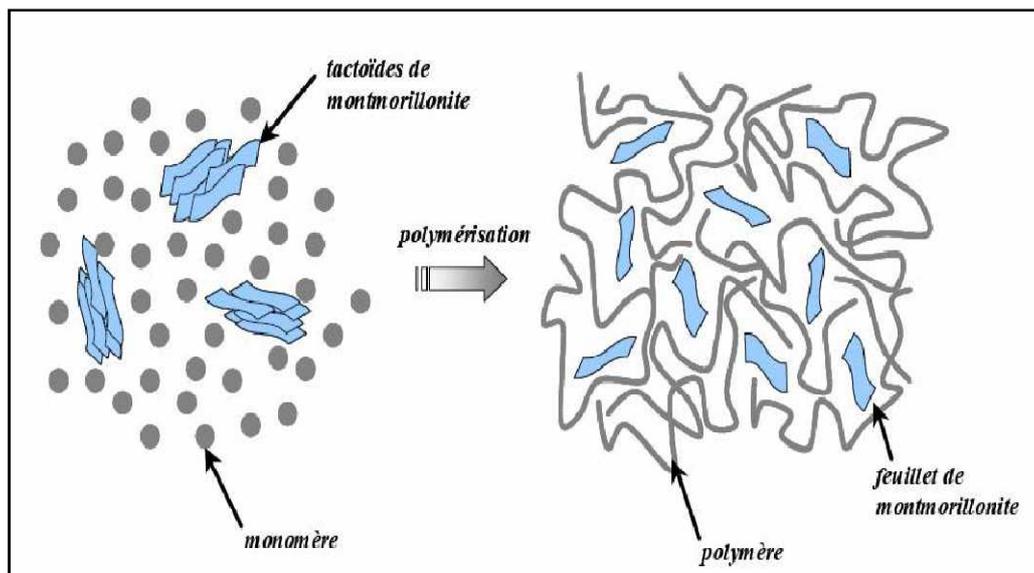


Figure I. 4: Principe de polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire.

II. 2. 2. Mélange en solution

Cette méthode consiste à utiliser la capacité de gonflement de l'argile. Le polymère est dissout dans un solvant avant l'addition de l'argile. Celle-ci est alors gonflée par les molécules de solvant et le polymère. La dernière étape consiste à évaporer le solvant afin de récupérer le nanocomposite.

Le solvant doit donc être choisi en fonction de sa capacité à dissoudre la matrice ainsi que sa capacité à faire gonfler l'argile. L'importante quantité de solvant nécessaire rend cette méthode quasiment inapplicable à l'échelle industrielle et se limite donc à l'expérimentation en laboratoire.

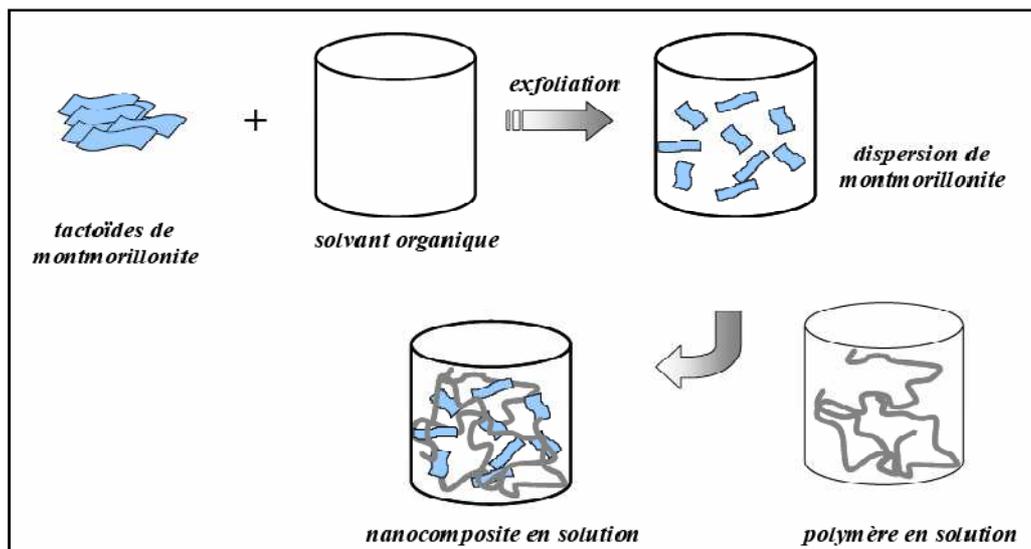


Figure I. 5: Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution.

II. 2. 3. Mélange à l'état fondu

La matrice est amenée à l'état fondu de façon à incorporer l'argile. Cette technique présente l'avantage de pouvoir être réalisée par les méthodes classiques de mise en œuvre des polymères. Ainsi la possibilité d'utilisation de procédé continu tel que l'extrusion fait de cette approche la mieux adaptée à la production industrielle.

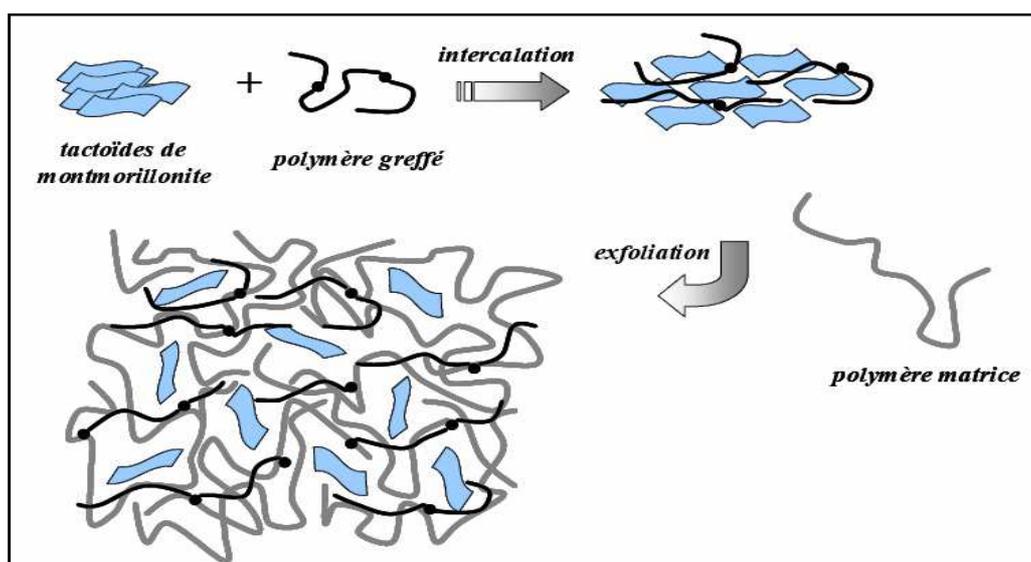


Figure I. 6: Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse.

II. 3. Mise en œuvre de nanocomposites

L'introduction de particules d'argile dans la matrice peut mener à différents types de morphologies selon la méthode d'élaboration, ainsi que la nature des constituants utilisés (matrice, argile, échange cationique).

Les différents types de structures, illustrées sur la Figure I. 7, peuvent exister et éventuellement coexister :

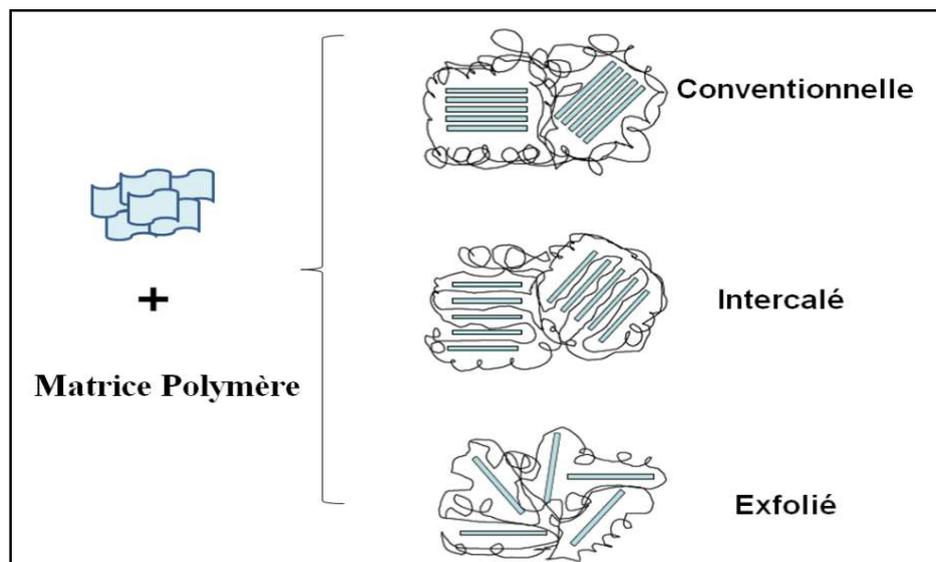


Figure I. 7: Différentes morphologies des nanocomposites à base d'argiles lamellaires [5].

- 1) Nanocomposites conventionnelle : Le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets généralement distants d'une dizaine d'Angstroms. De ce fait, les propriétés du nanocomposite restent dans la gamme des composites traditionnels.
- 2) Nanocomposites intercalés: Si les chaînes polymère s'introduisent entre les feuillets, augmentant l'espace interfoliaire sans détruire l'association des nanofeuillets (augmentation de d_{001}), on obtient une structure dite intercalée : il s'agit d'une structure relativement ordonnée où les nanofeuillets restent parallèles à une distance interfeuillets de 20 à 30 Å.

- 3) Nanocomposites exfolié: Dans le cas où les nanofeuillets sont dispersés individuellement et leur dispersion est homogène, l'état est dit exfolié. Cette exfoliation a pour effet de maximiser les interactions polymères/argile, augmentant considérablement la surface de contact (interface) et créant ainsi les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposite.

II. 4. Les propriétés des nanocomposites

Les propriétés macroscopiques des matériaux composites dépendent de la nature des constituants, de leur arrangement spatial et de la qualité de l'adhésion entre constituants. Des modifications supplémentaires de comportement peuvent également apparaître quand on s'intéresse aux particules renforçantes de tailles nanométriques. Dans cette section nous allons citer les propriétés mécaniques, thermiques et électriques des nanocomposites.

II. 4. 1. Comportement mécanique des nanocomposites

De nombreuses études sur le comportement mécanique des nanocomposites ont montré l'intérêt de l'incorporation des silicates lamellaires dans une matrice polymère. A la lecture de cette bibliographie, deux paramètres classiquement contradictoires dans le domaine du renforcement des polymères, à savoir la rigidité d'une part et la tenue à la rupture d'autre part, montrent des gains de propriétés par l'apport des nanofeuillets. Nous allons décrire l'évolution de ces deux paramètres géométriques [6].

II. 4. 2. Comportement élastique

L'intérêt majeur de nanocharges lamellaires de type montmorillonite réside dans leur facteur de forme élevé par rapport à d'autres smectites. Sakhria et al [7] comparent les modules de Young à 120°C pour des nanocomposites à matrice polyamide 6 (PA-6), obtenus par voie 'in situ' et réalisés avec deux types de nanocharges. Ils montrent que les nanocomposites à base de montmorillonite ont des

modules supérieurs aux nanocomposites réalisés avec la saponite et cela pour tous les taux de nanocharges étudiés et pour des morphologies exfoliées. La saponite est, tout comme la montmorillonite un phyllosilicate de la famille des smectites, de type 2:1 ou T:O:T. Ces deux argiles diffèrent par la longueur de leurs feuillets, qui est d'environ 500 nm pour la montmorillonite et de seulement 50 nm pour la saponite.

Le grand facteur de forme de la montmorillonite offre donc un avantage pour le renforcement, mais il faut pour cela élaborer des nanocomposites avec des feuillets individualisés (exfoliés) pour exploiter pleinement cette caractéristique. Aldissi et al observent une décroissance du module lorsque le taux de feuillets intercalés augmente dans le nanocomposite [8].

II. 4. 3. Evolution du comportement à la rupture des nanocomposites lamellaires

Tout comme pour la rigidité, le comportement à la rupture des nanocomposites est fonction de l'état de dispersion des nanocharges, comme le montrent les résultats des travaux réalisés par Grgur et al [9]. Ils étudient l'évolution de l'élongation à la rupture en fonction du taux de magadiite (phyllosilicate naturel), pour différents états d'intercalation et d'exfoliation dans une matrice polyépoxy. Leurs résultats présentent l'évolution de l'élongation à la rupture en fonction du taux de nanocharges pour une morphologie exfoliée montre un accroissement linéaire pour de faibles taux de nanocharges (<5% en poids), puis une stabilisation pour des taux supérieurs. Une étude similaire, effectuée sur un polyimide/argile nanocomposite [10] montre la même évolution, et même une chute des propriétés à la rupture pour des taux de nanocharges supérieurs à 5% en poids.

Ce comportement, similaire à celui observé pour l'évolution de la rigidité en fonction du taux de nanocharges, est aussi expliqué par l'agglomération des feuillets, et donc une proportion de feuillets intercalés plus importante.

L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères est observée si les feuillets se présentent sous forme unitaire, c'est-à-dire si l'état de dispersion

(exfoliation) est achevé. Cela permet la conservation d'un facteur de forme élevé et d'une dimension de particule nanométrique.

II. 4. 4. Propriétés barrière à la migration de petites molécules

Les premières études montrant l'intérêt d'utiliser des nanocomposites afin d'augmenter les propriétés barrière ont été réalisées par Yano et al [11,12]. En introduisant un faible pourcentage en poids de nanocharges lamellaires dans une matrice polyimide, la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau a été fortement diminuée jusqu'à 10 fois par rapport à celle du polymère. D'après la littérature les conditions qui permettent l'augmentation des propriétés barrière sont l'exfoliation, la conservation du facteur de forme, l'orientation préférentielle des feuillets mais aussi les interactions possibles [13].

Ces paramètres sont identiques à ceux permettant l'augmentation des propriétés mécaniques.

Il faut noter que les gains observés sont essentiellement dus à l'encombrement physique créé par les nanocharges imperméables, qui induisent un cheminement des petites molécules de gaz plus long par effet de tortuosité. Si la nanocharge plaquettaire est exfoliée dans la matrice, la tortuosité du trajet des molécules diffusant dans le polymère est fortement accentuée, (figure I.8).

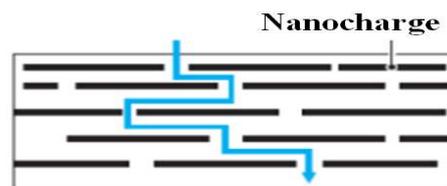


Figure I. 8: Tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers d'un film de nanocomposites.

L'orientation des feuillets exfoliés est donc un critère indispensable qui soulève la question du contrôle de l'orientation lors de la mise en forme du matériau.

II. 4. 5. Comportement thermique

L'amélioration de la tenue à haute température, ou encore la tenue au feu sont des propriétés recherchées dans les nanocomposites à charges lamellaires. Le comportement thermique concerne implicitement les propriétés du matériau soumis à

une large gamme de températures, c'est-à-dire de l'état vitreux jusqu'à sa dégradation thermique, en passant par la transition vitreuse et sa fusion lorsqu'il s'agit d'un semicristallin. Ces changements d'état, qui concernent la matrice, peuvent être influencés directement par la présence de nanocharges (effet anti-feu) ou indirectement si elles ont, par exemple, un effet sur la mobilité des chaînes ou sur la cristallinité [14].

La plupart des auteurs remarquent une augmentation de la tenue en température des nanocomposites par rapport aux matrices vierges correspondantes. Ainsi le polystyrène [15] augmente de +30°K sa température de décomposition après l'addition de 3% en poids de montmorillonite.

L'autre intérêt des nanocharges sur les propriétés thermiques est l'augmentation de la tenue au feu. L'ensemble des études montre une diminution de la quantité d'énergie dégagée par unité de temps après introduction de nanocharges par rapport à la matrice vierge, et cela a été montré sur le polystyrène [16, 17] et le polyéthylène [18].

D'autres propriétés ont également été mises en évidence avec l'ajout de nanocharges, telle que l'augmentation de la biodégradabilité, la stabilité dimensionnelle, les caractéristiques optiques, la conductivité ionique ou encore des propriétés électriques dans les polymères conducteurs (CPC) [19].

II. 5. Application des nanocomposites

L'ensemble des propriétés des nanocomposites permet aujourd'hui d'envisager de multiples applications technologiques dans différents secteurs industriels:

- Dans l'industrie automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs).
- Dans la construction (sections d'édifices et panneaux structurels).
- Dans l'aérospatiale (panneaux ignifuges et composantes haute performance).

- protection contre la corrosion.
- Dans l'électronique avec les diodes électro-luminescentes et les composants électroniques (transistors, condensateurs...) [20-22].
- Le matériau est également envisagé pour des emballages antistatiques ou des textiles techniques [23,24].
- Dans les revêtements : les nanocomposites polymère-argile dans les balles de tennis ont une durée d'utilisation deux fois plus longue que les balles conventionnelles [25].

III. Les argiles

Les argiles constituent la partie altérée des roches qui affleurent à la surface de l'écorce terrestre. Elles se forment le plus souvent par l'altération des minéraux de roches sous l'action des eaux, soit de surface, soit hydrothermales. Dans les deux cas, il y a un lien étroit entre la présence de l'argile et de l'eau. Les modes de formation des argiles sont souvent complexes et perturbés dans les phénomènes géologiques naturels; elles sont en conséquence toujours accompagnées d'impuretés. L'argile, en tant que roche, est constituée par des substances diverses sous formes de particules de très petite taille telles que: les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la matière organique.etc.

Au vu de la littérature abondante concernant l'amélioration de propriétés mécaniques lors de l'incorporation de feuillets dans des matrices polymère [26-29], nous avons guidé notre choix vers la famille des phyllosilicates.

III. 1. Les phyllosilicates

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, c'est-à-dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets. La Figure I. 9 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des phyllosilicates [30]. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- Les plans sont constitués par les atomes.

- Les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans.
- Les couches correspondent à des combinaisons de feuillets.
- Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches.

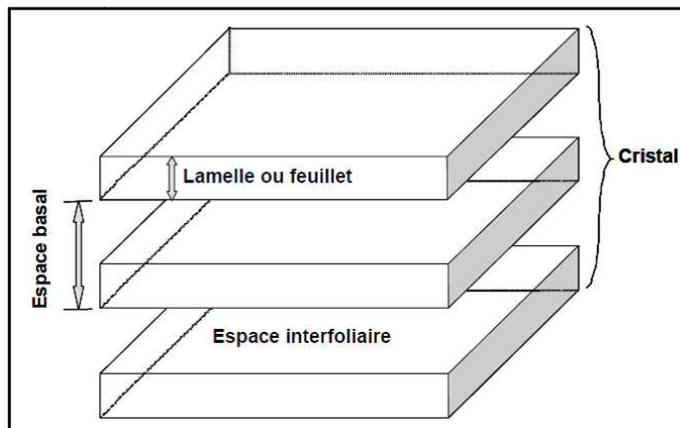


Figure I. 9: Structure générale des phyllosilicates.

III. 1. 1. Eléments structuraux

Les phyllosilicates [31, 32] sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4^{4-} forment des feuillets infinis bi-dimensionnels dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène (Figure I. 10). L'arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins conduit à la formation d'une couche tétraédrique (T) (Figure I.2b).

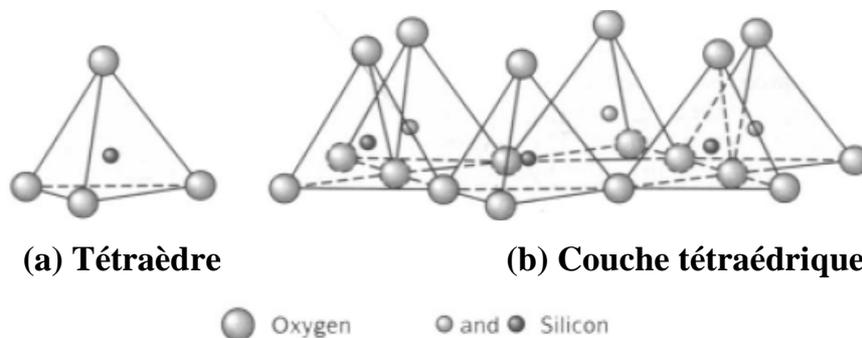


Figure I. 10: Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique.

La couche octaédrique des feuillets est composée majoritairement de cations Mg^{2+} ou Al^{3+} , dont les octaèdres de coordination (Figure I. 11. a) partagent uniquement des arêtes entre eux. Chaque tétraèdre des couches T partage un coin avec la couche octaédrique. Les oxygènes de la couche octaédrique qui ne partagent pas une liaison avec les tétraèdres sont protonés (Figure I. 11. b).

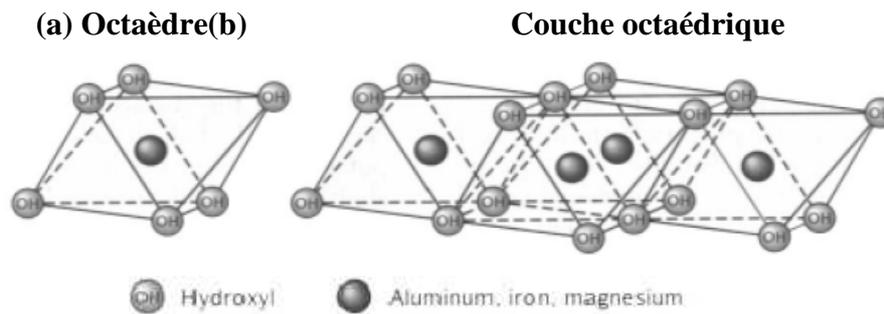


Figure I. 11: Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique.

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches (Figure I. 12). Ces feuillets peuvent être neutres ou chargés négativement. Ces dernières résultent de la substitution d'un élément par un élément de valence inférieure, par exemple Si^{4+} par Al^{3+} ou Al^{3+} par Mg^{2+} . L'électroneutralité de l'édifice est alors assurée par des cations (appelés cations de compensation) qui se logent dans l'espace entre les feuillets (espace interfoliaire). La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets tétraédriques ou octaédriques.

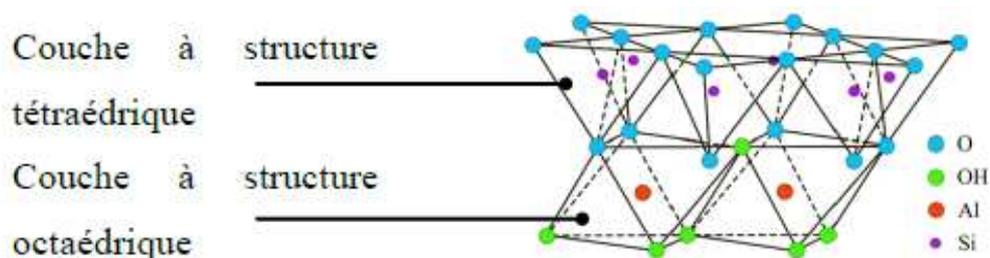


Figure I. 12: Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1 [33].

III. 1. 2. Classification des phyllosilicates

La classification des argiles est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

1- Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1.

2- Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1.

3- Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

4- Minéraux interstratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

III. 2. La modification des argiles

La modification de la polarité de l'argile pour fournir un caractère organophile est une condition essentielle pour une intercalation et une exfoliation réussie. Pour augmenter la distance interfoliaire, l'argile doit être traitée au moyen d'un échange ionique avec un cation organique tel que l'ion alkyl ammonium. Les techniques de laboratoire utilisées pour former des ions d'alkyl ammonium dans la couche intercalaire utilisent généralement une réaction d'échange ionique en solution. Évidemment ce traitement s'ajoute au coût de l'argile mais, l'argile est relativement bon marché en tant que matière première. Le traitement chimique externe doit non seulement rendre l'argile organophile en améliorant le mouillage avec le polymère apolaire, mais il doit augmenter la distance interfoliaire entre les lamelles d'argile. En effet l'argile traitée est employée même dans les polymères polaires pour lesquels la modification de la polarité de l'argile n'est pas fondamentale. Clairement, à mesure que la quantité d'atomes de carbone dans la chaîne carbonée de l'ion d'ammonium augmente, l'argile devient organophile. Par ailleurs, plusieurs paramètres comme la

température, la nature de l'argile et sa capacité d'échange cationique (CEC) influencent le résultat final [34].

III. 3. La montmorillonite

La montmorillonite est un phyllosilicate de type T: O: T, qui comporte des substitutions isomorphes ordonnées, localisées principalement dans la maille octaédrique et dont la formule chimique est $[(\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{Al}(2-x)\text{R}_x^{+2}))(\text{OH})_2] \text{CE}_x\text{nH}_2\text{O}$. La structure a été définie par Yong [35]. Quelques modifications ont été apportées par certains auteurs [36-38]. La structure cristalline de la maille de montmorillonite est présentée sur la Figure I. 13. Les cations compensateurs de la montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium, c'est pourquoi on emploie généralement les qualificatifs 'calcique' ou 'sodique' lorsque l'on cite l'origine minérale des montmorillonites.

La distance entre feuillets appelée distance interfoliaire d_{001} correspond à la dimension de la maille cristalline dans la direction (001). Cette distance est de 7 \AA pour une montmorillonite anhydre, mais cette valeur est variable, elle est fonction du type cation compensateur et de l'état d'hydratation du silicate [39].

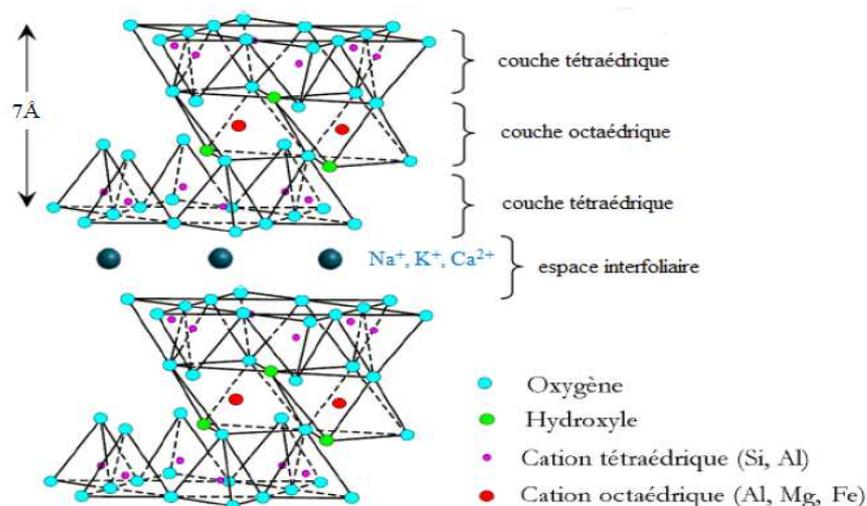


Figure I. 13: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [40].

Cette organisation, à l'échelle atomique, peut être considérée comme un premier niveau de structure. L'étude de ce minéral fait apparaître la notion d'organisation multi-échelles (comme représenté sur Figure I. 14).

I. Le feuillet élémentaire

La répétition de la maille dans les directions x et y forme un feuillet, dont la forme est assimilable à une plaquette ou encore un disque, de dimension latérale variant de 500 à 700 nm et d'épaisseur proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes confèrent une surface spécifique très élevée. C'est la combinaison de ces deux propriétés, anisotropie et surface d'interaction importante qui rend ce matériau intéressant comme renfort dans les nanocomposites. La densité de la montmorillonite, caractéristique importante dans le domaine du renforcement des polymères, est de 2,6 g/cm³. Une autre valeur à prendre en compte lorsque l'on aborde le domaine du renforcement et des composites est le module mécanique du matériau [41].

II. La particule primaire

A l'échelle supérieure se situe la particule primaire composée de cinq à dix feuillets maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets [42]. La taille de cette particule primaire se situe généralement entre 8 et 10 nm et reste constante quelle que soit la distance interfoliaire. Ainsi, lors du gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux, la distance interfoliaire augmente mais la particule primaire comporte moins de feuillets. Les substitutions isomorphes dans la montmorillonite sont situées dans les sites octaédriques. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer, ce qui crée un arrangement de type turbostratique ou zigzag des feuillets au sein de la particule primaire :

Ils présentent donc un désordre dans le plan (x, y) mais sont tous perpendiculaires à une même direction z [39].

III. L'agrégat

L'agrégation des particules primaires forme une entité à l'échelle supérieure : l'agrégat, de taille variant entre 1 μm et 30 μm . Dans cet ensemble, les particules primaires ne sont pas orientées. L'agrégat est le niveau supérieur d'organisation, la montmorillonite se présente donc sous la forme d'une poudre fine après séchage [43].

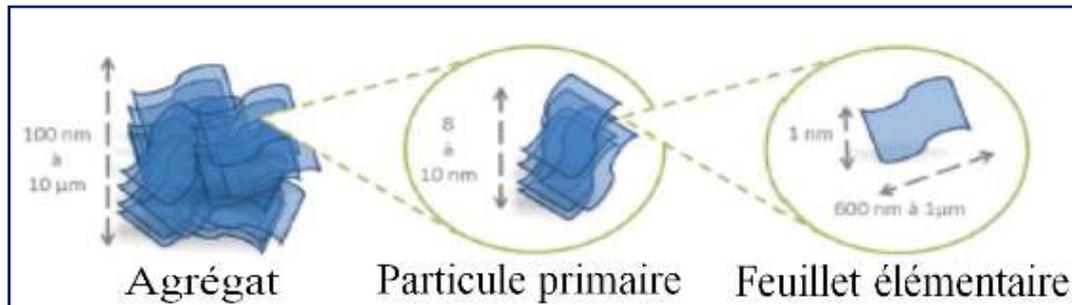


Figure I. 14: Structure multi-échelle de la montmorillonite.

III. 3. 1. Propriétés de la montmorillonite

III. 3. 1. 1. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents (meq/100g), (1meq vaut 96.5 coulomb). Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ , ou Ba^{2+} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC [44].

La CEC de la montmorillonite oscille généralement entre 70 et 120 meq/100g.

C'est la propriété qui rend leur utilisation dans la réalisation de nanocomposites très intéressantes. Pour réaliser des nanocomposites performants, il est nécessaire de disperser la charge uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet du facteur de forme [45-48].

III. 3. 1. 2. Gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux

Outre leur structure multi-échelles, une autre propriété des montmorillonites est leur capacité à absorber une grande quantité d'eau, les cations interfoliaires compensateurs étant hydratables [39,49].

Le type de cation va influencer sur cette capacité. Ils ont établi l'échelle d'hydratation décroissante suivante : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+$ [50-52]. Le potassium est un cas spécifique, car ces ions possèdent une taille très proche de la dimension des cavités en surface des feuillets ; ils sont ainsi cloisonnés et par conséquent moins hydratables.

Cette capacité à absorber une grande quantité d'eau est due à deux facteurs : la surface spécifique importante qui comporte un grand nombre de cations compensateurs hydrophiles d'une part, et la flexibilité des feuillets qui permet de créer des pores au sein des feuillets, des particules et des agrégats d'autre part. Nous pouvons donc distinguer l'eau liée aux feuillets par hydratation des cations et l'eau libre contenue dans les pores à différentes échelles [53-56].

La présence de ces molécules d'eau va avoir pour effet d'augmenter l'espace interfoliaire: cette capacité de gonflement jusqu'à une distance d'équilibre sous une pression donnée due au caractère hydrophile des montmorillonites est une propriété importante utilisée notamment dans le domaine de sols géotechniques. Ce gonflement peut atteindre la centaine d'Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Cette capacité au gonflement varie d'une montmorillonite à l'autre, car elle dépend du type et du nombre de cations compensateurs interfoliaires [43].

IV. La vase d'argile

Le nom de vase (mot emprunté au Néerlandais) est la désignation d'une large famille de sédiments fins, argileux, plus ou moins organiques, pouvant atteindre des teneurs en eau importantes. Elles contiennent une phase minérale dont la granulométrie s'étend des sables, aux argiles et aux colloïdes (tableau I.), une phase organique et une phase liquide. Elle présente alors un caractère plastique et compressible [57].

Tableau I.1. Classement granulométrique.

Cailloux	Graviers	Sables	Limons	Argiles
$d > 20 \text{ mm}$	$2 \text{ mm} < d < 20 \text{ mm}$	$63 \text{ }\mu\text{m} < d < 2 \text{ mm}$	$2 \text{ }\mu\text{m} < d < 63 \text{ }\mu\text{m}$	$d < 2 \text{ }\mu\text{m}$



IV. 1. La constitution de la vase

Les vases sont constituées en général:

- D'une matrice minérale (quartz, ou carbonates).
- D'argiles, fraction inférieure à $2 \text{ }\mu\text{m}$ (kaolinite, illite ou smectite).
- D'une fraction organique (débris végétaux, micro-organismes, acides fulviques et humiques).
- D'une quantité d'eau.

Cette composition permet de les classer comme étant des vases marines du climat tempéré ou bien comme des vases estuariennes des régions tempérées [58]. La teneur en minéraux argileux (Kaolinite et Illite) est suffisante pour donner aux vases la plasticité nécessaire afin qu'elles soient aptes à la valorisation.

IV. 2. Valorisation de la vase

Généralement, les sédiments dragués sont jetés directement dans le cours d'eau à l'aval du barrage ou transportés jusqu'à la zone de dépôt la plus proche sans tenir compte des problèmes d'ordre esthétiques ou autres qui ont un impact écologique. Des agriculteurs utilisateurs d'eau à l'aval risquent de se plaindre de la forte turbidité. Ce cas a été constaté lors du début des opérations de dragage du barrage de Zardezas en 1993 et une solution au devenir de ces rejets s'impose [59].

La valorisation de ces boues dans plusieurs domaines (agricole, industriel et artisanal) peut servir de remède à ce problème et elle aura un objectif économique, écologique et technique.

L'exploitation de la vase pour la fabrication des matériaux de construction peut être donc s'avérer utile [60]. Une étude s'est orientée vers l'utilisation de la vase prélevée au niveau des vannes de fond de onze barrages les plus envasés en Algérie pour la fabrication de la brique [61]. Un autre travail a été fait pour valoriser la vase issue du barrage de Fergoug en tant que matériau de construction entrant dans la composition des bétons [62].

Les récents travaux mettent en évidence l'agglomération de la vase dans les installations de traitement des effluents.

La vase utilisés dans notre étude est prélevé de barrage de chorfa qui se situ à une 15 Km au sud de la ville de Sig dans la Wilaya de Mascara au Nord-Ouest de l'Algérie (Figure I. 15).

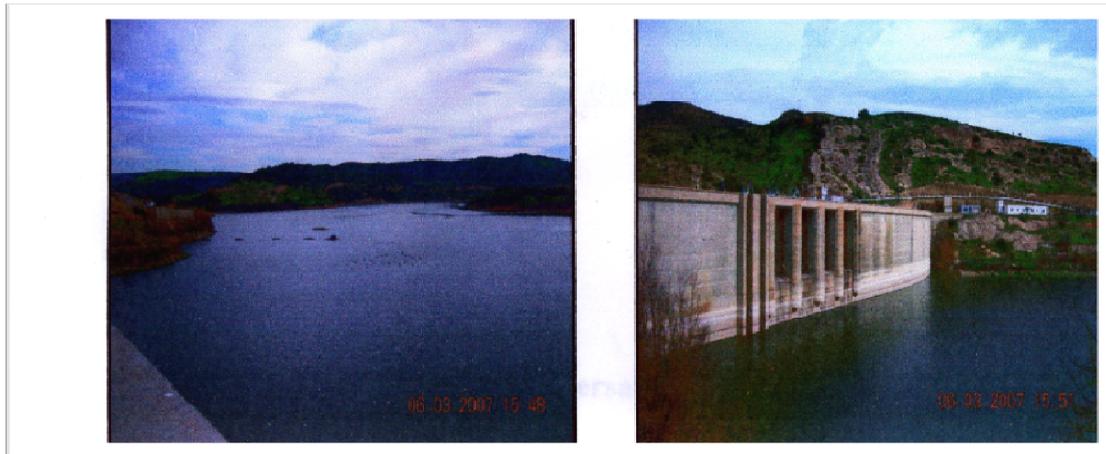


Figure I. 15: Photographie du barrage chorfa.

IV. 3. La formation géologique de la vase de Chorfa

Dans la région du site, le soubassement rocheux est constitué des terrains: [63].

➤ L'Helvétien

D'une manière générale, l'Helvétien est constitué d'une alternance de grés et de marnes avec quelque intercalation de bancs calcaires, il est pratiquement imperméable. Les terrains de l'Helvétien constituent un matériau très sensible aux processus d'altération et d'érosion.

➤ Le Tortonien

Le Tortonien est constitué par des calcaires, calcaires gréseux, (à grains fins à moyens homogènes, parfois durs et compacts, parfois légers et friables), (calcaires organogènes, calcaires bio – détritique (les calcaires sont formés d'un agglomérat de débris divers, tels les coquilles, algues, et fossiles). Ces calcaires sont généralement poreux, peu consolidés et présentent une faible résistance à l'écrasement.

IV. 4. Utilisation de la vase

Elle est utilisée pour la fabrication des briques qui sont distingués par leur isolation thermique, leur capacité d'emmagasiner de chaleur et leur pouvoir de compensation d'humidité.

- En construction routière.
- Dans la fabrication des granulats légers.
- Matériau de recouvrement et de remblai.
- Dans la confection des briques.
- Dans les matériaux cimentaires : mortier, béton vibré.

V. Les oxydes métalliques

Un oxyde métallique en générale est un corps constitue d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($M1_xM2_yO_z$), ou M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles.

Exemples :

- Oxyde d'Aluminium : Al_2O_3
- Oxyde de Zinc : ZnO
- Oxydes de Cuivre : CuO

Les nanoparticules d'oxydes métalliques sont connues pour améliorer la stabilité thermique des polymères [64, 65]. Elles permettent également d'améliorer la résistance au feu [66,67].

V.1. L'oxyde de zinc

V.1. 1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [68-70], représentée dans la Figure I. 16, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 3,25 \text{ \AA}, c = 5,12 \text{ \AA} \text{ et } c/a = 1.6.$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc [71].

$$\text{Zn} : 0,0,0 ; 1/3, 2/3, 1/2$$

$$\text{O} : 0,0,\mu ; 1/3, 2/3, \mu+1/2 \text{ avec } \mu = 0,375$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn–O [72].

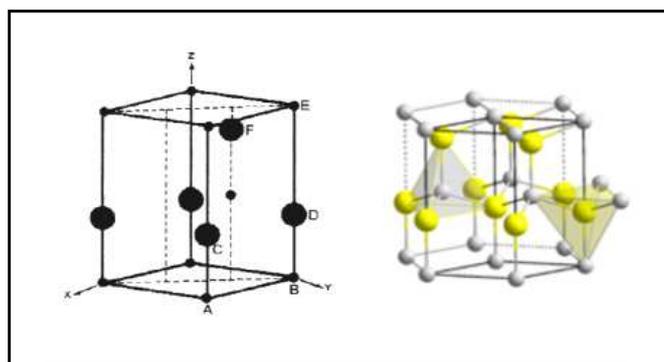


Figure I. 16: Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau 1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [72], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [73].

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes.

Tableau I. 2 : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling) [74]
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [75]
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [76]

V. 1. 2. Les propriétés de l'oxyde de zinc

V. 1. 2. 1. Les propriétés électriques

Le ZnO est un semiconducteur avec une large bande interdite d'une valeur d'environ 3.3 eV .Il est possible de modifier légèrement cette valeur (entre 3.3 eV et 3.39 eV) de par son mode de synthèse et le taux de dopage [77,78]. Le taux de dopage peut atteindre 10^{20} atomes /cm³, ce qui correspond à une résistivité faible de l'ordre de 10^{-4} .Ω cm [80]. Aussi, le ZnO présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique, ce qui justifie son utilisation dans la protection de dispositifs électroniques.

V. 1. 2. 2. Optiques et de luminescence

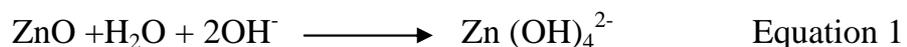
L'indice de réfraction du ZnO sous forme massive est d'environ 2 (Une fois dopé, il rentre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dit TCO (en anglais : transparent conductive oxide) ; peu dopé il peut être utilisé pour ses propriétés de luminescence [80]. La luminescence est définie comme la capacité du ZnO à émettre des photons sous l'action d'une énergie (faisceaux lumineux ou bombardements d'électrons) supérieure à l'énergie de sa bande interdite (environ 3.3 Ev). Les bandes de luminescence visible est due aux défauts d'atomes de zinc interstitiels et /ou aux

lacunes d'oxygène de ce fait, l'intensité d'émission croit lorsque la quantité de défauts d'oxygène. De ce fait, l'intensité d'émission croit lorsque la quantité de défauts cristallins électroniques augmente [81-83] Ainsi fon et al [84] ont rapporté que l'étude de la photoluminescence de ZnO dans le visible pouvait donner des informations sur la qualité et la pureté de ce matériau.

V. 1. 2. 3. Catalytiques et chimiques

Nous savons que le pouvoir catalyseur d'un composé est directement lié à son mode de préparation, sa nature chimique et aux propriétés de surface de ce dernier [85]. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (CO₂, H₂, CH₄) [86,87]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [88], ou encore l'oxydation des phénols [89]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [90].

Il possède également un comportement amphotère. Il peut donc réagir en présence d'acide ou de base pour former d'autres types de composés. Les équations I-2 et I-3 donnent le comportement du ZnO en milieu acide et basique



V. 1. 3. Applications de l'oxyde de zinc

Les applications de l'oxyde de zinc concernent divers domaines [91-95]:

- les nanostructures de ZnO forment un élément important pour la prochaine génération de dispositifs optoélectroniques tels que diodes électroluminescentes (DEL), les diodes laser.

- l'électronique transparente, basée sur la grande bande interdite de ZnO, sous la forme de transistors à effet de champ (FET) ou des transistors transparents en couches minces (TFT ou TTFT, respectivement), qui ne nécessitent pas forcément de jonction p-n.
- L'utilisation de ZnO: Al comme un oxyde fortement conducteur transparent (TCO).
- L'utilisation de ZnO comme un capteur de gaz, en raison de la forte sensibilité de sa conductivité de surface en présence de certains gaz environnants.
- L'utilisation de pointes de nanotubes ZnO en tant qu'émetteurs à effet de champ
- L'utilisation de ZnO pour la piézoélectricité conduit à la fabrication de capteurs de vibrations; de nanorésonateurs qui peuvent être utilisés pour contrôler le mouvement de pointes en microscopie à sonde locale; de nanogénérateurs, qui peuvent être utilisés dans la construction de capteurs sans fil, de dispositifs biomédicaux implantables et d'électronique portable. Les nano générateurs bases sur la piézoélectricité ont le potentiel de convertir l'énergie mécanique, vibratoire, hydraulique en électricité et d'alimenter des nanodispositifs.
- L'application dans les cellules solaires.
- Il est à noter que 100 000 tonnes par an de ZnO sont déjà utilisées comme additif au béton ou à la gomme des pneus et en plus petites quantités comme additif pour l'alimentation humaine et animale, comme bloqueur UV dans les crèmes soleils, comme anti-inflammatoires dans les crèmes et les onguents, comme pigment blanc dans les peintures et les verres, comme catalyseur. etc.

VI. Les polymères conducteurs

VI. 1. Généralité sur Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs (pc) désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire.

Un système π -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par là même les matériaux à base de polymère π -conjugué insolubles et infusibles. Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques.

Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique.

VI. 2. 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 d'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^{10} à 10^{20} S/cm², alors que pour les polymères conducteurs, elle peut atteindre de conductivités de l'ordre de 10^3 à 10^5 S/cm, c'est-à-dire deux à trois ordres de grandeurs au dessous de celle des métaux [96].

VI. 2. 1. Polymères conducteurs électroniques

Dans les polymères conducteurs électroniques on obtient deux grandes classes :

VI. 2. 1. 1. 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/cm [97,98].

VI. 2. 1. 2. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible et où, en même temps, un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique [99].

VI. 2. 2. Polymères conducteurs ioniques

Il existe un autre moyen d'assurer la conduction électrique par des ions mobiles. En pratique, les polymères conducteurs ioniques sont des complexes polymères/sels. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N (ayant des doublets électroniques libres) dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvation du sel et une bonne mobilité des macromolécules.

Un des meilleurs compromis flexibilité/ pouvoir de solvation est trouvé avec des polyéthers, l'exemple est donné par le poly (oxyde d'éthylène) ou PEO.

L'intérêt des polymères conducteurs ioniques réside surtout dans la possibilité de réaliser des électrolytes solides ayant les propriétés mécaniques d'un polymère. Ces matériaux sont utilisés comme électrolytes dans les batteries rechargeables de forte densité d'énergie [97].

VI. 3. 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.

VI. 3. 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, de la composition du catalyseur, du solvant, de 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) [99].

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 [100].

VI. 3. 2. Synthèse par voie électrochimique

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou de polymères semi-conducteurs d'une manière satisfaisante [101-103]. 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 de films d'épaisseur et de structure 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.

VI. 4. Structure électronique et dopage des polymères π -conjugués

a- Structure électronique avant dopage

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bande [104, 105]. Pour expliquer cette structure de bande, partons du cas le plus simple du polyacétylène comme illustré sur la Figure 1. 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 - 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).

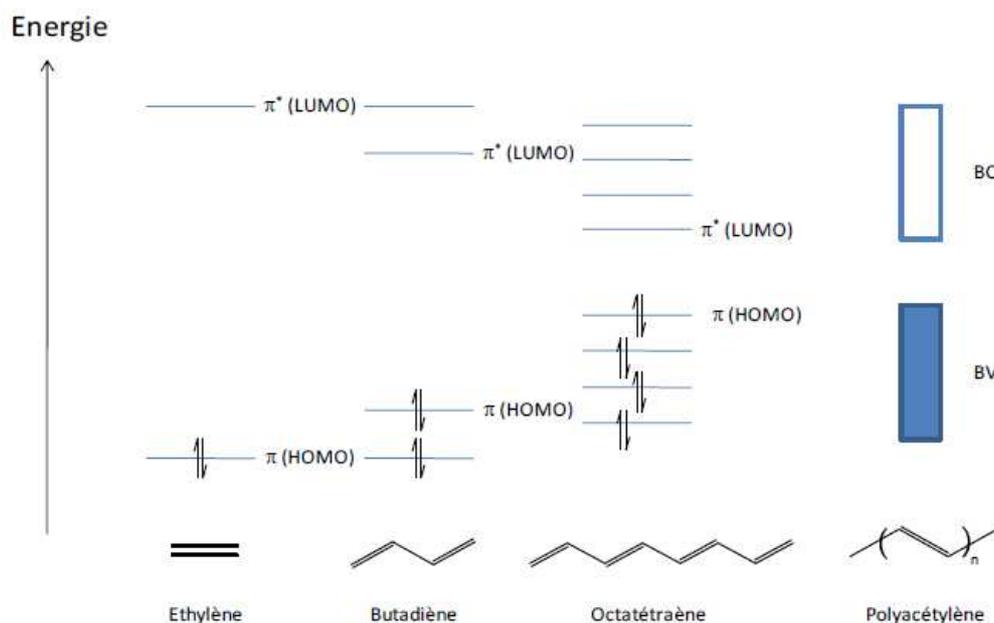


Figure I. 17: Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polyènes conjugués.

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 2). En effet, les isolants possèdent un gap large (> 2 eV) qui ne permet pas le passage des électrons, les semi-conducteurs 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.

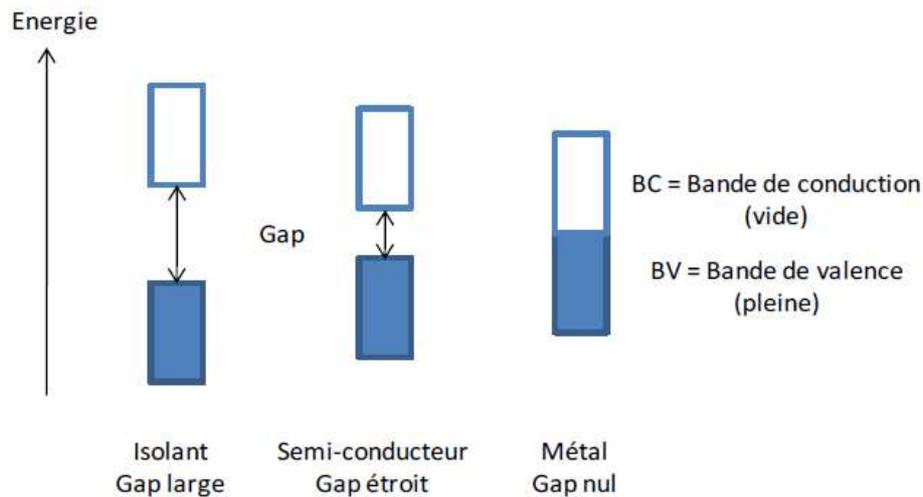


Figure I. 18: Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux :
Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur.

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 I. 19).

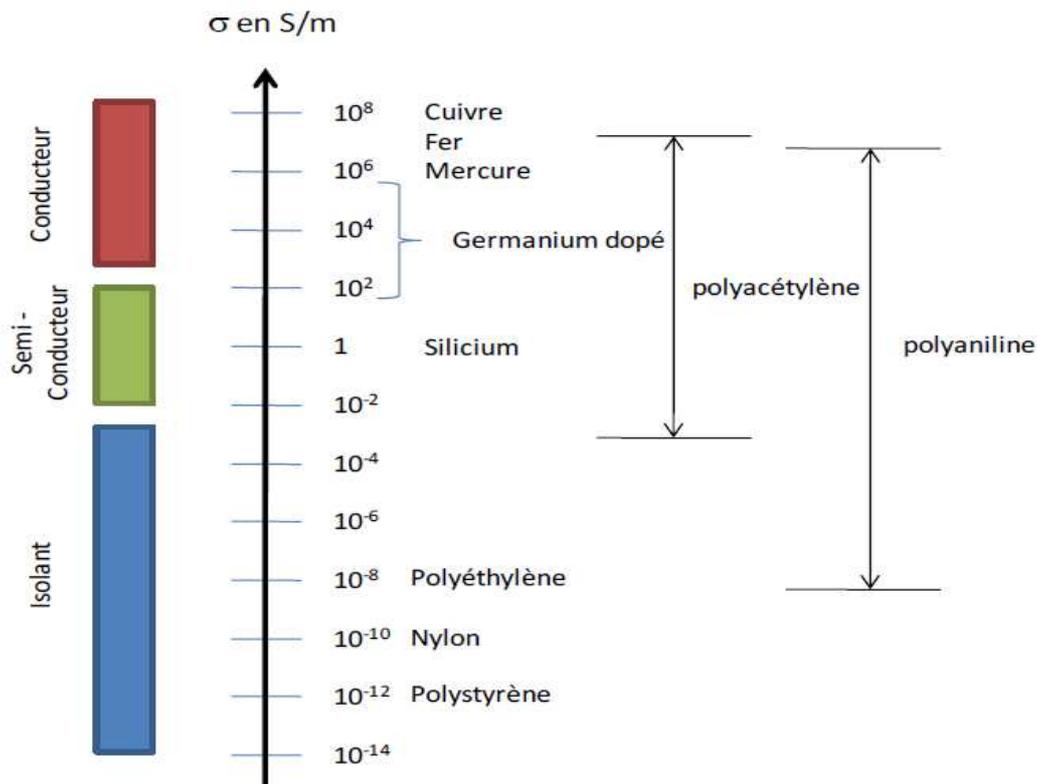


Figure I. 19: Echelle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques.

VI. 5. Dopage des polymères π -conjugués et mode de conduction

Le dopage chimique consiste :

- ✓ D'une part, à extraire des électrons de la chaîne polymère (par oxydation) ou à injecter des électrons dans la chaîne polymère (par réduction)
- ✓ Et d'autre part, à introduire au voisinage de celle-ci des contre-ions, appelés dopants, de façon à assurer l'électro-neutralité.

Le polymère est donc un polyélectrolyte (chaîne polymère contenant une densité de charges positives ou négatives importante) entouré de contre-ions rendant l'ensemble électriquement neutre.

Suivant la nature chimique du monomère (thiophène, aniline, pyrrole,...) et le mode de synthèse choisi, il sera possible d'obtenir le polymère soit directement sous sa forme conductrice (dopée) soit sous sa forme neutre (non-dopée).

Le dopage chimique contrairement au dopage des semi-conducteurs inorganiques est un processus réversible (Figure I. 20).

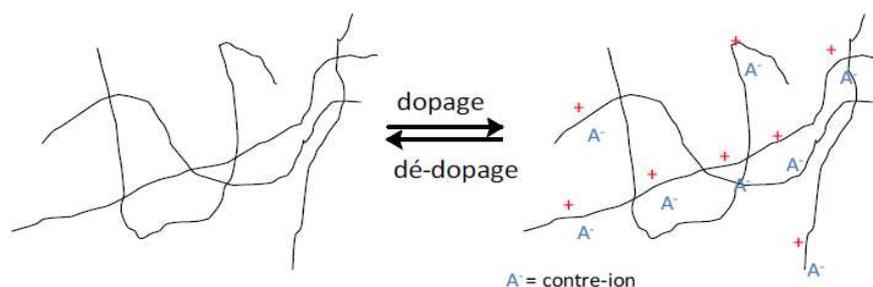


Figure I. 20: Processus du dopage chimique réversible.

L'introduction d'une charge sur la chaîne macromoléculaire provoque une déformation locale et crée un état localisé dans la bande interdite (le gap), qu'on appelle un défaut chargé localisé (défaut+charge). Il en existe 3 types différents :

- Le soliton
- Le polaron
- Le bipolaron

- 1) Le soliton est caractéristique des systèmes dégénérés (polyacétylène) et peut être vu comme un défaut séparant deux formes de résonance énergétiquement équivalentes du polymère conjugué. Un soliton chargé possède une charge $\pm e$ et un spin nul alors qu'un soliton neutre possède un spin $s = 1/2$. Pour un taux de dopage important, les solitons peuvent former une bande de solitons. Dans ces systèmes, ce sont les solitons chargés qui assurent le transport électronique.
- 2) Le polaron possède un spin $s = 1/2$ et une charge et peut être vu comme une paire soliton – anti-soliton qui encadre un domaine minoritaire (énergie plus élevée) dans une matrice majoritaire (énergie plus basse). Il s'étend sur quelques distances C-C (environ 4). L'existence des polarons peut être mise en évidence

par des expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) [106] et par des mesures optiques [107, 108].

- 3) Le bipolaron possède une charge double mais pas de spin. Il est créé lorsqu'on introduit une deuxième charge dans la chaîne et que cette charge n'aboutit pas à la création d'un deuxième polaron. Le bilan énergétique est favorable à la création de bipolaron plutôt qu'à la formation de deux polarons.

Ces particules, ou porteurs de charges, sont responsables de la conduction électrique dans les polymères conducteurs.

La formation de polaron ou de bipolaron est caractérisée par l'apparition d'états localisés sur les chaînes (Figure I. 21) et se manifestent par l'apparition dans la bande interdite d'états discrets voire à plus fortes concentrations de bandes polaroniques.

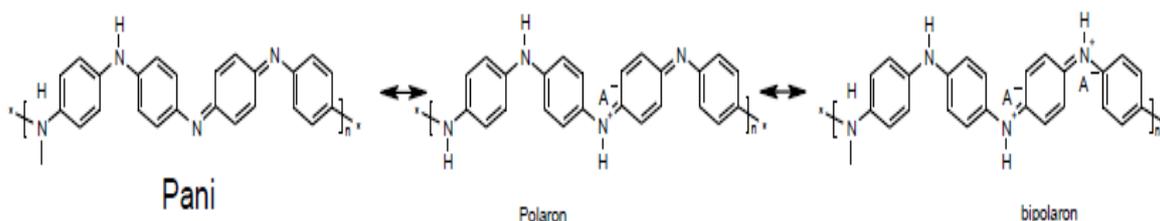


Figure I. 21: Dopage d'une chaîne de polyaniline (Pani) et formation d'un polaron et d'un bipolaron.

Ces bandes polaroniques devraient permettre un comportement métallique mais dans la grande majorité des cas, le désordre maintient la localisation et la conduction est assurée par un processus de sauts thermiquement activés. On peut alors distinguer deux types de sauts :

- Des sauts le long des chaînes polymères (sauts intra-chaînes)
- Des sauts entre les chaînes (sauts inter-chaînes)

La conductivité macroscopique mesurée est une superposition de ces deux mécanismes microscopiques de conduction. Plusieurs modèles de conductivité intra et interchaînes ont été proposés [109-114], cependant, aucun des mécanismes proposés ne s'applique

à tous les polymères conducteurs et, ce qui est le plus important, tous les modèles proposés n'ont pas été validés. La conductivité intra-chaîne est favorisée par la forte compacité de l'assemblage des chaînes qui limite les torsions et favorise le recouvrement des orbitales π .

Les sauts inter-chaînes sont favorisés par les contre-ions et ont des effets tridimensionnels.

VI. 5. 1. Les méthodes de dopage

Le dopage peut être effectué selon plusieurs méthodes : dopage chimique, électrochimique, photochimique ou par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur.

VI. 5. 1. 1. Dopage chimique

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

VI. 5. 1. 2. 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 [115,116].

VI. 5. 1. 3. 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), ou (Polyacetyène, polythiophène) [117].

VI. 5. 1. 4. Dopage par injection de charges à l'interface métal/Semiconducteur

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.

VI. 5. 2. Les types d'agents de dopage

Les agents de dopage sont soit de forts agents réducteurs ou de forts agents oxydants.

Ils peuvent être des molécules et des composés neutres ou des sels inorganiques qui peuvent former facilement des ions. Les agents dopants peuvent être neutres, ioniques, organiques et polymériques.

VI. 5. 2. 1. Les agents dopants neutres

Sont convertis en ions positifs ou négatifs par exemple avec ou sans des modifications chimiques durant le processus de dopage par exemple (I_2 , Br_2 , Na, K.etc).

VI. 5. 2. 2. Les agents dopants ioniques

Sont soit oxydés ou réduits par un transfert d'électron avec le polymère et l'ion contrepartie reste avec le polymère afin de rendre le système neutre. Un autre type d'agent dopant ionique inclus l'anion dérivé de la dissociation de la molécule du dopant, qui neutralise la charge positive du polymère durant le processus de dopage électrochimique par exemple ($Fe ClO_4$, $Li ClO_4$.etc).

VI. 5. 2. 3. Les agents dopants organiques

Sont des dopants anioniques, généralement incorporés dans les polymères à partir d'électrolytes aqueux durant la déposition anodique du polymère par exemple (CF_3COOH , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$.etc).

VI. 5. 2. 4. Les agents dopants polymériques

Sont des électrolytes de fonctions polymériques contenant des anions amphiphiliques par exemple le PVC.

VI. 6. Classification des polymères conducteurs

On peut classer les polymères conducteurs conjugués en différentes familles (Figure I -4): les systèmes polyéniques, les systèmes aromatiques, les systèmes hétérocycliques aromatiques, les systèmes mixtes (ex. aromatiques-vinyléniques).etc.

Les systèmes π -conjugués ne sont pas restreints à des structures linéaires, mais peuvent également être des molécules en étoile ou en réseaux tridimensionnels [118,119].

Certains polymères conducteurs, dont la chaîne principale contient des hétéroatomes, ne peuvent pas être considérés comme π -conjugués au sens strict. Les exemples les plus importants sont le poly (sulfure de p-phénylène) et la poly (aniline) avec ses dérivés respectifs (Figure I. 22).

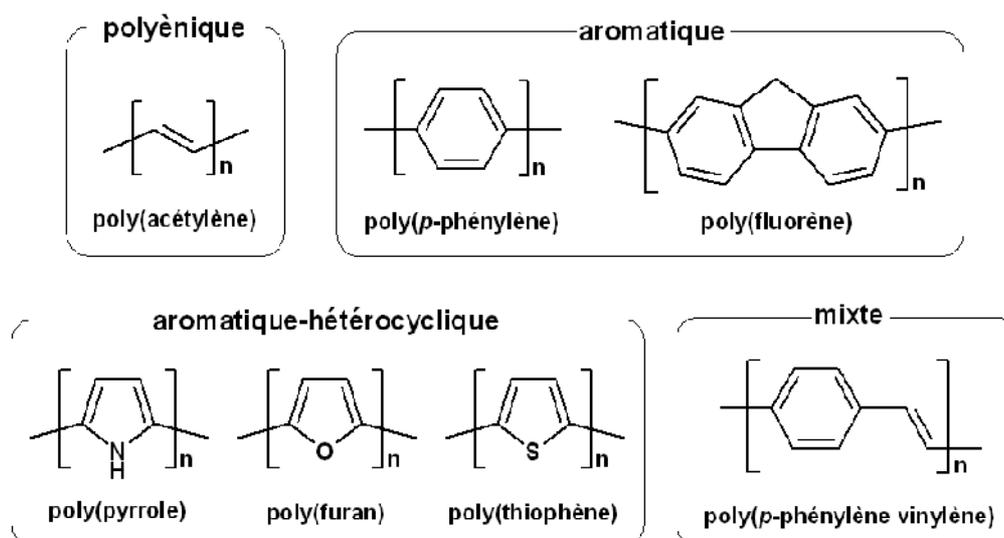


Figure I. 22: Exemples de polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre.

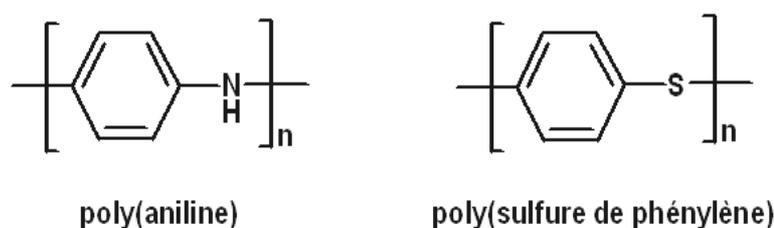


Figure I. 23: Polymères conducteurs possédant des hétéroatomes dans leur chaîne principale.

La fonctionnalisation des polymères conducteurs est la méthode la plus fréquemment utilisée pour moduler leurs propriétés. Pour cette raison, de nombreux dérivés des polymères représentés dans la (Figure I. 22) et la (Figure I. 25) sont étudiés. Cette approche, très aisée pour certaines familles (ex. poly (thiophène), poly (p-phénylène vinylène)), ne peut pas s'appliquer à d'autres (poly (aniline), poly (acétylène) sans dégrader significativement les propriétés électriques du polymère en comparaison avec les formes non-substituées.

VI. 7. Application des polymères conducteurs

En considérant l'ensemble des polymères p-conjugués, à l'état neutre ou dopé, seuls ou en mélanges avec des polymères conventionnels, les polymères conducteurs permettent d'accéder à toute une gamme de propriétés électroniques, de l'isolant au

conducteur. De plus, ils offrent l'avantage d'une mise en œuvre aisée et de faibles coûts, combinés à une grande flexibilité.

En particulier la mise en œuvre à partir de solutions permet d'utiliser des procédés tels que l'évaporation de solvant (dip-casting, drop-casting ou spin-coating) relativement peu coûteux [120,121]. En plus des méthodes classiques utilisées en microélectronique comme la photolithographie [122], des motifs précis peuvent également être obtenus par des méthodes classiques d'imprimerie [123,124], et surtout l'impression jet d'encre qui permet de recouvrir rapidement et précisément une grande surface à moindre coût [125]. Ces procédés offrent également l'avantage de se faire à pression et température ambiante, comparé aux techniques actuelles de microélectronique. D'autres procédés comme l'impression thermique à sec [126] ou la polymérisation électrochimique in situ [127] permettent également de réaliser des dispositifs.

Aussi les applications des polymères p-conjugués notamment en électronique plastique sont ces dernières années de plus en plus nombreuses [128,129], que ce soit en tant que semiconducteurs à l'état non dopé, conducteurs quand ils sont dopés, ou précisément pour leur capacité à changer de propriétés en fonction de leur état d'oxydation (Tableau 1).

A l'état non dopé, ils constituent les analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques et peuvent donc à ce titre potentiellement les remplacer dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques usuels, comme les cellules photovoltaïques (Figure I. 24). [130,131], les transistors à effet de champ (FET) [132,133], les diodes électroluminescentes organiques (OLED, (Figure I. 25). [134] notamment pour réaliser des écrans souples [135], ou comme matrice active pour le pompage optique dans les lasers polymères [136,137].



Figure I. 24: Cellules photovoltaïques souples réalisées par Sariciftci *et al* [138].



Figure I. 25: Ecran polychrome tout polymère à base de OLED réalisé par Philips Electronics [128].

➤ A l'état dopé, ils sont utilisés pour leur propriété de conduction électronique :

- En électronique plastique, ils constituent des circuits [139] et électrodes diverse (anode transparente dans les OLED [140], cathode dans les condensateurs électrolytiques) [141].
- Ils entrent également dans la formulation de peintures, encres, adhésifs conducteurs pour diverses applications en tant que revêtement conducteur, traitement anticorrosion, ou encore comme blindage électromagnétique ou antistatique [142].

Ils peuvent également être utilisés précisément pour l'influence des processus de dopage/dédopage sur leurs propriétés. En effet la différence de potentiel, la température, le pH, où l'adsorption de molécules peut se traduire par une différence de conductivité électronique ou de couleur qui peut être mis à profit dans les détecteurs biologiques [143-144], chimiques ou thermiques, les dispositifs électrochromes [145,146], ou en tant qu'électrodes dans les batteries [147,148]. Toutes ces applications se basent sur leur capacité à changer de degré d'oxydation de façon réversible.

Enfin, les matériaux p-conjugués sont non seulement utilisés pour leurs propriétés à l'échelle macroscopique (dans les revêtements) ou microscopique (en

micro-électronique) mais également pour leur application en électronique moléculaire, où les fonctions de contacts, interrupteurs, détecteurs ne sont plus assurées par un dispositif mais par des molécules uniques [149,150].

Tableau I. 3 : Applications des polymères conducteurs.

Applications à l'état conducteurs (dopé)	Applications utilisant le dopage/dédopage	Applications à l'état semiconducteurs (non dopé)
<ul style="list-style-type: none"> - Electronique plastique (Electrodes et circuits) - Adhésifs conducteurs - Blindage électromagnétique - Revêtement antistatique - Peinture conductrice - Revêtement anticorrosion 	<ul style="list-style-type: none"> - Dispositifs électrochromes - Capteurs chimiques, biochimiques, thermiques - Batteries rechargeables 	<ul style="list-style-type: none"> - Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques) - Dispositifs d'affichage (OLED) - Laser polymère - Isolation de câbles à haute tension

VII. La polyaniline

VII. 1. Formule chimique du monomère et structure du polymère

◆ Structure du polymère

L'aniline, connue également comme phénylamine ou aminobenzène, est un composé organique aromatique. C'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement (Figure I. 26).

L'aniline est une base faible, liquide à la température ambiante, est une substance huileuse incolore. A l'air, elle peut s'oxyder lentement et former une résine de couleur rouge-brune.

L'aniline (C_6H_7N) d'odeur désagréable est aisément inflammable.

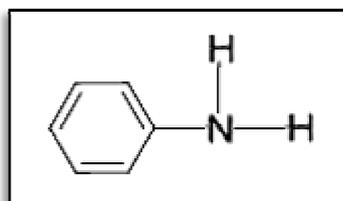


Figure I. 26: La structure d'aniline.

◆ Structure du polymère

Pour la structure de la polyaniline, on écrira $-(C_6H_5N)_n-$, si l'on a n motifs monomères.

Cette structure n'est pas figée (Figure I. 27). Le degré d'oxydation de la chaîne de polymère peut varier, pour donner les formes suivantes [151].

A- La leucoemeraldine de couleur blanche / clair et incolore

B- L'éméraldine base de couleur verte ou bleu

C- La pernigraniline de couleur bleu / violet.

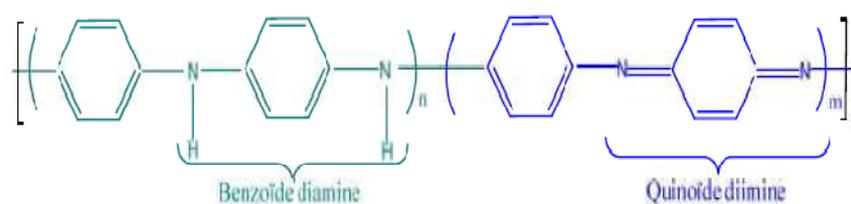


Figure I. 27: Structures de polyaniline $n+m = 1$, $x =$ degré de polymérisation.

Dans la figure I. 27, x équivaut à la moitié du degré de polymérisation (DP).

La forme leucoéméraldine avec $n = 1$, $m = 0$ est l'état totalement réduit. La forme pernigraniline est l'état complètement oxydé ($n = 0$, $m = 1$) avec des liens imine au lieu de liens amine. La forme

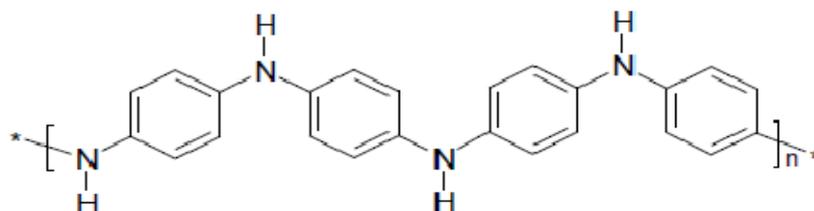
éméraldine ($n = m = 0,5$) est souvent désignée comme éméraldine base (EB) à l'état neutre ou dopée, par protonation des imines avec un acide pour donner l'éméraldine sel. L'éméraldine base est considérée comme la forme la plus utile de la polyaniline en raison de sa grande stabilité à température ambiante et de la conductivité électrique de l'éméraldine sel. Même dopées les leucoéméraldine et pernigraniline sont de mauvais conducteurs.

Le changement de couleur associé à polyaniline dans différents états d'oxydation est du à des capteurs électrochromes. [152,153].

VII. 2. Les différentes formes de la polyaniline

La polyaniline est constituée d'une succession de cycles aromatiques de type benzénique ponté par un hétéroatome d'azote. Elle est formée d'unités quinone diimines et d'unités benzène diamines alternées. On lui distingue trois formes fondamentales qui dépendent de l'état d'oxydation :

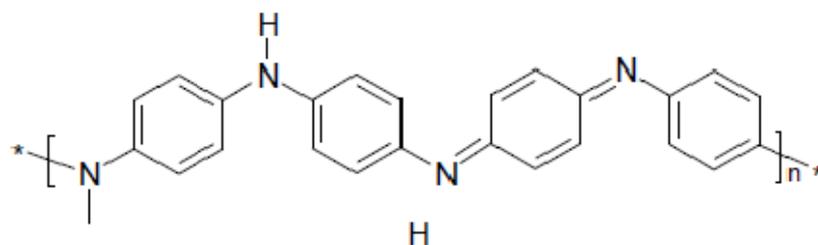
- 1) **La leucoéméraldine** : représente la forme réduite de la polyaniline, constituée uniquement d'unités benzène diamines. elle est isolante de couleur jaune à transparente.



Leuco éméraldine Base : forme totalement réduite

PANI - LEB

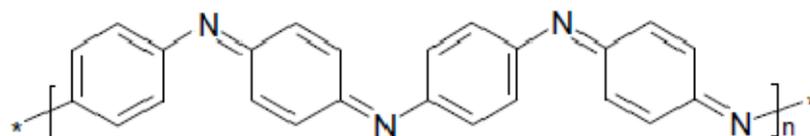
- 2) **L'éméraldine base** : c'est la forme à moitié oxydée de la polyaniline. Cette forme est isolante de couleur bleue.



Leuco émeraude Base : forme totalement réduite

PANI - LEB

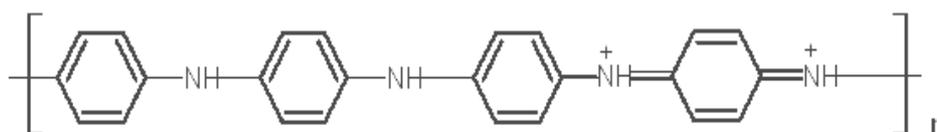
- 3) **La pérniganiline** : Constituée uniquement d'unités quinone diimines, cette forme représente une polyaniline complètement oxydée.



Pernigraniline Base : forme totalement oxydée

PANI - PNGB

La seule forme conductrice est l'émeraude de couleur vert foncé sous sa forme dopée ou protonnée, elle est également appelée émeraude sel.



VII. 3. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline

La polyaniline est synthétisée par oxydation du monomère, l'aniline. Dans la majorité des cas, l'oxydation se fait par voie chimique ou électrochimique.

VII. 3. 1. La synthèse par voie chimique

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des Polyanilines. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux. La synthèse la

plus commune est menée entre 0 et 2°C à des pH variant entre 0 et 2 en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 mol.L⁻¹, un rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈/aniline) inférieur ou égal à 1,15 [154] et un temps de polymérisation d'une à deux heures.

VII. 3. 1. 1. Les paramètres qui influent sur La synthèse chimique de la polyaniline

Parmi les différents paramètres qui influent sur les propriétés du produit obtenu on distingue :

1) La température de polymérisation

1- A température ambiante, la polyaniline a une masse molaire faible et comporte de nombreux défauts structuraux dus par exemple à des couplages en ortho entraînant une polyaniline branchée. [155-158],

2-Entre 0 et 5°C [159] (domaine de températures largement utilisé), la polyaniline obtenue (éméraldine base) a une masse molaire comprise entre 30 000 et 60 000 g.mol⁻¹.

3- A basse température (<-30°C) [160,161] la masse molaire de la polyaniline est élevée (> 400 000 g/mol).

2) La nature de l'acide

Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H₂SO₄). Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère, l'aniline, dans l'eau et de limiter les réactions secondaires [162]. La nature de l'acide a une influence sur le temps de polymérisation, la morphologie, les propriétés physicochimiques et la masse molaire [163].

3) La nature de l'oxydant

Une grande variété d'oxydants comme le persulfate d'ammonium le permanganate de potassium (KMnO₄), le chromate de potassium ont été utilisés avec succès dans la polymérisation de l'aniline.

4) La nature du solvant

La vitesse de polymérisation peut être ralentie par l'addition d'acétone, de tétrahydrofurane (THF) ou d'éthanol mais les masses molaires obtenues sont plus faibles [164].

VII. 3. 2. La synthèse par voie électrochimique

Les méthodes électrochimiques généralement employées pour la polymérisation de l'aniline sont :

1-La méthode à courant constant ou galvanostatique.

2-La méthode à potentiel constant ou potentiostatique.

3-La méthode potentiodynamique où le courant et le potentiel varient dans le temps.

Elles permettent un contrôle précis de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu.

Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide. Les cellules électrochimiques généralement utilisées sont composées de trois électrodes : une électrode de travail sur laquelle le polymère est déposé, une électrode de référence pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode appelée aussi électrode auxiliaire qui permet le passage du courant.

VII. 3. 2. 1. Les paramètres qui influent sur La synthèse électrochimique de la PANI

L'influence de plusieurs paramètres sur les propriétés du produit obtenu a été étudiée dans le cas de la polymérisation électrochimique de l'aniline :

1) La nature de l'électrode de travail

Un large panel de matériaux peut être utilisé en tant qu'électrode de travail comme : des plaques en platine, en or, en carbone vitreux, en carbone vitreux réticulé ou en une couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) déposée sur du verre. Il peut arriver

que la nature de l'électrode soit incompatible avec un dépôt de polyaniline [165,166] permettant ainsi de réaliser des motifs de polyaniline sur le substrat en verre ou silicium avec un motif en octadécylsiloxane ou en verre-ITO avec un motif en octadécyltrichorosilane (OTS).

2) La nature de l'acide

Comme écrit précédemment, l'aniline est soluble dans l'eau seulement dans des conditions acide. La nature de l'acide influence la structure, la morphologie du polymère obtenu ainsi que sa vitesse de polymérisation. On obtient ainsi une polyaniline ayant une structure spongieuse avec des oxyacides et une morphologie de « spaghettis » avec l'acide chlorhydrique [167].

3) La nature du solvant

Les réactions d'électropolymérisation de l'aniline se font généralement en milieux aqueux en présence d'acide fort. Cependant il existe des exemples de synthèse dans des solvants organiques, comme par exemple l'acétonitrile [168]. Dans tous les cas, les polymères obtenus ont une faible conductivité.

VII. 4. Dopage de la polyaniline

Le dopage de la Pani peut s'effectuer selon une réaction d'oxydoréduction (Figure I. 28).qui s'accompagne d'une modification du nombre d'électrons du système π . Il s'agit dans le cas de la Pani d'un dopage de type p, soit une réduction d'électrons (ou une introduction d'espèces accepteuses). De cette façon on peut atteindre des conductivités d'environ 10 S/cm.

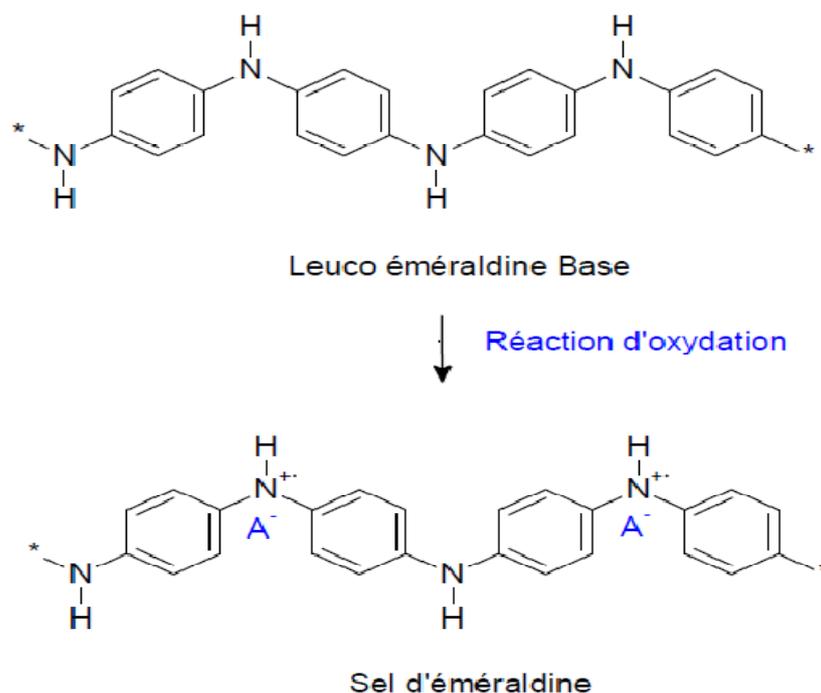


Figure I. 28: Processus de dopage de la leuco-éméraldine base par oxydation.

Mais la plus grande particularité de ce polymère est qu'il peut être également dopé par réaction avec un acide de Lewis [169-171] ou par simple protonation de la forme éméraldine base par un acide de Brönstedt [172]. Dans ce dernier cas, le dopage acido-basique (Figure I. 29).consiste en la protonation des atomes d'azote des sites imines. En effet, les pKa de 2,5 et 5,5 correspondent respectivement aux motifs benzène diamine et quinone diimine, favorisent la protonation des sites imines [173].

Le dopage acido-basique de la Pani s'effectue sans modification du nombre d'électrons π ni de l'état d'oxydation de la chaîne, seules les orbitales de ces électrons sont modifiées. Le sel d'éméraldine ainsi obtenu est le même que dans le cas du dopage redox. Le dopage protonique de type p offre la possibilité de doper et dé-doper la Pani de manière infinie par un stimulus extérieur tel que le pH.

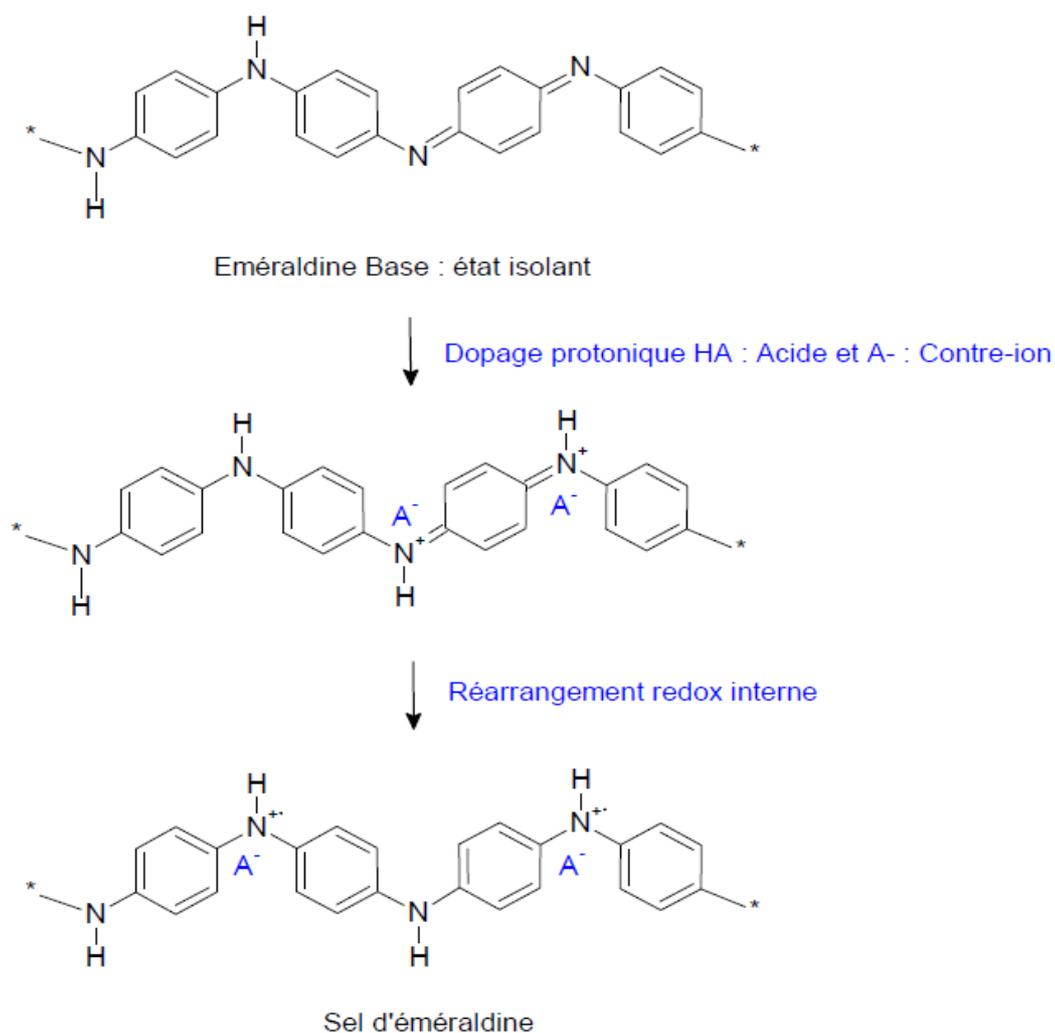


Figure I. 29: Processus de dopage protonique de la polyaniline éméraldine base.

VII. 5. Le mécanisme de la polymérisation de la polyaniline

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs [174,175] sont très proches. La polymérisation se fait par étapes, c'est une polycondensation.

- 1- La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation radical stabilisé par résonance (Figure I. 30).

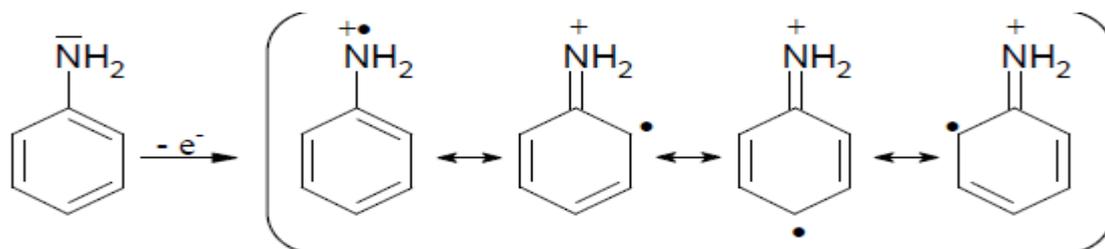


Figure I. 30: Formation du cation radical de l'aniline.

- Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :
- ✓ Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère de l'aniline (Figure I. 31).

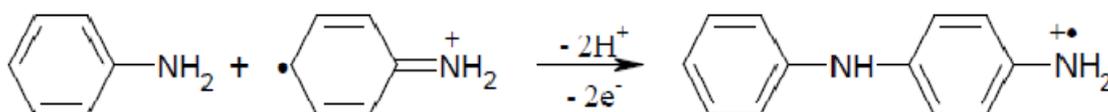


Figure I. 31: Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

- ✓ Soit le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance (Figure I. 32).

Le deuxième mécanisme est plus largement accepté par la communauté scientifique.

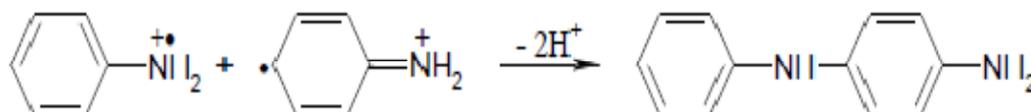


Figure I. 32: Couplage de deux cations-radicaux.

- L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (radical cation) (Figure I. 33), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).

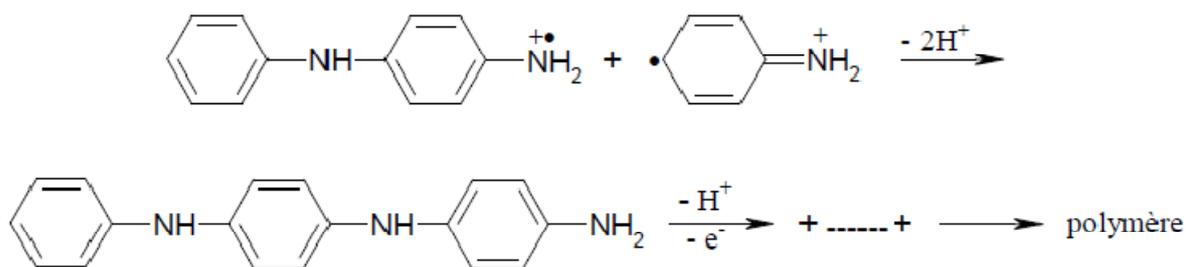


Figure I. 33: Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

D'après la (Figure I. 33): la polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (Leucoéméraldine). Mais en réalité, pendant la propagation, elle s'oxyde et arrive sous la forme de la pernigraniline (forme totalement oxydée) (Figure I. 34).

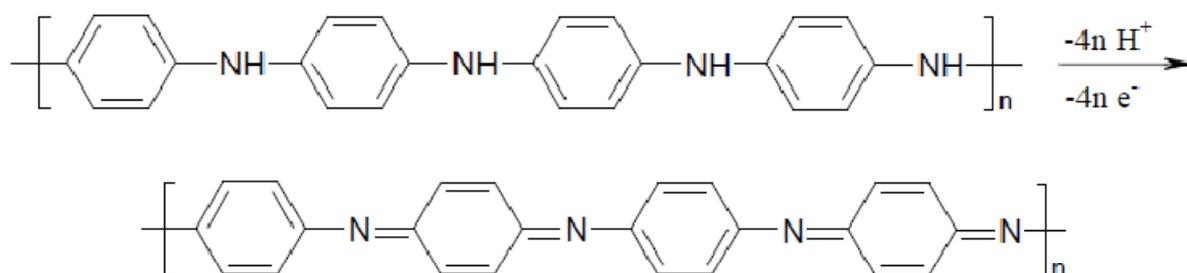


Figure I. 34: Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.

- Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à son état semi-oxydé (Éméraldine) par réaction avec le monomère (Figure I. 35).

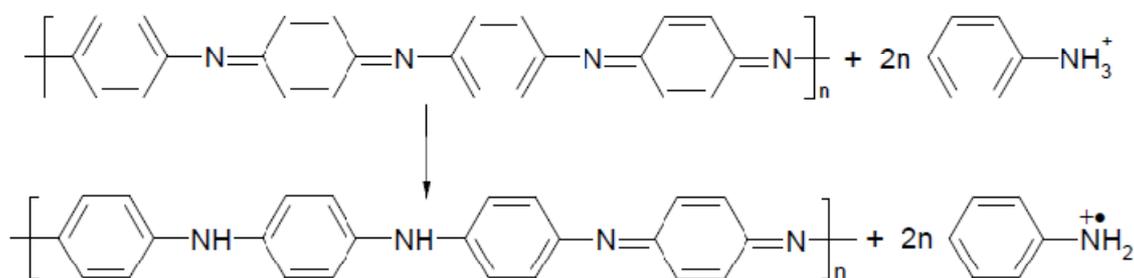


Figure I. 35: Transformation de l'état totalement oxydé ($y = 0$) à l'état semi-oxydé ($y = 0,5$).

Mais, lors de la synthèse, des réactions secondaires peuvent survenir comme des couplages en ortho ou encore la formation de liaisons N=N.

VII. 6. Applications de la polyaniline

Les propriétés remarquables de la PANI permettent d'envisager un large champ d'applications possibles; parmi lesquelles on peut citer:

- Les batteries organiques rechargeables [176].
- Les transistors, spécialement les transistors à effet de champs, très utilisés dans les puces électroniques,
- L'électroluminescence, les diodes émettrices de lumière, capacité d'émettre de la lumière suite à une excitation électrique
- Les capteurs biologiques, chimiques et environnementaux,
- Les membranes de séparation de phase de gaz, les blends avec les polymères isolants [177].
- La polyaniline est employée comme dissipateur de charge dans les câbles haute tension.
- L'utilisation de la polyaniline est plus répandue dans la résistance métallique à la corrosion.

REFERNCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] A. Kelly, Concise Encyclopedia of Composite Materials, New York, (1994).
- [2] W.D. Callister, Materials Science and engineering an introduction, chapter 16, Wiley, (2003).
- [3] C. Sanchez. Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, N. J.Chem. 18: 1007-1047, (1994).
- [4] S. Bourbigot, R. Delobel, S. Duquesne, Comportement au feu des composites. Techniques de l'Ingénieur. AM5: p. 330 - 1-10.
- [5] D. Burgentzle, Nouvelles formulations thermoplastiques ou réactives de revêtements nanocomposite à base de silicates lamellaires, in Matériaux Polymères et Composites. Institut National des Sciences Appliquées: Lyon. p. 310. (2003).
- [6] J.R. dos Santos Junior and al. Synthetic Metals, 162, 705-709 (2012).
- [7] A. Sakhria, F.X. Perrinb, A. Benabouraa, E. Aragonb, S. Lamouric, Progress in Organic Coatings 72, 473– 479 (2011).
- [8] M. Aldissi, Makromol. Chem. Macromol. Symp, 1, 24 (1989).
- [9] B. N. Grgur and al. J.Power Source, 217, 193-198 (2012).
- [10] C. K. Chiang, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G .MacDiarmid. The Journal of Chemical Physics, 69, 5098 (1978).
- [11] H. Shirakawa, Y.X. Zhang, T. Okuda, K. Sakamaki, K. Akagi. Synthetic Metals, 65, 93 (1994).
- [12] H. Lethby. J. Chem. Soc. 15, 161 (1862).
- [13] A. G. Green, A. E. Woodhead. J. Chem. Soc., Trans, 97, 2388 -2403 (1910).
- [14] <http://www.intermediates.basf.com/chemicals/spandex/global-player>, BASF Corporation, USA: Global Player and Local Presence. (2014).
- [15] <http://www.histoirechimie.free.fr>.
- [16] N. Li, L. Liu, F. Yang. Desalination, 338, 10–16 (2014).

- [17] Z. Cui, J. Qi, X. Xu, Lu Liu, Y.Wang. *Journal of Solid State Chemistry*, 205,142–148 (2013).
- [18] D. Geethalakshmi, N. Muthukumarasamy, R. Balasundaraprabhu. *Optik*, 125 1307– 1310 (2014).
- [19] J. Stejskal and al. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1026-1033 (2012).
- [20] K. Elen, M. Murariu, R. Peeters, P. Dubois, J. Mullens, A. Hardy, M. Van Bael *Polymers for Advanced Technologies*, 23 (10) , p. 1422–1428, (2012).
- [21] R. Augustine, H.N. Malik, D.K. Singhal, A. Mukherjee, D. Malakar, N. Kalarikkal, S. Thomas *Journal of Polymer Research*, 21 (3) ,p. 1–17; (2014).
- [22] R. Augustine, E.A. Dominic, I. Reju, B. Kaimal, N. Kalarikkal, S. Thomas *RSC Advances*, 4 (93) , pp. 51528–51536, (2014).
- [23] M. Alexandre, and P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. and Eng.*, 28: 1–63, (2000).
- [24] J. Zhang , and C.A. Wilkie , Preparation and stability properties of polyethylene-clay nanocomposites. *Polym. Deg. Stab*, 80: 163–169, (2003).
- [25] J. Roncail. *Chem. Rev.* 92, 711 (1992).
- [26] K. Yano, A. Usuki, and A. Okada, Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 35(11): p. 2289-2294. (1997).
- [27] S. R. Lee, et al., Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites. *Polymer*, 43(8): p. 2495-2500. (2002).
- [28] A. Dortmans, et al. Nanocomposite materials: from lab-scale experiments to prototypes. 2002. Disponible sur <<http://www.e-polymers.org>> (2006).
- [29] C. k. Lam, et al., Effect of ultrasound sonication in nanoclay clusters of nanoclay/epoxy composites. *Materials Letters*, 59(11): p. 1369-1372. (2005).
- [30] R. E. White, Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource. *The Journal of Applied Ecology*, 36 (1), 186 (1999).

- [31] E. Eslinger , D. Peaver ,Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [32] F. Bergaya , B.K.G. Theng , G. Lagaly , Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier (2006).
- [33] G. U. S. Survey. A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. Available: URL:<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of 01-041/htmldocs/clay.htm> Modification (2010).
- [34] R. A. Vaia, et al., "Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates," Chemistry of Materials, vol. 6, pp. 1017-1022, (1994).
- [35] C. Yong, P. Smith, A. J. Heeger, Synth. Met, 35, 14, 57 (1993).
- [36] X. G. Li, M. R Huang, Y. Yang. Polym. 1, 32, 348 (2000).
- [37] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, Nature, 347, 539–541 (1990).
- [38] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, Solid State Comm., 72, 4, 381–384 (1989).
- [39] G. G. Wallace, et al, Conductive Electroactive Polymers-Intelligent Materials Systems, C. Press Editor, Third Edition, 13–24 (2009).
- [40] M. Gautier. Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse Sci et Tech: Université d'Orléans, (1998).
- [41] J. Bras, S. Guillerez, B. Pépin-Donat, Chem. Mater., 12, 8, 2372–2384 (2000).
- [42] B. Pépin-Donat, A. Viallat, E. Rebourt, J. Bras, Synth. Met., 102, 1–3, 1506–1509 (1999).
- [43] A. J. Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique, E 1 862, 15, (2012).
- [44] D. Shu and al. Journal of Alloys and Compounds, 532, 1–9 (2012).
- [45] M. Leclerc, R. E. Prud'homme, Macromolecules, 20, 2153 (1987).

- [46] R.S. Sinha , and M. Okamoto , Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing., *Prog. Poly. Sci*, 28: 1539–1641, (2003).
- [47] K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, *Deutsche Patent schrift*, 973626, (1960).
- [48] G. Natta, K. Ziegler, *US Patent*, 2691647, (1963).
- [49] T.D. Fornes , D.R. Paul , Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, 44: 4993–5013, (2003).
- [50] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, 67, 19–20, 541–547 (1955).
- [51] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J Am. Chem. Soc.*, 77, 6, 1708–1710 (1955).
- [52] G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed*, 42, 41, 5000–5008 (2003).
- [53] W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, *J Am. Chem. Soc.*, 82, 9, 2337–2340 (1960).
- [54] G. Dall'asta, G. Motroni, *Eur. Polym. J*, 7, 6, 707–716 (1971)
- [55] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.*, 100, 4, 1565–1604 (2000).
- [56] A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 17, 3012–3043 (2000).
- [57] Inventaire détaillé des techniques de curage, transport, traitement et usages des sédiments, *Projet d'étude européen LIFE français, néerlandais et belges*.
- [58] Mignot C. Tassement et rhéologie des vases, 1.re partie, *Revue Internationale La Houille Blanche*, n.1. (1989).
- [59] B. Remini, *Envasement des retenues de barrages en Algérie: importance, mécanismes et moyen de lutte par la technique du soutirage*. Thèse de doctorat d'état, *Ecole Nationale Polytechnique d'Alger*, mars, 348 pages (1997).
- [60] S. Kenai, B. Remini, *Utilisation de la vase des barrages pour la fabrication des matériaux de construction*. *Journal d'animation scientifique du Génie Rural*, Université de BLIDA, Mars (1999).
- [61] B. Remini, *Valorisation de la vase des barrages : quelques exemples algériens*. *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 05, pp.75-89. (2006).

- [62] N. Belas, N. Besseghier, A. mebrouki, N. bouhamou, Vers une protection de l'environnement en valorisant la vase draguée du barrage comme composant du béton. EDP Sciences Journals, Matériaux et Techniques, Volume 97, 231-240, (2009).
- [63] O. Nasreddine, Influence des sédiments sur la stabilité d'un barrage Chorfa II, Mémoire de Magister. Université de Mascara, (2009).
- [64] A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, J.M. Lopez-Cuesta et E. Leroy, Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA). Materials Letters, 59(1): p. 36-39. (2005).
- [65] A. Laachachi, D. Ruch, F. Addiego, M. Ferriol, M. Cochez et J.M. Lopez-Cuesta, Effect of ZnO and organo-modified montmorillonite on thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, 94(4): p. 670-678. (2009).
- [66] A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, J.M. Lopez-Cuesta et D. Ruch, A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al₂O₃) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate). Polymer Degradation and Stability, 94(9): p. 1373-1378. (2009).
- [67] A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, E. Leroy, J.M. Lopez-Cuesta et N. Oget, Influence of Sb₂O₃ particles as filler on the thermal stability and flammability properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA). Polymer Degradation and Stability, 85(1): p. 641-646. (2004).
- [68] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York, 19. (1960).
- [69] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films.
- [70] N. Ho kim, H. Woo kim, Materials Letters, 58;983. (2004).
- [71] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, Euro. Polym. J. 38 ;1349 (2002).
- [72] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris (1962).
- [73] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61,15019. (2000).
- [74] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc, 49 , 765. (1927).

- [75] V. M. Goldshmidt, *Chem. Ber*, 60 ,1263. (1927).
- [76] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr*, A32 ,751. (1974).
- [77] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.* 80 (2002).
- [78] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phy* L71386 ,26. (2001).
- [79] T.L.Chu, S.S.Chu. *Solid-State Electronics*, 38 ,533. (1995).
- [80] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press; (1975).
- [81] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet. *Thin Solid Films*, 348 ,165. (1999).
- [82] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol*, 35 ,1193. (2000).
- [83] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. PhRes*, B169 ,59. (2000).
- [84] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara. *J. Cryst. Growth* 201-202 627, (1999).
- [85] G. C. Bond. "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford).
- [86] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K.Sohail; *Ind. Eng. Chem. Res*, 34 ,2981. (1995).
- [87] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech*, 70, 2230. (1997).
- [88] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J.Am. Chem.*, 57, 2850. (1953).
- [89] M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W. Evans. *J.Am.Chem.Soc*, 76 ; 820. (1954).
- [90] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, *J. Elctrochem.Soc*, 142 ,428. (1995).
- [91] Z.Y. Fan, D.W. Wang, P.C. Chang, et al. *Appl. Phys. Lett*, 85 , pp. 5923–5925, (2004).

- [92] D. Rothenstein, B. Claasen, B. Omiecienski, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 134 ,pp. 12547–12556, (2012).
- [93] C.H. Chia, W.C. Tsai, W.C. Chou *J. Lumin.*, 148 , pp. 111–115, (2014).
- [94] J.B. Baxter, A.M. Walker, K.V. Ommering, et al. *Nanotechnology*, 17 , pp. S304–S312, (2006).
- [95] T.J. Kuo, C.N. Lin, C.L. Kuo, et al. *Chem. Mater.*, 19 , pp. 5143–5147 , (2007).
- [96] J. C. Dubois et P. Michel, 'Polymères Conducteurs', *Techniques de l'ingénieur*, EI 860 (1993).
- [97] S. Etienne et L. David, 'introduction à la physique des polymères', Dunod, Paris (2002).
- [98] H. Korsch, N. Heymens, C. j. Plumer et P. Decroly, 'Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques', Press Polytechniques et Universitaires Romandes, Lansomme (2001).
- [99] O. Stéphan, J. C. Vial Tomisse et S. Panzo, 'Physico-chimie des polymères semi conducteurs: application à l'élaboration de dispositifs organiques électroluminescents', Vie Scientifique, Grenoble, ([http:// www.yujf-grenoble.fr](http://www.yujf-grenoble.fr)). (2005).
- [100] Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda. *J. Polym. Sci.*, 13, 1943 (1975).
- [101] J. H. Edwards, E.A. Zakhaova, V.M. Pichugina, T.P. Tolmacheva, *Anal. Chem.*, 56, 1000 (1996).
- [102] M. El Rhazi, Thèse de Doctorat Université Paris VI, (1992). 27 2385 (1989).
- [103] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem.Soc.Rev.*, 29 .283 (2000).
- [104] J.-C. Chiang et A.G. MacDiarmid, 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Metals* 13 .p.193-205. (1986).
- [105] M. Jayakannan, P. Anilkumar et A. Sanju, Synthesis and characterization of new azobenzenesulfonic acids doped conducting polyaniline. *European Polymer Journal* 42 .p.2623-2631. (2006).
- [106] J. Laska, Protonation/plasticization competitions in polyaniline doped with bis(2- ethylhexyl) hydrogen phosphate, *Synthetic Metals* 129 ; p.229-233; (2002).

- [107] K. Tzou et R.V. Gregory, A method to prepare soluble polyaniline salt solutions in situ doping of PANI base with organic dopants in polar solvents. *Synthetic Metals* 53 ,p.365-377, (1993).
- [108] M. Tabellout, K. Fatyeyeva, P.Y. Baillif, J.F. Bardeau et A.A. Pud, The influence of the polymer matrix on the dielectric and electrical properties of conductive polymer composites based on polyaniline. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 .p.2835-2841. (2005).
- [109] S. Fauveaux, Elaboration de composites conducteurs à base de polyaniline: Réalisation et caractérisation de blindage électromagnétique large bande, Thèse, Electronique : Université de Bordeaux I (2003).
- [110] M. Sniechowski, Structure and dynamics of conducting polyaniline based compounds, Thèse, Chimie : Université Joseph fourier (2005).
- [111] N. Gospodinova, P. Mokreva, T. Tsanov et L. Terlemezyan, A new route to polyaniline composites, *Polymer* 38 , p.743-746. (1997).
- [112] S. Kutanis, M. Karakisla, U. Akbulut et M. Sacak, The conductive polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite fabrics, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38 ; p.609-614. (2007).
- [113] S. Neves et C.P. Fonseca, Mixed solid device based on conducting polymer composite and polymer electrolyte. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 15 p.395- 399. (2004).
- [114] C. Barthet, M. Guglielmi et P. Baudry, A polyaniline + polyethylene oxide mixture as a composite polymer positive electrode in solid-state secondary batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 431 .p.145-152. (1997).
- [115] A. Pron, P. Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to Organic metals and superconductors, *Progress in polymer science*, 27. pp135-190 (2002).
- [116] A. J. Heeger, Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *Synthetic Metals*, Volume 125, Issue 1pp 4-23 (2001).
- [117] A. J. Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, *Techniques de l'ingénieur, traité d'électronique*, E1 862-1, pp1-20 (2002).
- [118] Neil C. Greenham, Xiaogang Peng, A. Paul Alivisatos, Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by

photoluminescence quenching and photoconductivity *Phys. Rev. B*, 54 (24), 17628-17637 ; (1996).

[119] C. Querner, P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron Chelating Ligands for Nanocrystals' Surface Functionalization *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (37), 11574-11582 (2004).

[120] G. Wang, T. Hirasa, D. Moses, A.J. Heeger, Fabrication of regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors by dip-coating, *Synth. Met.*, 146, 127, (2004).

[121] J.M. Verilhac, G. LeBlevenec, D. Djurado, F. Rieutord, M. Chouiki, J.P. Travers, A. Pron, Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene), *Synth. Met.*, 156, 815, (2006).

[122] T.G. Bäcklund, H. G.O. Sandberg, R. Osterbacka, H. Stubb, T. Mäkelä, S. Jussila, Towards all-polymer field-effect transistors with solution processable materials, *Synth. Met.*, 148, 87, (2005).

[123] S. Pienimaa, R. Ronkka, Towards Printed Products, Printed Electronics Europe 2005, Cambridge, UK, April 19-20, (2005).

[124] T. Remonen, Organic Electronics: From Basic Research to Production, Printed Electronics, September 14-15, (2004).

[125] G.B. Blanchet, Y.L. Loo, J.A. Rogers, F. Gao, C.R. Fincher, Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 463, (2003).

[126] R. Schroeder, L. A. Majewski, M. Grell, J. Maunoury, J. Gautrot, P. Hodge, M. Turner, Electrode specific electropolymerization of ethylenedioxythiophene: Injection enhancement in organic transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 113501, (2005).

[127] S. R. Forrest, The path to ubiquitous and low-cost organic, electronic appliances on plastic, *Nature*, 428, 911 (2004).

[128] M. Angelopoulos, Conducting polymers in microelectronics, *IBM J. Res. & Dev.*, 45, 57, (2001).

[129] E. Reichmanis, H. Katz, C. Kloc, A. Maliakal, Plastic electronics devices: From materials design to device applications, *Bell Labs Tech. J.*, 10, 87, (2005).

[130] N. S. Sariciftci, Plastic photovoltaic devices, *Materials Today*, 7, 36, (2004).

- [131] R. Demadrille, M. Firon, J. Leroy, P. Rannou, A. Pron, Plastic Solar Cells Based on Fluorenone-Containing Oligomers and Regioregular Alternate Copolymers, *Adv. Funct. Mat*, 15, 1547, (2005).
- [132] C. Reese, M. Roberts, M.-M. Ling, Z. Bao, Organic thin film transistors, *Materials Today*, 7, 20, (2004).
- [133] H. Sirringhaus, Device Physics of Solution Processed Organic Field-Effect Transistors, *Adv. Mater*, 17, 2411, (2005).
- [134] P. Destruel, P. Jolinat, Diodes électroluminescentes organiques (OLED), *Techniques de l'ingénieur*, IN25, (2005).
- [135] J. Cornil, D. Beljonne, R. Lazzaroni, Écrans d'affichage enroulables, *Techniques de l'ingénieur*, IN22, (2005).
- [136] M. D. Mc Gehee, A. J. Heeger, Semiconducting (Conjugated) Polymers as Materials for Solid-State Lasers, *Adv. Mater*, 12, 1655, (2000).
- [137] I.D.W. Samuel, G.A. Turnbull, Polymer Lasers: Recent advances, *Materials Today*, 7, 28, (2004).
- [138] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 5374, (2001).
- [139] S. E. Burns, P. Cain, J. Mills, J. Wang, H. Sirringhaus, Inkjet Printing of Functional Materials -Inkjet Printing of Polymer: Thin-Film Transistor Circuits, *MRS Bull.*, 28, (2003).
- [140] L. Akcelrud, Electroluminescent polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 875, (2003).
- [141] Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, Solid electrolytic capacitor with highly stable conducting polymer as a counter electrode, *Synth. Met.*, 102, 973, (1999).
- [142] En Europe deux comangnies développent et commercialisent des produits à base de PANI: PANIPLAST (www.paniplast.com) et PANIPOL (www.panipol.com).
- [143] M. Gerard, A. Chaubey, B.D. Malhotra, Application of conducting polymers to biosensors, *Biosensors & Bioelectronics*, 17, 345, (2002).

- [144] D. Beljonne, J. Cornil, Senseurs chimiques et biologiques basés sur des polymères conjugués, *Techniques de l'ingénieur*, RE69, 9, (2006).
- [145] A.A. Argun, P.H. Aubert, B.C. Thompson, I. Schwendeman, C.L. Gaupp, J. Hwang, N.J. Pinto, D.B. Tanner, A.G. MacDiarmid, J.R. Reynolds, Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices, *Chem. Mater.*, 16, 4401, (2004).
- [146] C.M. Lampert, Chromogenic smart materials, *Materials Today*, 7(3), 28, (2004).
- [147] E.M. Genies, P. Hany, C. Santier, A rechargeable battery of the type polyaniline/propylene carbonate-LiClO₄/Li-Al. *J. Appl. Electrochem.*, 18, 751, (1988).
- [148] F. Cheng, T. Wei, L. Chunsheng, C. Jun, L. Huakun, S. Panwen, D. Shixue, Conducting Poly(aniline) Nanotubes and Nanofibers: Controlled Synthesis and Application in Lithium/Poly(aniline) Rechargeable Batteries, *Chem. Eur. J.*, 12, 3082, (2006).
- [149] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices, *Nature*, 408, 541, (2000).
- [150] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, et al, *Synthetic Metals* 46, 227 (1992).
- [151] G. G. Wallace, M. Spinks Geoffrey, A. P. Kane-Maguire Leon, Peter, R. Teasdale, *Conductive Electroactive Polymers (Intelligent Polymer Systems)*, Third ed. CRC Press, Boca Raton, 143 (2009).
- [152] M. Oyharçabal, T., Olinga, M. P, Foulc, S. Lacomme, E. Gontier, V. Vigneras, *Composites Science and Technology* , 74, 107–112 (2013).
- [153] P. N. Adams, D. C. Apperley, and A. P. Monkman, *Polymer*, 34, 2, 328–332 (1993).
- [154] A.A. Syed, M.K. Dinesan, Review: Polyaniline-A novel polymeric material. *Talanta*, 38(8): p. 815-837; (1991).
- [155] J. Stejskal, et al, The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline. *Synthetic Metals*, 96(1):p. 55-61; (1998).
- [156] P.M. Beadle et al, Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures. *Synthetic Metals*, 95(1): p. 29-45; (1998).

- [157] P.N. Adams, D.C. Apperley, A.P. Monkman, A comparison of the molecular weights of polyaniline samples obtained from gel permeation chromatography and solid state ^{15}N n.m.r. spectroscopy. *Polymer*, 34(2): p. 328-332; (1993).
- [158] A.M. Kenwright, et al, Solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of polyaniline. *Polymer*, 33(20): p. 4292-4298; (1992).
- [159] L. Alcacer, *Conducting Polymers, Special Applications*: D. Reidel Publishing Company. p105; (1987).
- [160] P.N. Adams, et al, Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline. *Polymer*, 37(15): p. 3411-3417 ;(1996).
- [161] P.N. Adams, A.P. Monkman, Characterization of high molecular weight polyaniline synthesized at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ using a 0.25:1 mole ratio of persulfate oxidant to aniline. *Synthetic Metals*, 87(2): p. 165-169; (1997).
- [162] Y. Cao, et al, Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. *Polymer*, 30(12): p. 2305-2311; (1989).
- [163] G.M. Morales, M.C Miras, and C. Barbero, Anion effects on aniline polymerisation. *Synthetic Metals, International Conference on Science and Technology of Synthetic*, 101(1-3): p. 686; (1999).
- [164] Y. Gengo, et al, Polymerization of aniline in an aqueous system containing organic solvents. *Synthetic Metals*, 96(1): p. 1-6 (1998).
- [165] Z. Huang, et al, Selective Deposition of Conducting Polymers on Hydroxyl-Terminated Surfaces with Printed Monolayers of Alkylsiloxanes as Templates. *Langmuir*, 13(24): p. 6480-6484; (1997).
- [166] F. Guan, et al. Fabrication of patterned polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry. *Applied Surface Science*, 230(1-4): p. 131-137; (2004).
- [167] L.J. Duic, Z. Mandic, and F.J Kovacicek, The effect of supporting electrolyte on the electrochemical synthesis, morphology, and conductivity of polyaniline. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 32(1): p. 105-111; (1994).
- [168] M. Lapkowski, R., Fryczkowski, Electrochemical synthesis of soluble polyaniline in non aqueous solutions. *Polish Journal of Chemistry*. 68(8): p. 1597-1602 ; (1994).
- [169] I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron. J. Abramowicz, C. Jeandey, J.L. Oddou et J.W.

Sobczak, Lewis acid doped polyaniline: Preparation and spectroscopic characterization, *Chemistry of Materials* 11; p.552-556. (1999).

[170] F. Genoud, I. Kulszewicz-Bajer, B. Dufour, P. Rannou et A. Pron, Lewis acid doping of poly(aniline)-processing, spectroscopic and structural consequences, *Synthetic Metals* 119. p. 415-416. (2001).

[171] K. Bienkowski, I. Kulszewicz-Bajer, F. Genoud, J.L. Oddou et A. Pron, Conjugated polymers doped with Lewis acids, *Synthetic Metals* 135-136 .p.159-160. (2003).

[172] J.C. Chiang et A.G. MacDiarmid, 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, *Synthetic Metals* 13 .p.193-205. (1986).

[173] E.M. Genies, M. Lapkowski et C. Tsintavis, La polyaniline : Préparation, Propriétés et Applications, *New Journal of Chemistry* 12 .p.181-196. (1988).

[174] G. Zotti, S. Cattarin, and N. Comisso, Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline : The role of anions in the polymerization mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 239(1-2): p. 387-396; (1988).

[175] M. Breitenbach, K.-H. Heckner, Elektrochemische untersuchungen der bildung und eigenschaften von polyanilinfilmern auf platin- und kohleelektroden. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 43(2): p. 267-286; (1973).

[176] W. C. Chen, T. C. Wen, C. C. Hu et A. Gopalan, Identification of inductive behavior for polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, vol. 47, p.1305-1315, (2002).

[177] S. S. Hardaker et V. R. Gregory, Polyaniline, in: *Polymer Data Handbook*, University Press, Oxford, (1999).

CHAPITRE II

MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Introduction

Dans ce chapitre nous exposerons les techniques expérimentales qui ont permis de soutenir notre démarche.

Dans un premier temps, seront présentés les matériaux utilisés: les matrices, les charges et la méthodologie employée dans ce travail.

En suite, une description générale des différentes techniques d'analyse utilisées dans la caractérisation des produits tel que: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra rouge (FT-IR), la voltamétrie cyclique (VC), la spectroscopie ultra violet (UV), et la spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX), l'analyse thermo gravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

I. 1. Matériaux

I. 1. 1. Les matrices

1) Aniline: Connue également comme phénylamine ou aminobenzène, est un composé organique aromatique qui se trouve sous forme d'une substance huileuse incolore liquide à la température ambiante.

- Formule chimique : $C_6H_5NH_2$
- Masse molaire : $93,1265 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- T^0 ébullition : $184 \text{ }^\circ\text{C}$
- T^0 fusion : $-6 \text{ }^\circ\text{C}$

2) N-éthylaniline : Connue également sous les noms N-éthylaminobenzène ou N-éthyl-phénylamine; est un composé organique aromatique dérivé de l'aniline qui se trouve sous forme d'une substance huileuse.

- Formule chimique : $C_8H_{11}N$
- Masse molaire : $121,182 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- T^0 ébullition : $-63 \text{ }^\circ\text{C}$
- T^0 fusion : $205 \text{ }^\circ\text{C}$

I. 1. 2. Les charges

- 1) L'argile utilisée est une Montmorillonite naturelle appelée par Mmt de couleur blanche prélevées du gisement de hammam bouhrara (Maghnia) qui est situé au Nord-ouest de l'Algérie.
- 2) La vase d'argile de couleur jaunâtre est prélevée de gisement de sig (Mascara).
- 3) L'oxyde de zinc (ZnO).

I. 1. 3. L'oxydant

➤ Persulfate d'ammonium

- Formule chimique : $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
- Masse molaire : $228,202 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

I. 1. 4. Les produits utilisés pour la modification de l'argile

- 1) **Le sulfate de cuivre:** Utilisé pour la mise en forme cuivreuse de l'argile par l'échange cationique.
 - Formule chimique : CuSO_4
 - Masse molaire: $159,609 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 2) **Chlorure de sodium:** Utilisé pour la mise en forme sodique de l'argile par l'échange cationique.
 - Formule chimique : NaCl
 - Masse molaire : $58,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

I. 1. 5. Les solvants

Afin d'étudier la solubilité des produits synthétisés ; une série des tests de solubilité a été faites en utilisant divers solvants tel que : le diméthylformamide: ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$), l'éthanol: ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), l'éthylène glycol: ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), le dichloromethane: (CH_2Cl_2), le dichloroethane: ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), le diméthylsulfoxyde: ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$), le diéthyléthère: ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$), le méthanol (CH_2OH) et le dioxane: ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$).

- L'eau distillé utilisé pour la préparation des solutions est obtenue d'une Gesellschaft für Labortechnik mbH (D-309 38 Burgwedel).

II. Protocole expérimental

II. 1. Modification de l'argile

La montmorillonite (Mmt) a été purifiée et ensuite elle a été modifiée pour la rendre compatibles avec les polymères. Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères (mis à part les polymères hydrosolubles).

L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité de l'argile par échange d'anions dans l'espace entre les deux couches: en insérant un anion de cuivre ou de sodium de taille plus importante, la distance entre les deux couches augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile.

II. 1. 1. Purification de l'argile

A l'état naturel, l'argile contient un certain nombre d'impuretés, tel que la silice, présente sous différentes formes (quartz, cristobalite...), des oxydes et des hydroxydes de fer, des matières organiques, des carbonates .etc., qui sont facilement identifiables à partir de leur composition chimique par l'analyse chimique ou par leur type de cristallisation à l'aide des rayons X.

Pour une meilleure fiabilité des résultats et pour éviter des interactions secondaires il est important de la purifier avant de l'utiliser.

Afin de la purifier 20 gr d'argile sont immergés dans 1 litre d'eau distillée et maintenus sous agitation magnétique à 250 tr/min, à température ambiante pendant 24 heures.

Après décantation de la suspension, la partie surnageante est filtrée puis séchée à l'air libre. Le produit obtenu est broyé au mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine.

II. 1. 2. 1. Préparation de la montmorillonite sodique

Le cation inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a une influence sur la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations les

plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables.

Plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $\text{Ca}^{+2} < \text{Mg}^{+2} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ [1]

Par un processus d'échange cationique, on substitue des ions sodium aux ions initialement présents dans les galeries.

Les ions sodium sont souvent choisis comme ions compensateurs car ils sont plus facilement hydratés et favorisent le gonflement et la dispersion de la montmorillonite dans l'eau.

10 g de montmorillonite purifiée sont dispersés dans 100 ml d'une solution de NaCl (0.5 N), mis sous agitation magnétique et portés à température de 25°C durant 24 heures. Le mélange est filtré et lavé à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à disparition des chlorures, testés par l'AgNO₃ [2,3], elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur.

II. 1. 2. 2. Préparation de montmorillonite cuivreuse

Par un processus d'échange cationique, on substitue des ions de cuivre aux ions initialement présents dans les galeries. Les ions de cuivre sont souvent choisis comme ions compensateurs car ils sont plus facilement hydratés et favorisent le gonflement et la dispersion de l'argile dans l'eau.

La montmorillonite sodique récupérée est échangée au cuivre par l'introduction de 10 g de M-Na dans un ballon de 100 ml d'une solution sulfate de cuivre (CuSO₄) 1M le tout est maintenu durant 24 heures sous agitation à une température de 25°C. Ensuite il est rincé par l'eau distillée afin d'éliminer les ions SO₄⁻. L'argile cuivreuse recueillie est séchée à 105 °C à l'étuve et broyée sous forme d'une poudre fine puis stockée.

II. 2. Traitement de la vase d'argile

L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires préliminaires suivantes :

- 1) Concassage des roches de la vase en morceaux par un mortier.
- 2) Séchage dans l'étuve pendant 6 h à la température: $T = 80^{\circ}\text{C}$.
- 3) Broyage des morceaux de la vase dans un broyeur.
- 4) Tamisage de la poudre de la vase (Tamis de $65\mu\text{m}$).

II. 3. La synthèse des nanocomposites

Dans un ballon de 100 ml on a synthétisé la polyaniline, le poly N-ethylaniline et les Poly (Aniline-co-N-ethylaniline) dans une concentration de 0,022 M dopés par 0,5g de charge :(M-Na, M-Cu, la vase d'argile ou l'oxyde de zinc) et d'une solution oxydante de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: (0,022M) dont le rapport molaire égale à 1:1. Le tout est soumis sous agitation pendant 24 h à une température de 25°C .

Les précipités obtenus sont par la suite filtrés et rincés avec l'eau distillée afin d'éliminer les traces des oligomères et d'oxydant puis séchés à l'abri de l'air.

- Les fractions molaires des monomères sont: (50-50), (80-20), (20-80), (60-40), (40-60).

II. 4. Test de solubilité

La solubilité est évaluée en utilisant la méthode suivante : 5 mg du produit est ajoutée à 0.5 g ml du solvant. Le mélange est porté pendant 24 h à température ambiante, la solubilité est évaluée d'une façon semi-quantitative.

III. Techniques d'analyse et de caractérisation utilisée

Nous présenterons dans cette partie, les diverses techniques d'investigation que nous avons utilisées pour la caractérisation des produits élaborés.

III. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de la diffraction des rayons X permet de déterminer principalement la taille des cristallites internes exercées sur les poudres.

➤ Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly cristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques cristallins (figure. II.1).

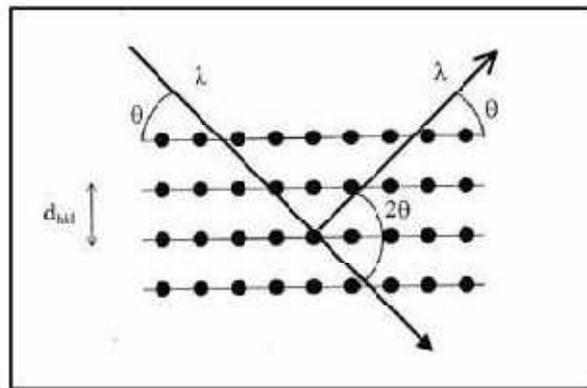


Figure II.1 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

La condition de diffraction des rayons X est donnée par la loi de Bragg :

$$2 d_{(hkl)} \sin\theta = n \lambda$$

Où n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

θ : Angle de diffraction ($^{\circ}$)

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h,k,l (\AA)

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ forme avec le faisceau incident. Le dépouillement du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, les contraintes et la texture [4].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, ce qui permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon.

Les positions angulaires et les intensités des raies de diffraction X de la plupart des matériaux connus ont été étudiés et répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de définir la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cadre de notre étude, le diffractomètre utilisé est de marque (Philips, modèle PW 1830, utilisant le rayonnement K α 1 du cuivre ($\lambda = 1,45 \text{ \AA}$), l'analyse se fait en plusieurs heures pour couvrir une gamme angulaire allant de 0 à 100° (2θ). L'analyse a été réalisée au laboratoire de chimie des matériaux (LCM) à Oran.

III. 2. La spectrophotométrie infra rouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) consiste à obtenir le spectre d'absorbance d'un échantillon en comparant, à plusieurs longueurs d'onde l'intensité du rayonnement infrarouge initial (I_0) à l'intensité du rayonnement non absorbé (I) à la sortie de l'échantillon.

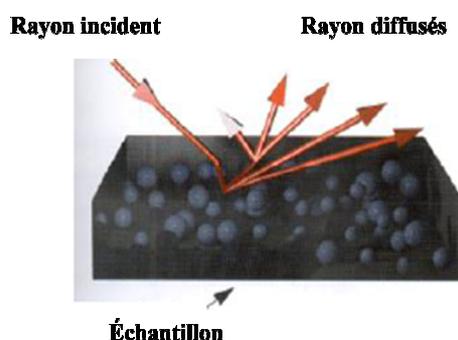


Figure II. 2 : Réflexion diffuse d'un rayonnement infrarouge incident sur la surface de l'échantillon.

Cette technique permet de détecter les types de liaisons chimiques présentes dans un échantillon sous forme de poudre. La composition chimique de l'échantillon peut en effet être évaluée par l'intermédiaire de vibrations associées à des fonctions chimiques précises qui apparaissent sur le spectre FT-IR. Ainsi la spectroscopie infrarouge apparaît comme une technique bien adaptée à l'étude des silices nanostructurées.

Nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformateur de Fourier de type cristal diamant réflexion dans une gamme de 4000 à 400 cm^{-1} au laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire et des Matériaux de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara.

III. 3. La voltammétrie cyclique (VC)

La voltammétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique. Ce type est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures chimiques à l'interface de l'électrode [5, 6].

Elle consiste en un balayage de la tension appliquée à une électrochimique, associée à l'enregistrement des changements de courant par des réactions d'oxydation et de réduction. On obtient un voltammogramme cyclique caractéristique des propriétés d'oxydoréduction du matériau étudié.

Dans notre cas les voltammogrammes cycliques sont obtenus en utilisant une solution une solution d' HClO_4 (1M) comme électrolyte. Les potentiels dans ce travail sont référés à une électrode d'hydrogène (RHE) immergée dans la même solution, et une électrode de travail en carbon glass, une électrode de mesure en platine. Pour toutes les mesures électrochimiques qui concernent les nanocomposites, la matrice polymère est séparée du renfort en utilisant le NMP puis filtrée, ensuite ces films sont obtenus en mettant des gouttes de ces solutions sur l'électrode de travail (Pt), puis le solvant sera éliminé par une lampe d'infrarouge.

L'analyse a été réalisée à l'institut des matériaux à l'université d'Alicante.

III. 4. La spectroscopie ultra violet (UV-VISIBLE)

La spectroscopie UV-vis fait intervenir dans sa gamme les transitions entre les états d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont pas séparés que par de faibles variations énergétiques, un tel groupe de molécules subit la même transition électronique il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel et rotationnel entraînant des absorptions énergétiques diverses produisant une raie spectrale. L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption.

La Figure II. 3 présente le principe de fonctionnement de ce type de spectromètre.

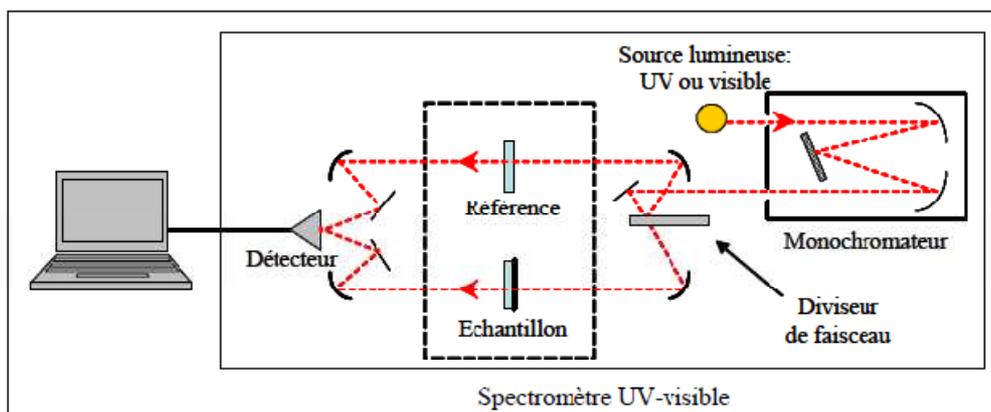


Figure II. 3 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible à double faisceau.

➤ Principe

Dans ce spectromètre, deux lampes, une lampe au deutérium pour l'UV (200-340 nm) et une lampe au tungstène pour le visible (340-900 nm), sont utilisées pour balayer la gamme spectrale de l'UV au visible. Le rôle du monochromateur est d'extraire du rayonnement polychromatique émis par la source un rayonnement monochromatique dont la longueur d'onde est modulée par rotation du réseau de diffraction. Le faisceau à la sortie du monochromateur est alors divisé en deux faisceaux de même intensité, l'un traversant la référence (I_0) et l'autre l'échantillon (I). Le détecteur (un photomultiplicateur) convertit le signal optique en signal électrique

qui est ensuite traité par ordinateur (logiciel Cary Software). Les spectres UV-visible obtenus présentent l'absorbance ($\log I_0/I$) en fonction de la longueur d'onde (200-900 nm). [7]

Les analyses ont été effectuées sur un spectrophotomètre de type (SPECORD 200 PLUS) au laboratoire de Chimie Physique des Macromoléculaires et Interfaces Biologiques (LCPMIB) de l'université de Mustapha Stambouli de Mascara.

III. 5. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX)

La spectroscopie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière. Elle permet la détermination de la composition élémentaire de l'échantillon de manière qualitative et quantitative, c'est-à-dire de déterminer la nature et la quantité des atomes qui sont présents dans l'échantillon.

Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les électrons des couches profondes des atomes. Ces interactions conduisent à la réorganisation interne des électrons, responsable de l'émission d'un rayonnement caractéristique, qui va permettre d'identifier les atomes étudiés (aspect qualitatif). La mesure de l'intensité des raies caractéristiques va quant à elle permettre de déterminer la composition centésimale de l'échantillon analysé (aspect quantitatif).

L'analyse chimique des produits a été effectuée à l'aide d'un appareil de marque PHILIPS, modèle PW1480, avec un logiciel UNIQUANT II, à l'université d'Oran.

III. 6. Analyse thermo gravimétrique (ATG)

L'ATG consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température sous atmosphère contrôlée. Cette méthode a l'avantage d'être simple, rapide et surtout reproductible. De plus l'analyse ne nécessite qu'une dizaine de milligramme.

Par conséquent l'ATG mesure les changements de poids (gain ou perte) des matériaux. Elle est utilisée pour caractériser aussi bien produits minéraux que les produits organiques tels que les polymères et fournir des informations importantes qui

peuvent être exploitées par la sélection des matériaux, la prédiction des performances des produits finaux et l'amélioration de leurs qualités [8].

➤ **Principe**

Au cours de la manipulation, il ya plusieurs réactions qui se produisent à différents températures lors de la décomposition des matériaux.

Pour mieux comprendre, en régime dynamique, l'évolution de la structure en fonction du temps et de la température, certaines grandeurs doivent être définies.

La perte de masse au temps t est donné par: le degré d'avancement α .

$$\alpha = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_f)$$

Avec: m_0 : La masse initiale

m_t : La masse à un instant t

m_f : La masse finale

Le pourcentage de la perte de masse $m \% = (m_t / m_0) 100$

Des courbes thermo gravimétriques caractéristiques sont données pour les matériaux spécifiques et le produit chimique compose en raison de la spécificité des réactions physico-chimiques se produisant au-dessus des températures ambiantes et des taux de chauffage spécifiques.

Le solide à analyser est placé dans le creuset échantillon alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Le four commence à chauffer, l'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1500 °C suivant une rampe de 10 °C par minute. Cette technique permet de détecter les évènements thermiques avec une précision comprise entre 5 et 10 °C.

III. 7. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques ou chimiques lors d'un cycle thermique. Ces analyses sont relatives. Les valeurs obtenues sont issues de l'évolution des paramètres de l'échantillon comparativement à celle d'une référence étalon inerte.

La méthode ATD est une technique dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée comme une fonction de la température.

La substance et le matériau de référence sont soumis à un même programme de température contrôlée. Comme résultat, on reçoit une information énergétique sur l'échantillon qui renseigne sur les réactions de l'échantillon avec le milieu environnant mais aussi sur ses transformations structurales internes.

➤ Principe

Le principe de la méthode ATD consiste à chauffer dans une enceinte de température programmée un échantillon actif et un échantillon témoin, en général inerte, disposés symétriquement.

Un dispositif à thermocouples mesure la différence de température entre les deux échantillons. En l'absence de réaction ou de transformation, l'écart de température est faible et régulier: c'est la ligne de base. Lorsqu'une transformation de l'échantillon actif intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte avec celle du témoin. La température différentielle ΔT est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps t .

Les mesures d'analyse thermique différentielles et gravimétriques ont été faites à l'aide d'un appareil de type SETARAM TG-DTA 92-16. Au laboratoire de Géosciences Environnement Toulouse à l'université de Paul Sabatier, Toulouse, France.

III. 8. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image réfléchie (agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus) de l'échantillon, mettant en évidence des détails " l'effet profondeur" impossibles à déceler autrement et de dimensions excessivement réduites.

Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons monocinétiques balaye la surface de l'échantillon à analyser et l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des particules et des rayonnements

qui permettent d'obtenir différentes informations sur l'échantillon telles que la topographie et la composition chimique. Dans un MEB, on s'intéresse principalement aux électrons secondaires, aux électrons rétrodiffusés et aux rayons X (Fig. II. 3) [9].

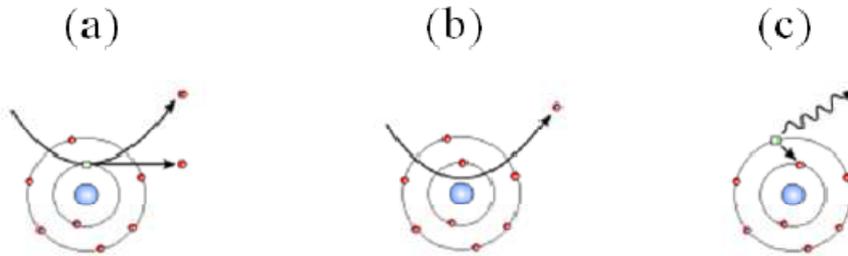


Figure II. 3 : Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires (a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c) [10, 11].

- Lors d'un choc entre un électron primaire du faisceau et un atome de l'échantillon, l'électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome (choc inélastique), provoquant une ionisation par éjection de ce dernier. L'électron éjecté est appelé « électron secondaire » (Secondary Electron) et donne une information topographique de l'échantillon (Figure II. 3 : a).
- Les « électrons rétrodiffusés » (Back Scattered Electron) sont des électrons issus du faisceau primaire qui sont entrés en collision avec les atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec eux. Ils donnent ainsi une information qualitative sur la nature chimique des éléments présents dans un échantillon : plus le numéro atomique de l'électron d'un atome est élevé, plus il apparaîtra clair et brillant sur l'image finale (Figure II. 3 : b).
- Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut également être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire en émettant un photon X : un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron éjecté avec émission d'un photon X caractéristique de la transition (Figure II. 3 : c).

Dans cette étude, l'observation par le MEB a été utilisée pour analyser la vase, afin de visualiser sa morphologie à l'aide d'un équipement de type JEOL JSM-6360. Laboratoire de Géosciences Environnement Toulouse à l'université de Paul Sabatier, Toulouse, France.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Aldissi, Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1, 24(1989).
- [2] L. Baouni. Etude des defaults d'irradiation induites par implantation ionique de SB dans Si, These de magister en physique. Université de mentouri Constantine (2009).
- [3] V.K.Milind, V. A. Kasi, R. Marimuthu, U. P. Mulik. Journal of Materials Science: Materials in electronics. 15. 781-785 (2004).
- [4] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu.T. Z. Fahidy. J.Phys.D Appl.Phy; 31, (1998).
- [5] A.M. Anghel. Thèse de doctorat. Université du Québec (2009).
- [6] A. Zahhaf. Thèse de doctorat. Université de Sidi Bel Abbès (2012).
- [7] P. Miles : Opt. Eng. 15 (5) : 451–459 (1976).
- [8] F. Belaib. Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine.Algérie (2006).
- [9] H. Paqueton et J. Ruste, Microscopie électronique à balayage : principe et équipement. Techniques de l'Ingénieur. P 865v2: p. 1-16.
- [10] J.L Martin et A. George, Traité des matériaux: Tome 3, Caractérisation expérimentale des matériaux : analyse par rayons X, électrons et neutrons, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. p. 3-14, (1998).
- [11] J. Ghanbaja, Microscopie Electronique en Transmission et à Balayage, Cours de l'Ecole Doctorale EMMA, Faculté des Sciences de Nancy - Université, (2009).

CHAPITRE IV

NANOCOMPOSITES POLYMERES CONDUCTEURS/ ARGILE
SODIQUE

NANOCOMPOSITES POLYMERES CONDUCTEURS /ARGILE SODIQUE

I. Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à synthétiser des nanocomposites à matrice polymères conducteurs renforcés par la montmorillonite de maghnia; elle est considérée comme catalyseur naturel, écologique et qui ne présente aucun danger de toxicité et facilement récupérable [1].

Dans un premier temps nous présentons la caractérisation de la montmorillonite activée par le sodium.

Deuxièmement nous exposons les caractérisations des nanocomposites analysés par la spectroscopie infra rouge (FT-IR), ultra violet (UV), la diffraction des rayons X (DRX), la voltamétrie cyclique et leurs tests de solubilité.

II. Caractérisation de la montmorillonite sodique

La Figure III. 1 définit l'intercalation des ions Na^+ dans les galeries interfoliaires de la montmorillonite. Le produit résolu est caractérisé par la FRX, la FT-IR et la DRX.

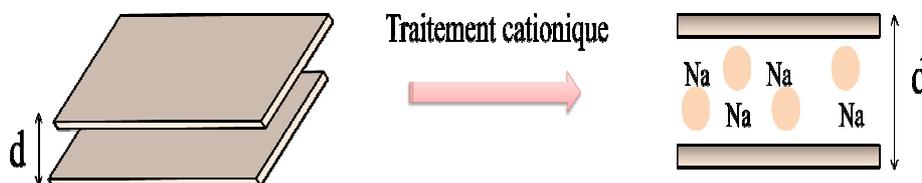


Figure III. 1: Schématisation de la disposition des ions du sodium dans la montmorillonite.

II. 1. Etude par FRX

Les résultats d'analyse par fluorescence X des montmorillonites purifiée et sodique sont donnés dans le tableau III. 1.

Tableau III. 1 : Composition chimique de l'argile purifiée et sodique.

Compositions (%)	Na ₂ O	CuO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	ZrO ₂
Mmt	0.01	-	3.37	24.15	67.66	0.013	0.013	0.17	0.098	2.80	0.013	0.013
M-Na	2.66	-	2.60	17.72	72.77	0.01	0.011	0.175	-	1.95	0.011	0.010

L'analyse quantitative FRX de la montmorillonite pure et sodique montre l'augmentation du pourcentage des ions Na₂O de 0.01 à 2.66, confirmant l'intercalation des ions de sodium dans l'espace interfoliaire.

La diminution de la teneur en CaO et MgO aux cations échangeables par cation de sodium.

La diminution des taux des oxydes (Fe₂O₂, TiO₂ et ZrO₂) est due au remplacement cationique qui assure une saturation de l'argile au sodium.

II. 2. Etude par IR

Les spectres FT-IR de la figure III. 2 présentent des bandes d'absorption s'étalent de 0 à 4500 cm^{-1} de la montmorillonite purifiée et sodique [2].

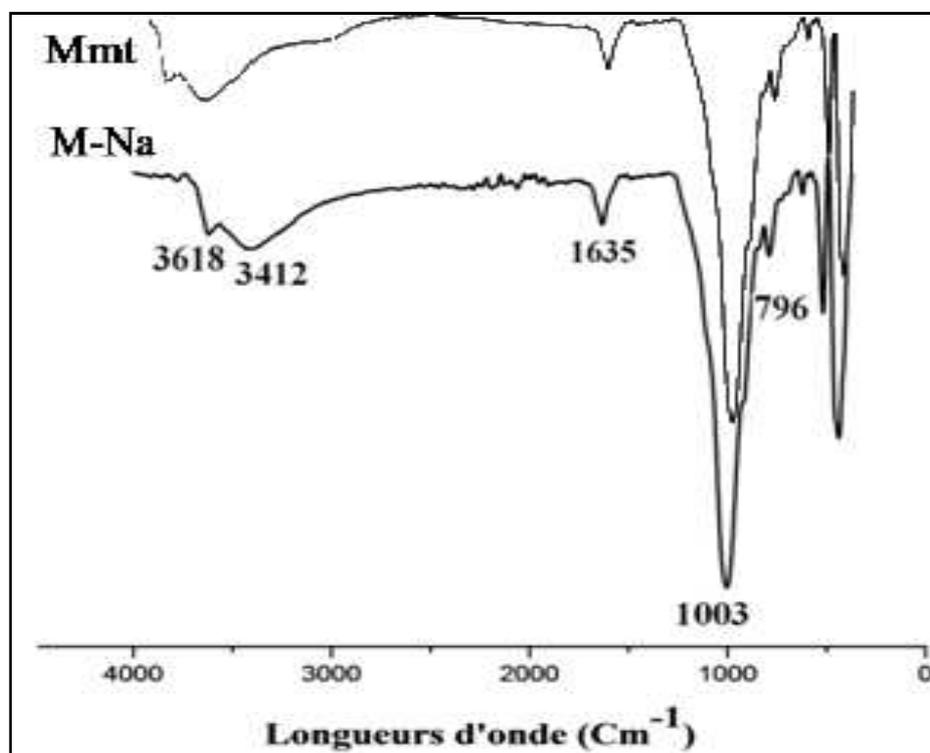


Figure III. 2: Spectre FT-IR de la montmorillonite purifiée et sodique.

La bande d'absorption située à 3618 cm^{-1} est relative aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.

La bande située à 3412 cm^{-1} est attribuée aux molécules d'eau adsorbées dans les galeries de la montmorillonite.

La bande située à 1635 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des groupements OH de l'eau physisorbée.

La bande située à 1003 cm^{-1} caractérise la vibration de valence de la liaison Si-O.

La bande située à 796 cm^{-1} caractérise les vibrations de déformation des liaisons Al-O.

II. 3. Etude par DRX

Dans la figure III. 3, on compare les spectres DRX de la montmorillonite purifiée et sodique.

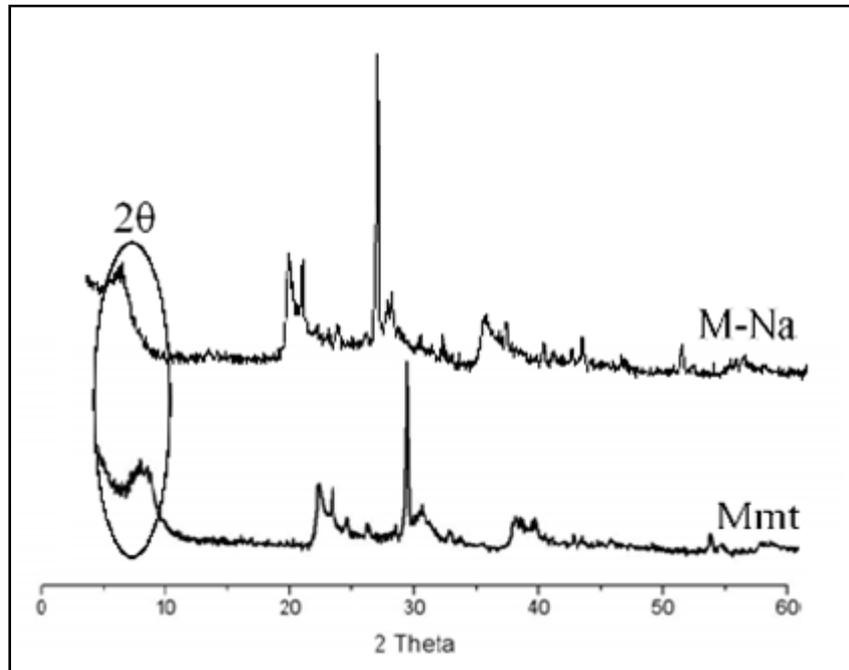


Figure III. 3: Diffractogrammes RX de la montmorillonite purifiée et sodique.

L'analyse par DRX permet d'avoir des informations sur le feuillet et l'espace interfeuillet de la montmorillonite [3,4].

La montmorillonite sodique présente un net déplacement du pic de diffraction correspond à la d_{001} vers les plus petits angles de $2\theta = 7.27$ vers $2\theta = 7.16$ ce qui traduit une augmentation de la distance d_{001} entre les plans réticulaires, qui passe de 11.98 Å pour l'argile purifiée à 12.41 Å dans celle intercalée par le sodium.

Cette expansion de la distance définit l'intercalation des ions de sodium à l'intérieur de l'espace inter-feuillets due au caractère organophile de la montmorillonite et ce qui vient de faciliter l'introduction des monomères ou de polymère entre les feuillets.

III. Procédure expérimentales des nanocomposites (polymères/M-Na)

Les nanocomposites : polymères conducteurs renforcés par la montmorillonite sodique ont été synthétisés par voie in-situ, Le tableau III. 2 regroupe les conditions expérimentales.

Tableau III. 2 : Conditions expérimentales des nanocomposites: polymères conducteurs/M-Na.

Produits	M-Na	Aniline et ou N-ethylaniline	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Conditions expérimentales	
				Le temps	La température
Quantité	0.5g	0.022 M	0.022 M	24 h	25 °C

La synthèse des nanocomposites renforcés par l'argile sodique peut être représentée schématiquement comme suit: (Figure III. 4).

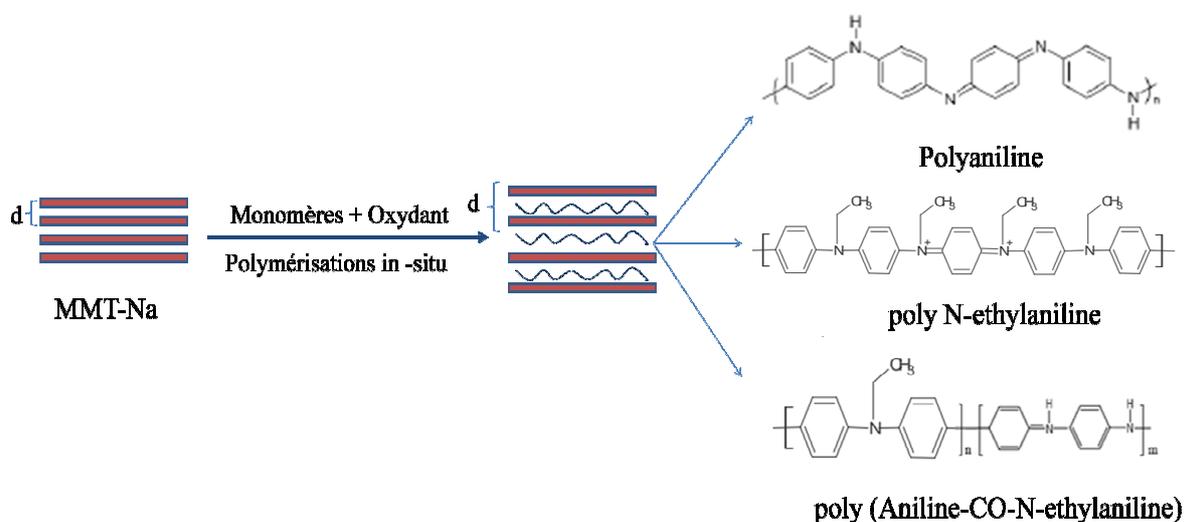


Figure III. 4: Schéma réactionnel de la polymérisation des poly (AN-co-NEA) en présence de la M-Na.

◆ Les produits résolus sous forme d'une poudre noire.

Les rendements des nanocomposites: polymères conducteurs/M-Na ont été calculés par une simple pesée selon l'équation suivante:

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

m_2 : Masse des nanocomposites.

m_0 : Masse des monomères : Aniline et ou N-ethylaniline.

m_1 : Masse de la charge.

Tableau III. 3 : Les rendements des nanocomposites obtenus à base d'aniline, la N-ethylaniline et leurs copolymères renforcés par l'argile sodique.

Produits	Rendements (%)
PANI/M-Na	71.65
PNEA/M-Na	65.78
Poly (AN-co-NEA)/M-Na : (50-50)	65.75
Poly (AN-co-NEA)/M-Na : (80-20)	64.51
Poly (AN-co-NEA)/M-Na : (20-80)	67.72
Poly (AN-co-NEA)/M-Na : (60-40)	74.49
Poly (AN-co-NEA)/M-Na : (40-60)	70.27

Les résultats de rendement présentent des valeurs entre 64.51 et 74.49 où le rendement le plus important correspond au Poly (AN-co-NEA) dont une fraction molaire de (60-40), cependant le rendement le plus bas est celui de Poly (AN-co-NEA): (80-20) (%), donc ces derniers dépend des taux des monomères.

IV. Caractérisation des nanocomposites (polymères/M-Na)

Pour déterminer la structure des nanocomposites, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge (FT-IR), ultra violet (UV), la diffraction des rayons X (DRX) et la voltamétrie cyclique (VC).

IV. 1. Etude par IR

Les spectres FT-IR (Figure III. 5) font apparaître les différentes bandes d'absorptions résultantes de la formation des nanocomposites:polymères conducteurs/M-Na.

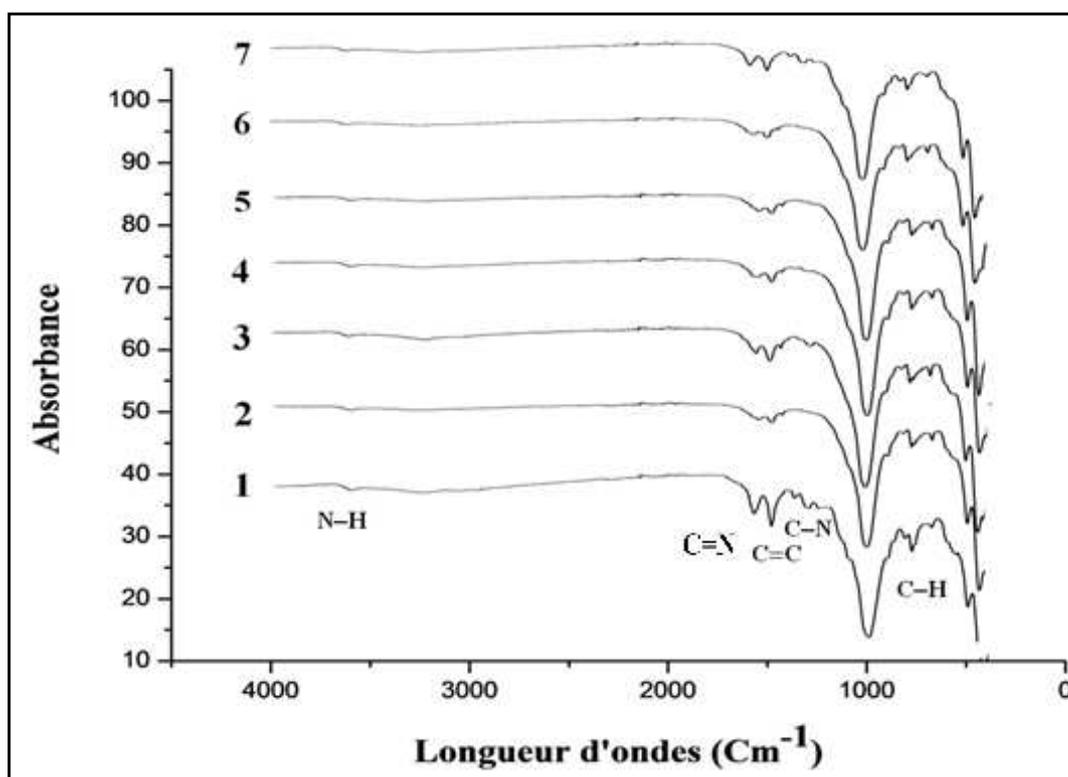


Figure III. 5: Spectres infrarouge des nanocomposites polymères conducteurs/M-Na à différentes fractions molaires.

- 1) Polyaniline
- 2) Poly N-ethylaniline
- 3) Poly (AN-co-NEA): (50-50)
- 4) Poly (AN-co-NEA): (80-20)
- 5) Poly (AN-co-NEA): (20-80)
- 6) Poly (AN-co-NEA): (60-40)
- 7) Poly (AN-co-NEA): (40-60)

L'observation des spectres PANI/M-Na, PNEA/M-Na et les poly (AN-co-NEA)/M-Na permet de noter l'apparition d'une bande de déformation localisée entre 3606 et 3632 cm^{-1} qui correspond à la liaison -N-H [5].

Une bande d'élongation d'une intensité moyenne entre 1558 et 1595 cm^{-1} de la liaison -C=N associé aux vibrations quinone diimines.

Une bande d'élongation d'une faible intensité située entre 1490 et 1507 cm^{-1} de la liaison -C=C du groupement benzènes diamines [6-8].

Une bande d'élongation d'une intensité variable de la liaison -C-N située entre 1294 et 1382 cm^{-1} .

Une bande déformation d'une faible intensité de la liaison C-H située entre 788 et 816 cm^{-1} [9, 10].

Les bandes des liaisons Si-O de la M-Na sont aussi présentes et se trouvent à 1017 cm^{-1} confirmant la présence de la phase inorganique.

Tableau III. 4 : Attribution des principales bandes d'absorption des Poly(AN-co-NEA)/M-Na.

Fonction caractérisé	PANI/Na	PNEA/Na	Poly(AN-co-NEA)/Na				
			(50-50)	(80-20)	(20-80)	(60-40)	(40-60)
-N-H	3606	3618	3631	3606	3618	3629	3632
-C=N	1595	1558	1570	1570	1558	1570	1580
-C=C	1507	1506	1507	1495	1495	1490	1505
-C-N	1319	1382	1294	1319	1319	1306	1310
-C-H	790	792	790	792	790	816	788
Si-O	1017	1017	1029	1017	1017	1017	1017

IV. 2. Etude par UV

La figure III. 6 présente les spectres d'absorption UV-visible des nanocomposites: polymères conducteurs dopés par la montmorillonite sodique [11].

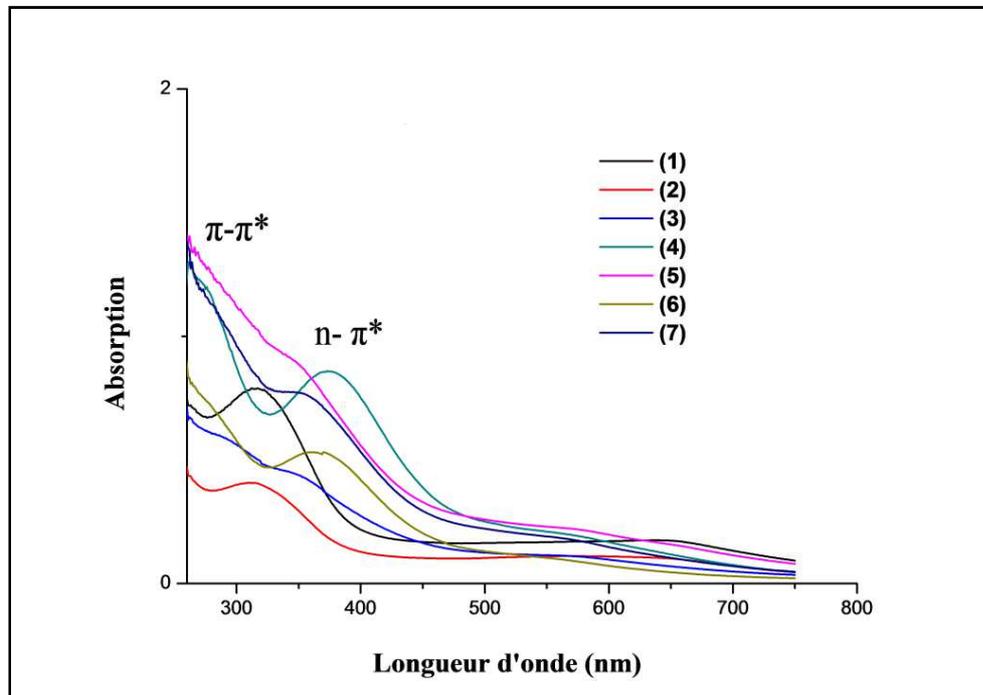


Figure III. 6: Spectres UV visible des nanocomposites polymères conducteurs/M-Na à différentes fractions molaires:

- 1) Polyaniline
- 2) Poly N-ethylaniline
- 3) Poly (AN-co-NEA): (50-50)
- 4) Poly (AN-co-NEA): (80-20)
- 5) Poly (AN-co-NEA): (20-80)
- 6) Poly (AN-co-NEA): (60-40)
- 7) Poly (AN-co-NEA): (40-60)

La bande d'absorption qui se trouve à 317 nm pour la PANI et à 314 nm pour le PNEA et entre 344 et 374 nm pour les copolymères liée à la transition $\pi-\pi^*$ des groupements benzenoides.

L'intensité de cette bande dépend de la concentration des monomères (croît avec l'augmentation de la concentration de l'aniline).

Une bande d'une faible intensité située entre 572 nm et 643 nm de la transition $n-\pi^*$ des groupes quinoïde.

IV. 3. Etude par DRX

La figure III. 7 présente les spectres DRX des nanocomposites: PANI/M-Na, PNEA/M-Na et les Poly (AN-co-NEA)/M-Na.

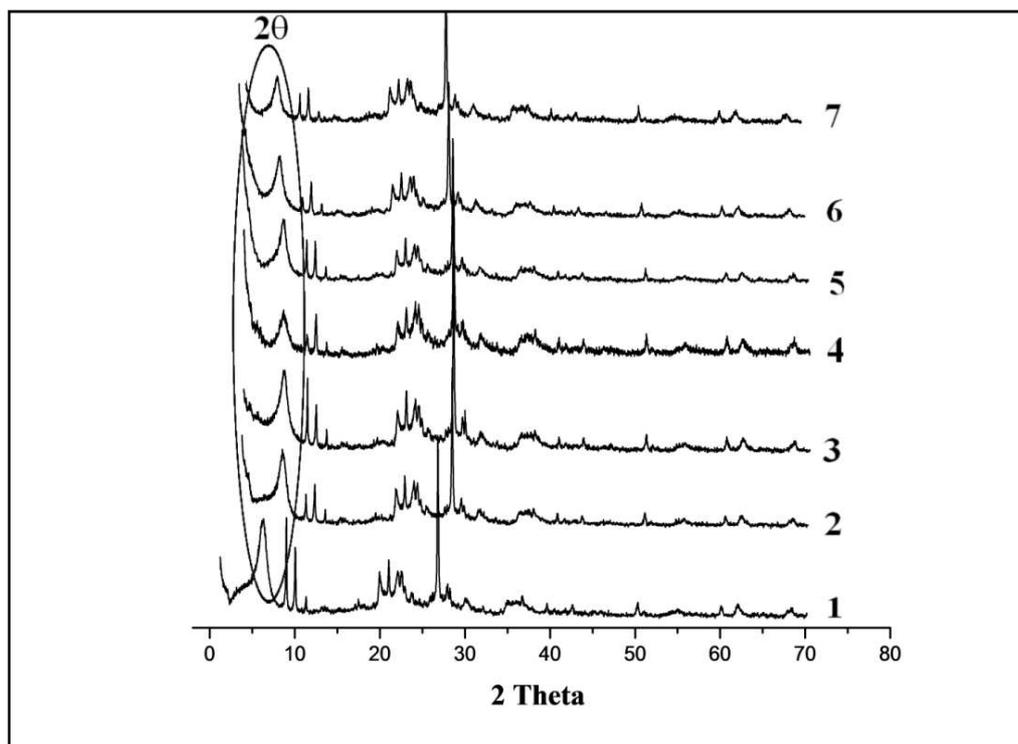


Figure III. 7: Diffractogrammes RX des nanocomposites polymères conducteurs/M-Na à différentes fractions molaires.

- 1) Polyaniline
- 2) Poly N-éthylaniline
- 3) Poly (AN-co-NEA): (50-50)
- 4) Poly (AN-co-NEA): (80-20)
- 5) Poly (AN-co-NEA): (20-80)
- 6) Poly (AN-co-NEA): (60-40)
- 7) Poly (AN-co-NEA): (40-60)

Les différentes valeurs des distances interfoliaires (d_{001}) sont regroupées dans le tableau III.5.

Tableau III. 5 : Résultats des analyses DRX du PANI/M-Na, PNEA/M-Na et poly (AN-co-NEA)/M-Na.

Composés	AN	NEA	Les copolymères : Poly (AN-co-NEA)				
			(50-50)	(80-20)	(20-80)	(60-40)	(40-60)
-Le pic maximum, 2θ max (deg)	6.11	6.05	5.88	5.86	5.85	5.84	5.82
-Espace basale, $d_{(001)}$ (Å)	14.44	14.59	15.11	15.06	15.06	15.11	15.16
-Espace interfoliaire, Dd (Å)	2.03	2.18	2.7	2.65	2.7	2.65	2.75

Les distances interfoliaires des nanocomposites ont été calculées en utilisant la loi de bragg $n\lambda=2d\sin\theta$ [12].

Les spectres DRX montrent l'augmentation de la distance interlamellaire des nanocomposites par rapport à celle trouvée pour la M-Na (12.41 Å) [13].

La distance du poly N-éthylaniline : M-Na est de 14.59 °Å et plus grande que celle de polyaniline/M-Na due au groupe d'éthyle: $-C_2H_5$.

Les différents taux en monomères des poly(AN-co-NEA)/M-Na provoquent un net élargissement de la distances (d_{001}) avec une diminution de l'intensité des pics où le poly(AN-co-NEA): (40-60) présente la distance la plus élevée (15.16 °Å), ce qui indique que l'augmentation de la distance favorise l'augmentation de la teneur en NEA et ce qui nous a permis de conclure que les nanocomposites résolus présentent la morphologie intercalée.

Yoshimoto et al ont observé un changement similaire concernant les nanocomposites élaborés de la polyaniline avec la montmorillonite [13].

IV. 4. Etude par VC

Une cellule de trois électrodes est utilisée, l'électrode de mesure est en platine et l'électrode de référence en hydrogène. Cependant l'électrode de travail est préparée comme suite: le polymère est dissout dans le NMP puis elle est mise sur une électrode de carbon graphique ensuite le solvant est évaporé par une lampe infrarouge afin de créer un film de polymère sur l'électrode, ces trois électrodes sont immergées dans le même électrolyte. La réponse électrochimique est étudiée par les voltammogrammes cycliques après la dissolution des produits dans le NMP.

Les spectres de voltammogramme cyclique des polymères ont été enregistrés dans un potentiel compris entre (-0.2 et 1V) : (Figure III. 8).

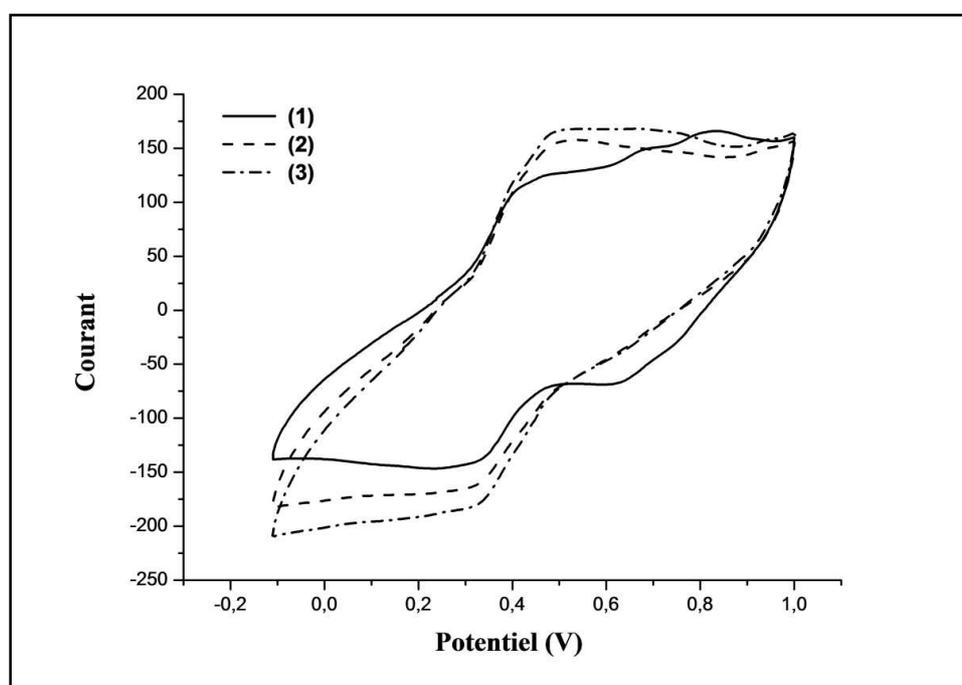


Figure III. 8: Les spectres de voltammogramme cyclique de : (1) PANI/M-Na, (2) PANI/M-Na, (3) le poly (AN-co-NEA):(50-50)/M-Na.

A partir des spectres de voltammogramme cyclique on constate deux processus redox:

Le voltammogramme cyclique de la polyaniline montre trois pics anodiques (à 0,42 V, 0,67 V et 0,82 V) .Et deux pics cathodique à 0,33 V et 0,63 V.

Il est bien connu que la polyaniline existe dans trois états d'oxydation bien définis : leucoéméraldine, éméraldine et pernigraniline. Dans l'état de leucoéméraldine tous les atomes d'azote sont des amines, alors que dans pernigraniline les atomes d'azote sont des imines (Figure III. 9).

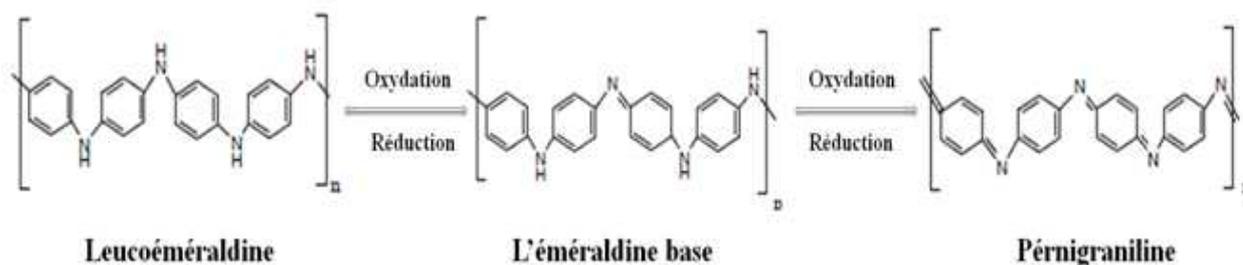


Figure III. 9: Les formes oxydées de la polyaniline.

Ces résultats concordent avec ceux publiés dans la littérature [15-18].

La réponse électrochimique de poly N-éthylaniline montre deux pics anodiques à 0,23 V et 0,49 V. et l'affichage de la branche cathodique deux pics centrés à 0,33 V et 0,89 V.

Dans le cas de poly (AN-co-NEA):(50-50) deux pics anodiques sont observées à 0,25 V et 0,48 V. Et la réponse cathodique présente deux pics centrés à 0,32 V, 0,89 V.

IV. 5. Teste de solubilité

Les résultats des testes de solubilité effectués sur les poly (AN-co-NEA)/M-Na sont regroupés dans le tableau III. 6.

Tableau III. 6 : Les testes de solubilité des nanocomposites (polymères/M-Na).

Les solvants	AN	NEA	Les copolymères: Poly (AN-co-NEA)				
			(50-50)	(80-20)	(20-80)	(60-40)	(40-60)
Diméthylformamide	PS	S	S	PS	S	PS	S
Ethanol	PS	S	PS	S	S	PS	S
Ethylène glycol	IS	PS	PS	PS	IS	IS	IS
Dichloromethane	IS	S	PS	PS	S	S	S
Dichloroethane	PS	PS	PS	PS	S	PS	S
Diméthylsulfoxyde	S	S	S	S	S	S	S
Diéthyléthère	PS	PS	IS	PS	PS	PS	PS
Methanol	PS	S	PS	PS	PS	S	S
Dioxane	IS	S	S	PS	S	S	PS

S : Soluble, PS : Peu soluble, IS : Insoluble

Les nanocomposites sont totalement soluble dans le diméthylsulfoxyde et présentent une solubilité partielle dans le diméthylformamide, l'éthanol, le dichlorométhane, le dioxane et le dichloroéthane et ils sont insolubles dans le l'éthylène glycol, le diéthyléthère et le méthanol. Cependant les nanocomposites à matrice PNEA et les poly (AN-co-NEA) présentent une bonne solubilité par rapport à celle du PANI.

V. Conclusion

Nous avons synthétisé et caractérisé les nanocomposites: polymères conducteurs/M-Na. La sodation de la montmorillonite a été faite par échange cationique des ions Na^+ . Les résultats de la fluorescence X confirment l'intercalation des ions dans les galeries interfoliées.

La polymérisation a été vérifiée par la spectroscopie FT-IR et UV confirmant l'incorporation de la charge au sein de la matrice.

L'analyse DRX montre la dispersion de la montmorillonite dans la matrice polymère et suggèrent que les nanocomposites obtenus sont de type intercalés.

D'après les voltamogrammes cycliques nous avons vu que la polyaniline, le poly N-ethylaniline et le poly (AN-co-NEA) ont répondu à une bonne réponse électrochimique.

La solubilité de la polyaniline a été améliorée dans les solvants polaires d'après sa copolymérisation avec le poly N-ethylaniline.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Belbachir, A. Bensaoula. US PATENT No US 7.094 p. 823-B2 , (2006).
- [2] P. Yuan, H Liu, D. Tan, W. Yan, H. He. Applied clay science. 75 ,p. 82- 91, (2013).
- [3] S.Cailère, S. Henin, M. Rautureau. (Tome 1), ED. Masson 9. Paris ,p 107-114, (1982).
- [4] P. Yaun, H. Liu, D.Tan, W.Yan He. Applied Clay Science. 75 , p 82-91, (2013).
- [5] C. Barbero, J.J.Silber, L. Sereno. Journal of electrochemistry. 263, p333-352, (1989).
- [6] J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang. Synthetic Metals. 24 , p 231-238, (1988).
- [7] Z. Ping, H. Neugebauer, A. Neckel . Electrochimica Acta. 41, p 767-772, (1996).
- [8] F. Z. Zeggai, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, j. J. Mater. Environ. Sci. 6(8), p 2315-2321, (2015).
- [9] T. Jeevananda, S. Seetaramu, S. Saravanan, L. D'Souza .Synthetic Metals. 140, 247-260, (2004).
- [10] R. Turegesean, E. Subramanian. Materials Chemistry and Physics. 80, p 731-739 (2003).
- [11] K. Samrana, A. Shahzada, P. Jiri, P. Josef, M. Yyogesh J. J. Materials Science. 47 , p 420-428, (2012).
- [12] D. Lee, SH. Lee, K. Char, J. Kim J .Expansion distribution of basal spacing of the silicate layers in polyaniline/ Na^+ -montmorillonite nanocomposites monitored with X-ray diffraction. Macromol Rapid Comm 21, p 1136–1139, (2000).
- [13] M. Khaldi, A. Benyoucef, C. Quijada, A. Yahiaoui, E. Morallo, J. Inorg. Organomet. Polym. 24, p 267-274, (2014).
- [14] S. Yoshimoto, F. Ohashi, T. Kameyama, Macromolecular Rapid Communications. 25 p, 1687-1691, (2004).
- [15] S. Hagege, «Les nanocomposites aux Etats-Unis: vers une émergence des premières applications»Etats-Unis Sciences Physiques, N°11, Mai (2004).
- [16] A. Okada, M. Kawasumi, K. Toshio, K. Osami, Polymer Preprints, 28, p 447- 448 (1987).

[17] K.A. Carrado, L.Q. Xu, *Chemistry of Materials*, 10, p 1440-1445 (1998).

[18] P. Costa., «Nanomatériaux Propriétés et applications», *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques*, M 4027, 1 (2001).

CHAPITRE III

NANOCOMPOSITES POLYMERES CONDUCTEURS/ARGILE
CUIVREUSE

NANOCOMPOSITES POLYMERES CONDUCTEURS / ARGILE CUIVREUSE

I. Introduction

Le but de ce chapitre est d'examiner la synthèse des nanocomposites à matrice polymères conducteurs renforcés par l'argile modifiée.

L'argile utilisée est de type montmorillonite provenant du gisement de maghnia (Ouest algérien).

Nous avons, dans un premier temps, la caractérisation de la montmorillonite cuivreuse puis nous exposons les procédures expérimentales des nanocomposites et leurs caractérisations par la spectroscopie infrarouge (FT-IR), ultra violet (UV), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II. Caractérisation de la montmorillonite cuivreuse

Afin de caractériser davantage le traitement d'argile et de confirmer ou non l'intercalation des ions de cuivre, une étude par la fluorescence X (FRX), la spectroscopie de l'infra rouge (FT-IR), et la diffraction des rayons X (DRX) sont réalisées sur le matériau.

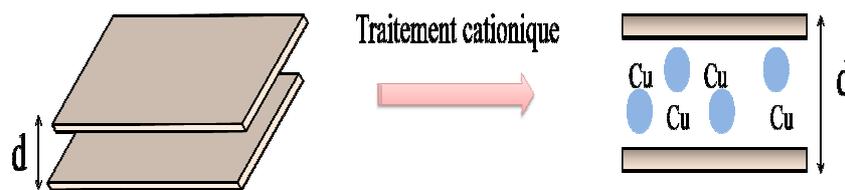


Figure IV. 1: Schématisation de la disposition des ions du cuivre dans la montmorillonite.

II. 1. Etude par FRX

La composition chimique des montmorillonites purifiée et cuivreuse est déterminée par fluorescence X et quantifiée sous forme d'oxydes, est reportée dans le tableau IV. 1.

Tableau IV. 1 : Composition chimique de l'argile purifiée et cuivreuse.

Compositions (%)	Na ₂ O	CuO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	ZrO ₂
Mmt	0.01	-	3.37	24.15	67.66	0.013	0.013	0.17	0.098	2.80	0.013	0.013
M-Cu	-	2.15	2.56	17.17	74.01	-	-	0.118	-	1.78	-	0.0139

L'analyse quantitative FRX de la montmorillonite purifiée et cuivreuse montre l'augmentation du pourcentage de l'oxyde de cuivre de 0 pour l'argile purifiée à 2.15 pour l'argile organophile, ce qui garanti l'intercalation des ions de cuivre dans les galeries interfoliaire.

- La disparition totale des cations Na⁺ et la diminution des taux des cations (Fe⁺², Ti⁺², Mg⁺² et Ca⁺²) prouve qu'un bon échange cationique est réalisé dans la solution.

II. 2. Etude par IR

Les spectres présentés dans la Figure IV. 2 correspondants à la montmorillonite purifiée et cuivreuse respectivement.

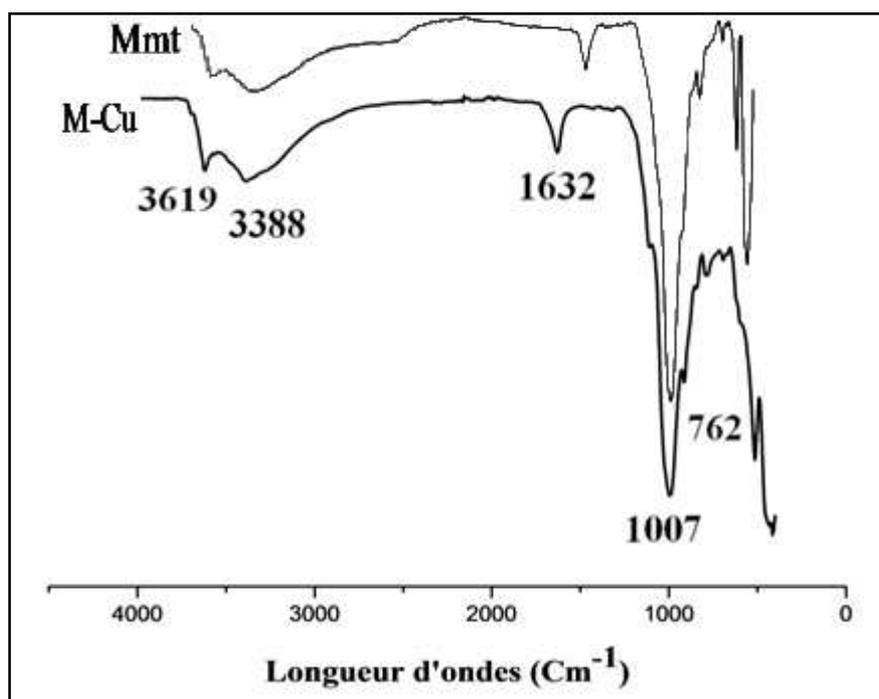


Figure IV. 2: Spectre FT-IR de la montmorillonite purifiée et cuivreuse.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge est enregistrée sur une gamme d'ondes allant de 500 à 4000 cm^{-1} .

La bande d'absorption située à 3619 cm^{-1} est relative aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique [1].

La bande d'absorption située à 3388 cm^{-1} est attribuée aux molécules d'eau adsorbées dans les galeries de la montmorillonite.

La bande d'absorption située à 1632 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des groupements OH de l'eau physisorbée [2].

L'absorption à 1007 cm^{-1} caractérise la vibration de valence de la liaison Si-O [3-7].

Une bande située vers 762 cm^{-1} caractérise la vibration de déformation de la liaison Al-OH [8].

La comparaison des deux spectres de la Figure IV. 2 permet de constater la diminution d'intensité de la bande OH située à 3619 cm^{-1} qui apparaît après la modification de surface. Ce premier indice nous conforte dans l'idée que le greffage a bien eu lieu car il traduit une diminution du nombre de fonctions OH en surface des composés. D'autre part, la diminution de la bande à 1632 cm^{-1} correspond à la diminution de la quantité d'eau adsorbée sur la silice.

II. 3. Etude par DRX

Les résultats de diffraction des rayons X de la montmorillonite purifiée et cuivreuse (Figure IV. 3) mettent en évidence l'effet de l'échange cationique.

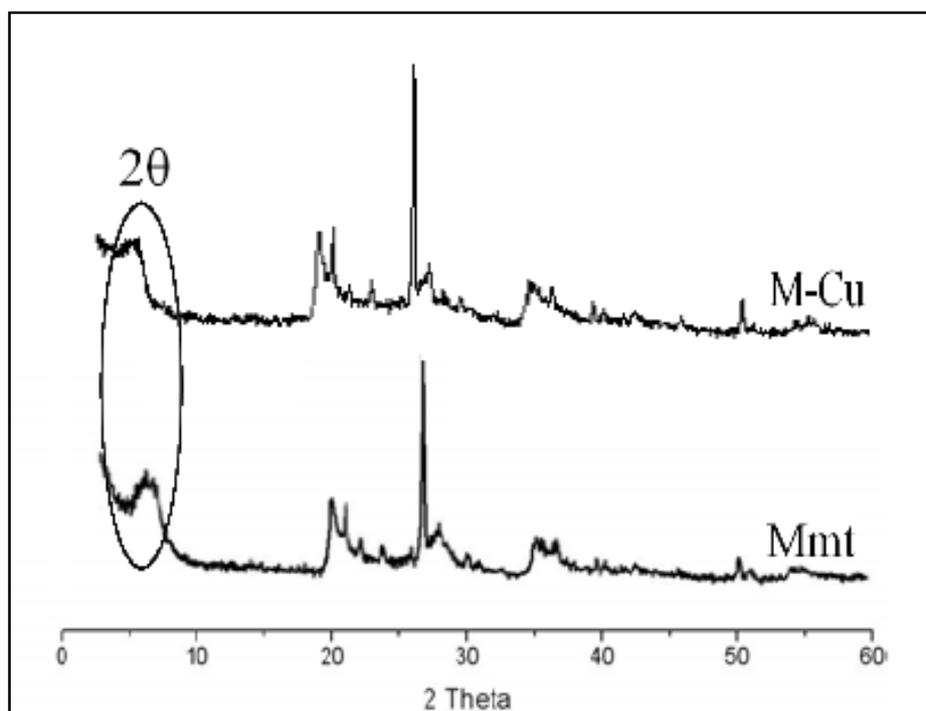


Figure IV. 3: Diffractogrammes RX de la montmorillonite purifiée et cuivreuse.

La montmorillonite brute présente un pic à $2\theta = 7.27$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001} = 11.98\text{ \AA}$ [9]. L'addition des ions de cuivre provoque un déplacement du pic caractéristique vers les faibles angles $2\theta = 6.78^\circ$ et par conséquent une augmentation du $d_{001} = 13.10\text{ \AA}$ pour la M-Cu [10].

Cette augmentation indique qu'il ya une intercalation des ions de cuivre dans les galeries interfoliaires de la M-Na par un simple échange cationique. Ce qui facilite l'introduction de la matrice entre les feuillets.

III. Procédure expérimentales des nanocomposites (polymères/M-Cu)

Les nanocomposites : polymères conducteurs renforcés par la montmorillonite cuivreuse ont été synthétisés par voie in-situ, Le tableau IV. 2 regroupe les conditions expérimentales.

Tableau IV. 2 : Conditions expérimentales des nanocomposites: polymères conducteurs/M-Cu.

Produits	M-Cu	Aniline et ou N-ethylaniline	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Conditions expérimentales	
				Le temps	La température
Quantité	0.5g	0.022 M	0.022 M	24 h	25 °C

La synthèse des nanocomposites renforcés par l'argile cuivreuse peut être représentée schématiquement comme suit: (Figure IV. 4).

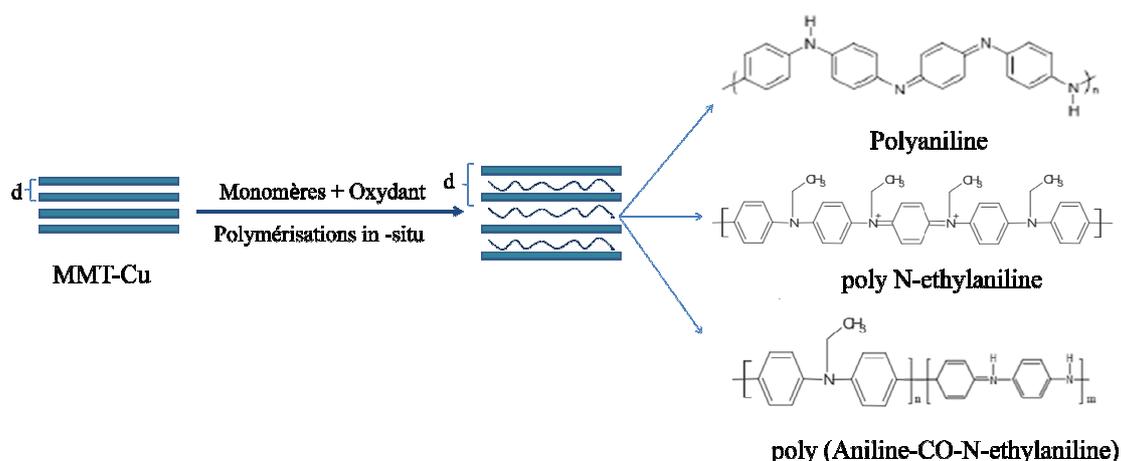


Figure IV. 4: Schéma réactionnel de la polymérisation des poly (AN-co-NEA) en présence de la M-Cu.

◆ Les produits résolus sous forme d'une poudre noire.

Dans ces conditions les rendements des composites ont été évalués dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV. 3 : Les rendements des nanocomposites obtenus à base d'aniline, la N-ethylaniline et leurs copolymères renforcés par l'argile cuivreuse.

Produits	Rendements (%)
PANI/M-Cu	57.89
PNEA/M-Cu	63.15
Poly (AN-co-NEA)/M-Cu : (50-50)	61.64
Poly (AN-co-NEA)/M-Cu : (80-20)	57.50
Poly (AN-co-NEA)/M-Cu : (20-80)	69.05
Poly (AN-co-NEA)/M-Cu : (60-40)	60.05
Poly (AN-co-NEA)/M-Cu : (40-60)	60.08

Les rendements des poly(AN-co-NEA):M-Cu varient en fonction de la concentration des deux monomères pour atteindre un maximum de 69.05 % pour le Poly (AN-co-NEA): (20-80).

Pour la homopolymérisation le bon rendement est enregistré pour le poly N-ethylaniline: M-Cu (63.15) ce qui favorise l'interaction de la N-ethylaniline avec la montmorillonite cuivreuse.

IV. Caractérisation des nanocomposites (polymères / M-Cu)

Les produits synthétisés ont été caractérisés par la spectroscopie infra rouge (FT-IR), ultra-violet (UV) et la diffraction des rayons X (DRX).

IV. 1. Etude par IR

Nous relevons sur la Figure IV. 5, l'apparition de toutes les bandes caractéristiques des poly (Aniline-co-N-ethylaniline) renforcés par l'argile cuivreuse.

La comparaison des spectres FT-IR des nanocomposites avec celle de la montmorillonite cuivreuse (M-Cu) indique l'apparition des bandes spécifiques associées aux polymères. Il est connu que les vibrations caractéristiques de M-Cu et éméraldine sel sont dans la région entre 700 et 1700 cm^{-1} [11].

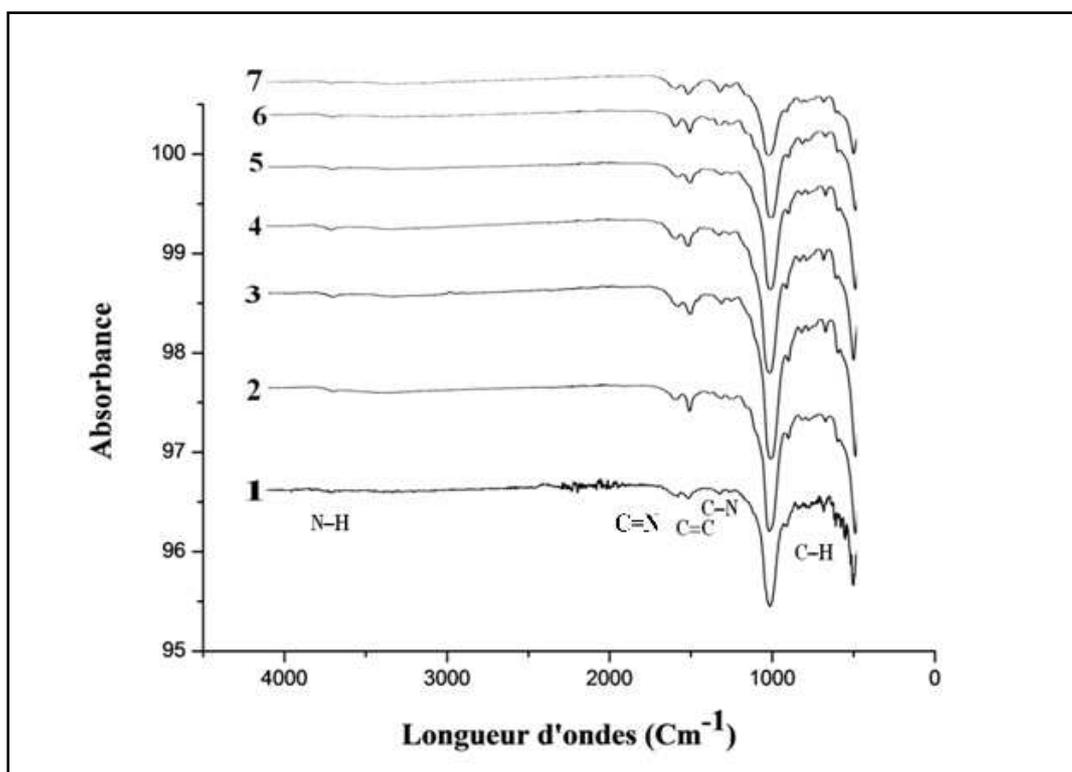


Figure IV. 5: Spectres infrarouge des nanocomposites polymères conducteurs/ M-Cu à différentes fractions molaires:

- 1) Polyaniline
- 2) Poly N-ethylaniline
- 3) Poly (AN-co-NEA): (50-50)
- 4) Poly (AN-co-NEA): (80-20)
- 5) Poly (AN-co-NEA): (20-80)
- 6) Poly (AN-co-NEA): (60-40)
- 7) Poly (AN-co-NEA): (40-60)

Nous interprétons les spectres FT-IR de la figure IV. 5 par la présence d'une bande large de déformation entre 3594 et 3631 cm^{-1} de la liaison N-H.

Une bande d'élongation d'une intensité moyenne entre 1558 et 1595 cm^{-1} de la liaison -C=N associé aux vibrations quinone diimines.

Une bande d'élongation d'une faible intensité entre 1490 et 1507 cm^{-1} de la liaison -C=C du groupement benzènes diamines.

Une bande d'élongation d'une intensité variable de la liaison -C-N entre 1302 et 1331 cm^{-1} [12].

Une bande de déformation d'une faible intensité de la liaison -C-H située entre 778 et 829 cm^{-1} .

La bande qui se trouve autour de 550 cm^{-1} correspond à la liaison Cu-N [13]

Les bandes qui se trouvent entre 1005 et 1029 cm^{-1} des liaisons Si-O et à 762 cm^{-1} du Al-OH sont reliées à la M-Cu ce qui confirme la présence des deux phases organique/inorganique.

Le tableau suivant regroupe les principales bandes d'absorption apparaissent dans les spectres FT-IR présentées sur la figure IV. 5.

Tableau IV. 4 : Les principales bandes d'absorption des Poly(AN-co-NEA)/M-Cu.

Fonction caractérisé	PANI/Cu	PNEA/Cu	Poly(AN-co-NEA)/Cu				
			(50-50)	(80-20)	(20-80)	(60-40)	(40-60)
-N-H	3618	3594	3606	3631	3618	3618	3616
-C=N	1570	1580	1558	1570	1582	1595	1570
-C=C	1495	1507	1495	1490	1507	1495	1505
-C-N	1319	1330	1306	1315	1306	1331	1302
-C-H	790	804	795	790	793	829	778
Si-O	1005	1029	1029	1017	1017	1017	1017

IV. 2. Etude par UV

La figure IV.6 présente les spectres d'absorption UV-visible des nanocomposites: polymères conducteurs dopés par l'argile cuivreuse.

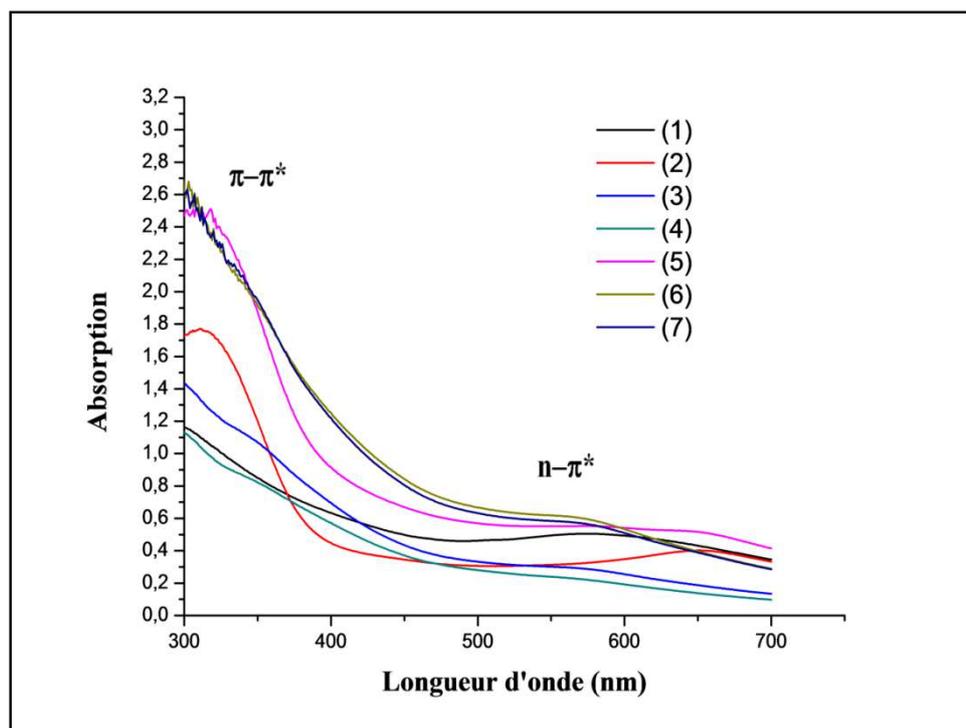


Figure IV. 6: Les spectres UV- visible des nanocomposites polymères conducteurs /M-Cu à différentes fractions molaires:

- 1) Polyaniline
- 2) Poly N-ethylaniline
- 3) Poly (AN-co-NEA): (50-50)
- 4) Poly (AN-co-NEA): (80-20)
- 5) Poly (AN-co-NEA): (20-80)
- 6) Poly (AN-co-NEA): (60-40)
- 7) Poly (AN-co-NEA): (40-60)

Les spectres UV- visible de polyaniline, poly N-ethylaniline et les poly(Aniline-co-N-ethylaniline) montrent l'apparition de deux bandes d'absorption [14]:

Celui correspondant au mode de transition $\pi-\pi^*$ des groupements benzenoïdes se trouvent entre 300 nm et 321 nm avec une intensité très claire.

Celui associé à la transition $n-\pi^*$ des groupes quinoïde se trouve entre 546 nm et 570 nm pour la polyaniline et les poly (AN-co-NEA):(50-50), (60-40), (40-60), (80-

20) [15]. Et à 655 nm pour le poly N-ethylaniline et le poly(AN-co-NEA):(20-80) avec une faible intensité.

IV. 3. Etude par DRX

La figure IV. 7 présente les diffractogrammes RX des nanocomposites: PANI/M-Cu, PNEA/M-Cu et les Poly(AN-co-NEA)/M-Cu.

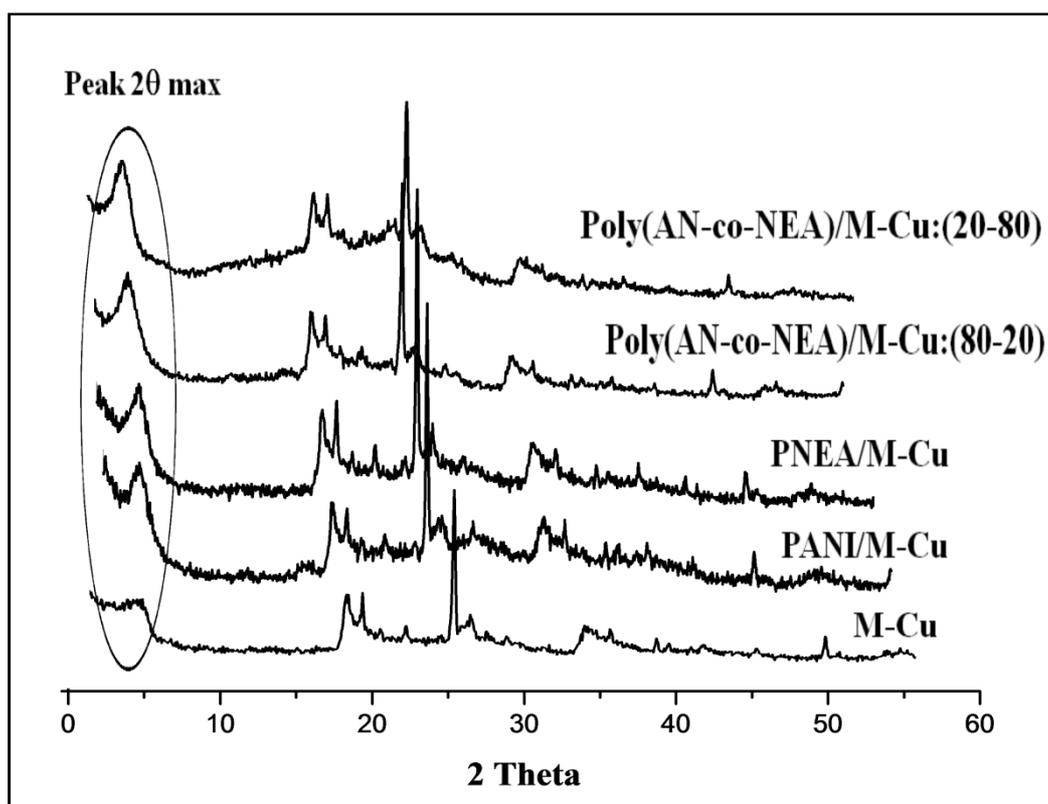


Figure IV. 7: Diffractogrammes RX des nanocomposites polymères conducteurs / M-Cu à différent fractions molaires:

Les distances interfoliaires des nanocomposites ont été calculées en utilisant la loi de bragg $n\lambda=2d\sin\theta$, ce qui détermine l'intercalation des polymères entre les feuillets (Tableau IV. 5).

Tableau IV. 5 : Résultats des analyses DRX des composés PANI/M-Cu, PNEA/M-Cu et poly(AN-co-NEA)/M-Cu.

Produits	Le pic maximum, 2θ max (deg)	Espace basale, $d_{(001)}$ (Å)	Espace interfoliaire, Dd (Å)
Poly aniline/M-Cu	6.04	14.71	1.61
Poly N-ethylaniline/M-Cu	4.72	18.82	5.72
Poly (AN-co-NEA)/M-Cu (80-20)	3.98	22.31	9.21
Poly (AN-co-NEA) /M-Cu (20-80)	3.88	22.74	9.64

Les résultats montrent effectivement l'importance de la concentration en monomères au niveau de la dispersion de la charge au sein de la matrice.

La position du pic 2θ des PANI/M-Cu et PNEA/M-Cu déplace progressivement vers les petits angles de diffraction 6.04 et 4.72. Ceci entraîne un élargissement de la distance interlamellaire (d_{001}): 14.71 Å et 18.82 Å respectivement.

Les résultats ci-dessus sont proches de celui rapporté par de nombreux autres chercheurs concernant les nanocomposites élaborés de la polyaniline avec la montmorillonite cuivreuse [16, 17]

Avec, l'augmentation de teneur en N-ethylaniline dans les copolymères, la distance interfoliaire est passé de la valeur $d_{001} = 13.10 \text{ Å}$ à 22.31 Å pour un tau de (80-20)% et à 22.74 Å pour le poly (AN-co-NEA)/M-Cu:(20-80). Nous observons également une diminution de l'intensité des raies, ce phénomène montre la probabilité de la formation des structures exfoliées.

IV. 4. Etude par MEB

Afin de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X, nous avons effectué des observations de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB) sur le poly (AN-co-NEA)/M-Cu:(20-80) (figure IV. 8).

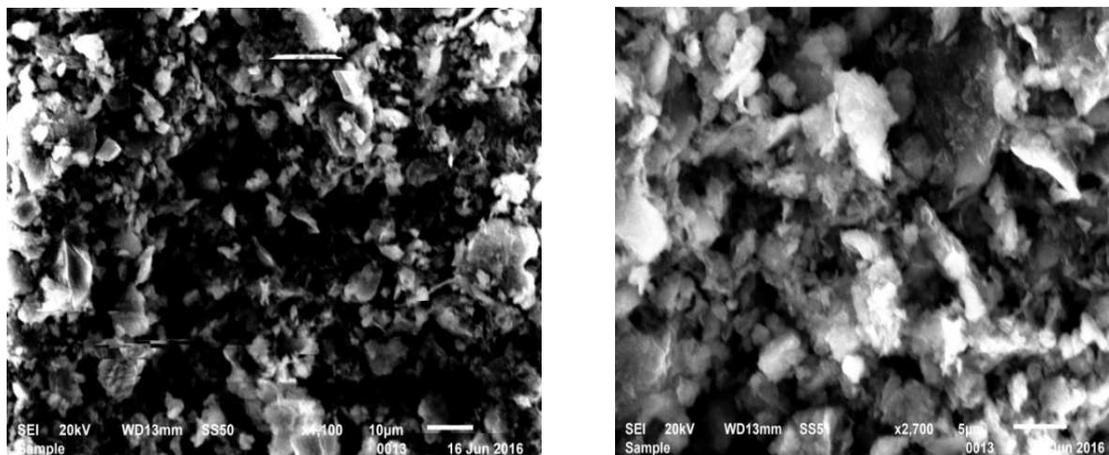


Figure IV. 8: Clichés MEB de poly (AN-co-NEA)/M-Cu agrandissement 1100 et 2700.

La figure IV.8 montre des plaques d'argile en forme de feuillet, il peut être vu que couches d'argile sont dispersés uniformément et de la façon homogène dans la matrice polymère et l'espace interfoliaire de M-Cu est détendu, ce qui est la preuve d'une morphologie intercalé.

Ces observations par MEB sont en accord avec les résultats de DRX cités ci-dessus.

IV. 5. Teste de solubilité

Les résultats des testes de solubilité effectués sur la polyaniline/M-Cu, le poly N-ethylaniline/M-Cu et les poly (AN-co-NEA)/M-Cu sont regroupés dans le tableau IV.6.

Tableau IV. 6 : Les testes de solubilité des nanocomposites (polymères/M-Cu).

Les solvants	AN	NEA	Les copolymères: Poly (AN-co-NEA)				
			(50-50)	(80-20)	(20-80)	(60-40)	(40-60)
Diméthylformamide	IS	S	S	S	S	S	S
Ethanol	PS	S	PS	S	S	PS	S
Ethylène glycol	IS	PS	PS	PS	PS	PS	PS
Dichloromethane	IS	S	S	PS	S	PS	S
Dichloroethane	PS	PS	S	PS	S	PS	S
Diméthylsulfoxyde	S	S	S	S	S	S	S
Diéthyléthère	PS	PS	IS	PS	PS	PS	PS
Methanol	PS	PS	PS	PS	PS	PS	PS
Dioxane	IS	S	S	PS	S	PS	IS

S : Soluble, PS : Peu soluble, IS : Insoluble

Les nanocomposites sont totalement solubles dans le diméthylsulfoxyde et le diméthylformamide et présentent une solubilité partielle dans l'éthanol, le dichloromethane, le dichloroethane, le dioxane et ils sont insolubles dans l'éthylène glycol et le diéthyléthère. Cependant les nanocomposites à matrice PNEA et poly (AN-co-NEA) présentent une bonne solubilité par rapport à celle du PANI.

V. Conclusion

Le présent chapitre nous a permis de comprendre l'efficacité du traitement organophile de la montmorillonite et leur dispersion dans la matrice polymère.

L'expansion des galeries de la montmorillonite par les cations de cuivre un pré-requis à l'obtention de nanocomposites intercalés. Elle dépend donc d'une part de la capacité de la montmorillonite à catalyser la réaction de polymérisation et de sa grande surface spécifique.

Les monomères ont été polymérisés et incorporée d'une façon homogène dans la montmorillonite cuivreuse (M-Cu) confirmé par la FT-IR, UV, DRX et MEB.

Selon les résultats des testes de solubilité le poly N-ethylaniline et les poly (Aniline-co-N-ethylaniline) présentent une bonne solubilité par rapport à celle obtenu pour la polyaniline.

REFERNCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] T. M. Wilson. American Journal of Physiology. 19, 647; (1907).
- [2] K. Dutta, S.Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri. Journal of Hazardous Materials B. 84, 57; (2001).
- [3] A. Yağcıgan, N.O. Pekmez, A. Yıldız, Electrochim. Acta 51, 2949; (2006).
- [4] A. Yağcıgan, N.O. Pekmez, A. Yıldız, Electrochim. Acta 53, 2474 ; (2008).
- [5] L.M.Martins dos Santos, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, A. Adenier, L.M. Abrantes, P.C. Lacaze, J. Electroanal. Chem. 587, 67; (2006).
- [6] J.L. Camalet, J.C. Lacroix, S. Aeiyaçh, K. Chane-Ching, P.C. Lacaze, Synthetic Met. 93, 133; (1998).
- [7] K. Shah, J. Iroh, Synthetic Met. 132, 35; (2002).
- [8] N. Boualla, F.H. Saad, B.H.Hassan, Z.D. Benzian. ScienceLib Editions Mersenne : 4, N° 120305 ,ISSN 2111-4706 ; (2012).
- [9] Gomri Fatima. Thèse de doctorat. Université de Ferhat Abbas Sétif. Algérie. (2010).
- [10] I. Toumi, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon ; journal of Alloys and Compounds 551, 212-218; (2013).
- [11] V. H. Hung, R. Holze, Chem. Mater. 18, 1976–1980; (2006).
- [12] S. Madakbas, K. Esmer, E. Kayahan, Y. Yumak, Sci. Eng. Compos. Mater. 17, 145–153; (2010).
- [13] N. M.Hosny,Canadian journal of analytical Sciences and Spectroscopie, vol 53 n°1, (2008).
- [14] W. Wei, WW. Focke, GE. Wnek, A. Ray, AG. Mac Diarmid. J Phys Chem; 93: 495; (1989).
- [15] M. Çelik, M. Önal, J. Polym. Res. 14, 313–317; (2007).
- [16] F.J. Anaissi, G.J.F. Demets, R.A. Timm, H.E. Toma, Mater. Sci. Eng., A 347, 374–381; (2003).
- [17] W. Jia, E. Segal, D. Kornemandel, Y. Lamhot, M. Narkis, A. Siegmann, Synth. Met. 128, 115–120; (2002).

CHAPITRE V

NANOCOMPOSITES POLYMERES CONDUCTEURS/VASE

NANOCOMPOSITES POLYMERES CONDUCTEURS/VASE

I. Introduction

Les interactions entre les constituants des composés organiques et inorganiques dans les systèmes complexes et l'organisation de ceux-ci influence fortement sur les propriétés des matériaux [1-5].

Ce chapitre sera consacré à étudier la synthèse des nanocomposites polymères conducteurs/vase

la vase a été récupérée de la violation du barrage de chorfa (ouest de l'Algérie) et sa structure est analysée par: FRX, FT-IR, MEB, ATD et ATG.

Pour les composés on présente plus particulièrement les conditions opératoires avant d'être caractérisés par la spectroscopie infra rouge (FR), ultra violet (UV) et la diffraction des rayons X (DRX) dont l'identification des structures suivie par un résumé des testes de solubilité effectués dans différents solvants puis une conclusion sur les résultats obtenus.

II. Caractérisation de la vase

II. 1. Etude par FRX

Les résultats de l'analyse chimique quantitative du la vase réalisée par la FRX sont reportés dans le tableau V.1.

Tableau V. 1 : La composition chimique de la vase de chorfa.

Elément	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	MnO ₂	P.F
Pourcentage %	29.37	18.22	9.12	3.84	1.33	0.89	0.53	0.20	0.04	36.46

La silice, le calcium, l'alumine et la chaux sont les oxydes constitutifs majoritaires dans la vase. En revanche on note une forte proportion de la perte au feu due probablement au dégagement d'eau et de dioxyde de carbone.

Par ailleurs la teneur en silice est très importante (29.37 %), ce qui conduit à un rapport massique SiO₂/Al₂O₃ égale à 3.22. Dans les argiles type 2/1, du fait des

nombreuse substitutions, les valeurs du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont généralement comprise entre 2 et 4 [6]. Ces valeurs élevées suggèrent la présence d'une quantité importante de la silice libre. La teneur en oxyde de fer est assez importante ; d'après la littérature [7,8] le fer se trouve sous forme d'hydroxydes, à savoir la goethite (FeOOH), et/ou d'oxyde tels que l'hématite et la maghémite (Fe_2O_3). Enfin, la teneur élevée en CaO suggèrerait la présence de calcite CaCO_3 ainsi que la dolomie $\text{MgCa}(\text{CO}_3)$ vue la teneur non négligeable en magnésie MgO .

II. 2. Etude par IR

Le spectre FT-IR présenté dans la Figure V. 1 correspondant à la vase brute.

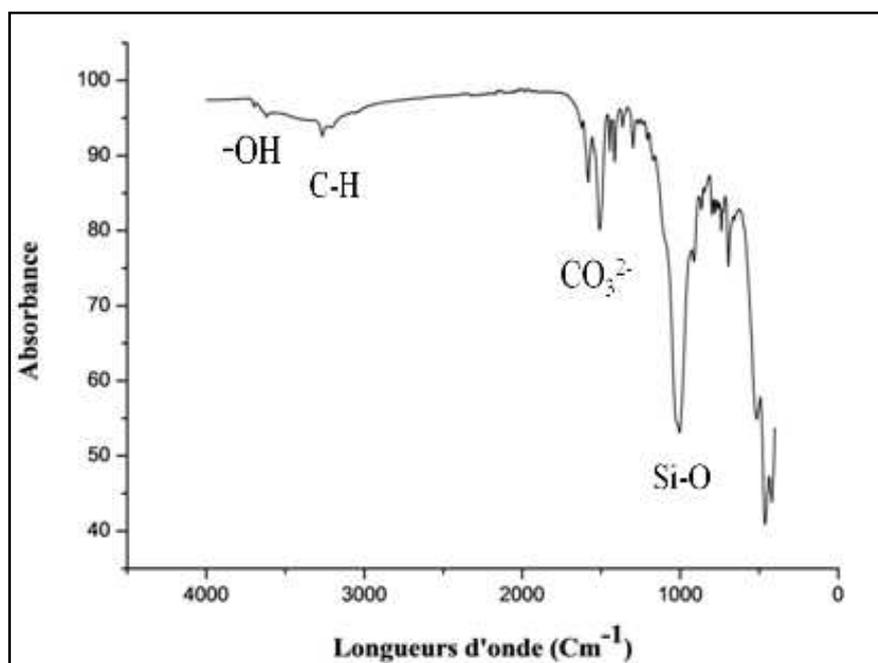


Figure V. 1: Spectre FT-IR de la vase brute.

Selon la figure V. 1, on identifie la vase brute comme suit :

- 3613 cm^{-1} : Bande d'adsorption représentant les vibrations de valence OH cette bande caractérise à la montmorillonite, en générale les minéraux 2/1 sont caractérisés par une bande principales dont le max est à 3613 cm^{-1} , elles sont attribués à des OH liées à 2 Al.
- 3261 cm^{-1} : Valence de Vibration C-H.
- 1500 cm^{-1} : Bande caractéristique des carbonates CO_3^{2-} .

- 1010 cm^{-1} : Valence de vibration de Si-O.
- 840 cm^{-1} : Vibration Mg ou Al lié à des OH.
- 733 cm^{-1} : Vibration Mg ou Fe^{+3} lié à des OH.
- 712 cm^{-1} : Vibration Al-OH.
- 688 cm^{-1} : Vibration Mg-O.
- 457 cm^{-1} : Attribuées à la vibration de déformation des liaisons Si-OM.

M peut être Mg, Al ou Fe.

II. 3. Eude par MEB

La vase a été observée en MEB (Figure V.2 et V.3) afin de visualiser l'organisation et la morphologie des agrégats de particules solides.

Il apparaît clairement la forme arrondis des grains du matériau qui sont de différentes tailles. Parmi ces grains il y a ceux qui sont libres et ordonnés et autres attachés. Les clichés d'agrandissement 5000 et 6000 montrent une superposition et un empilement de feuillets qui ne sont pas très bien définis, mais qui représentent sans doute les couches de feuillets d'argile.

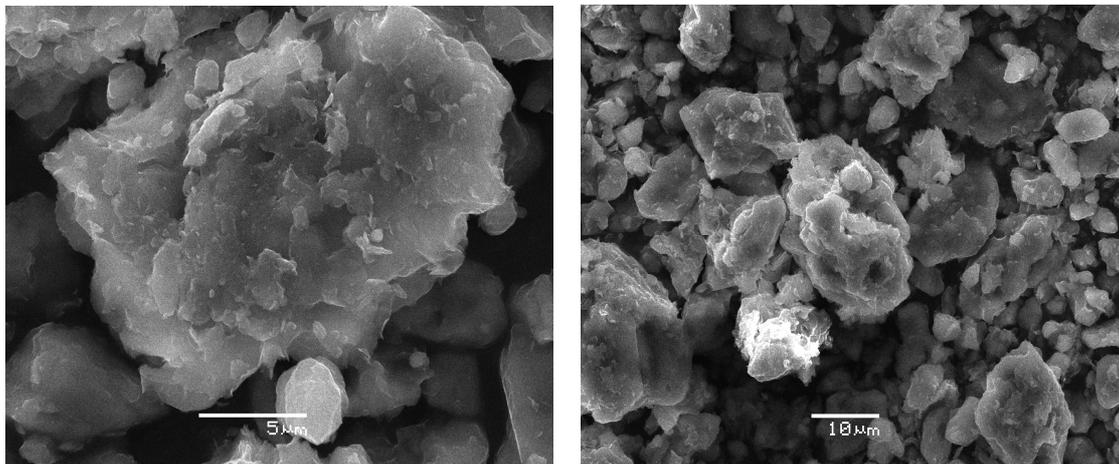


Figure V. 2: Clichés MEB de la vase brute agrandissement 5000 et 1600.

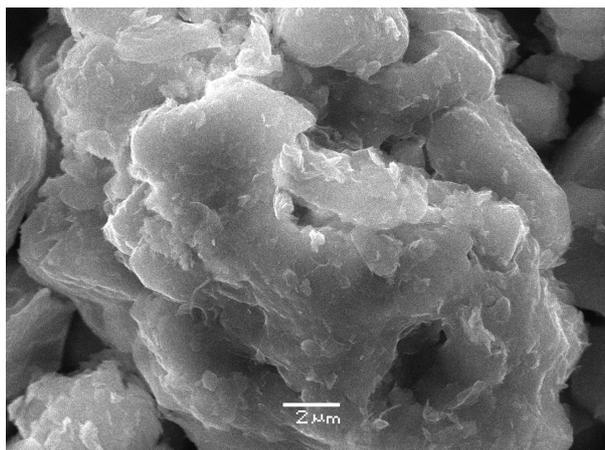


Figure V. 3: Cliché MEB de la vase brute agrandissement 6000.

II. 4. Etude par ATG et ATD

Bien que les propriétés physicochimiques des matières premières brutes ne soient pas significatives, elles peuvent être facilement améliorées au moyen d'un traitement thermique. Ce pendant nous avons calciné la vase brute à l'air libre dans un four à moufle à des températures de 600, 800 et 1000°C, pendant une durée d'une heure, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Ces températures ont été choisies suite à l'étude effectuée par analyse thermique différentielle et gravimétrie (Figure V. 4).

L'analyse thermique différentielle consiste à suivre en continu les variations structurales et changement de phase d'un échantillon en fonction de la température. Elle nous permet de connaître la température maximale où se passe la réaction de perte. Tandis que l'ATG nous informe sur les pertes de masse lors de la montée de la température.

L'origine des accidents observés en ATD réside dans la manifestation d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur, ou encore l'intervention dans un domaine étroit de température d'une forte variation de la chaleur spécifique. Les résultats de cette analyse effectuée sous atmosphère inerte (N₂) sont représentés sur la figure V.4.

On note l'existence d'un grand pic endothermique qui débute vers 500°C et qui se termine à 1000°C avec un petit crochet à 800°C qui correspond vraisemblablement à la décarbonatation de la magnésie et de la chaux.

Concernant l'ATG on constate la formation de quatre paliers de perte de masse différents :

- Entre - 0 et 200°C : départ d'eau libre
- 200 et 600°C : départ de l'eau de constitution
- 600 et 800°C : une perte considérable de masse générée par le dégagement de CO₂.
- 800 et 1000°C : ligne droite signe d'absence de perte.

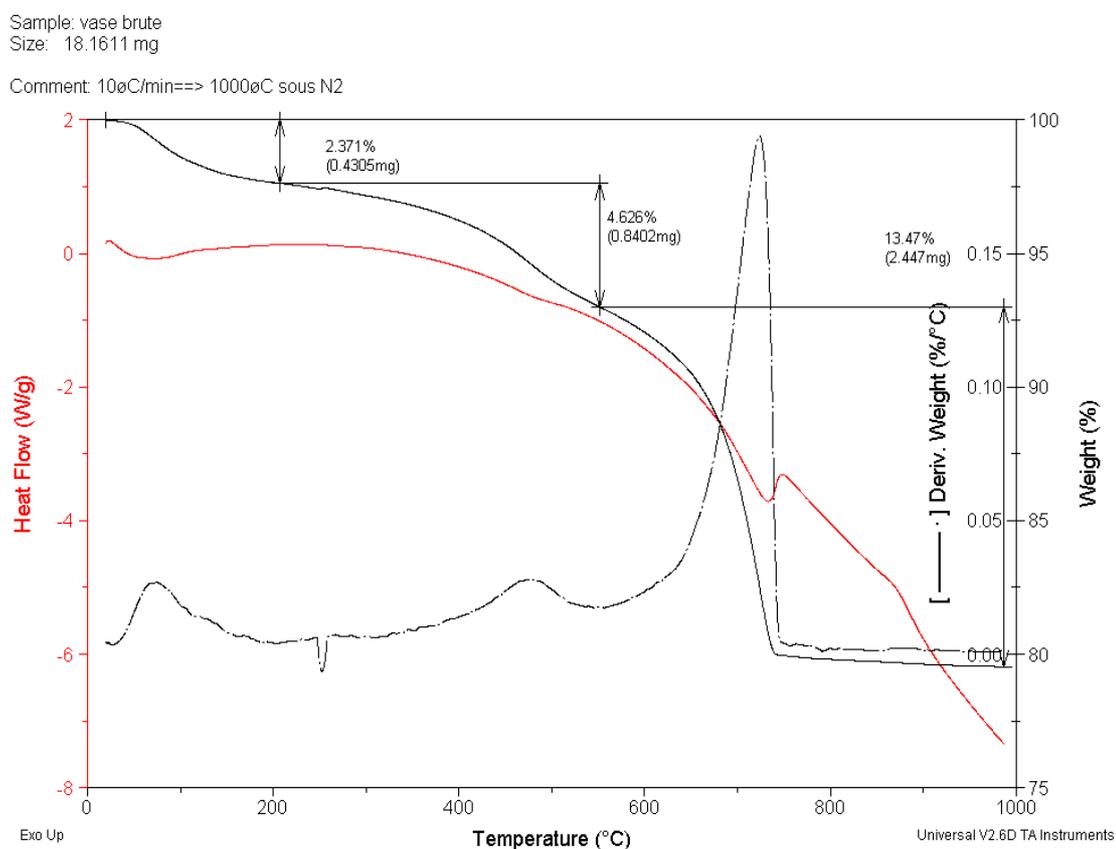


Figure V. 4: Courbes ATG et ATD de la vase du Chorfa.

III. Procédure expérimentales des nanocomposites (polymères/vase)

Les nanocomposites/polymères conducteurs:vase ont été synthétisés par voie in-situ. Les conditions opératoires sont reportées sur le tableau V. 2.

Tableau V. 2 : Conditions expérimentales des nanocomposites: polymères conducteurs/Vase.

Produits	La vase	Aniline et ou N-ethylaniline	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Conditions expérimentales	
Quantité	0.5g	0.022 M	0.022 M	Le temps	La température
				24 h	25 °C

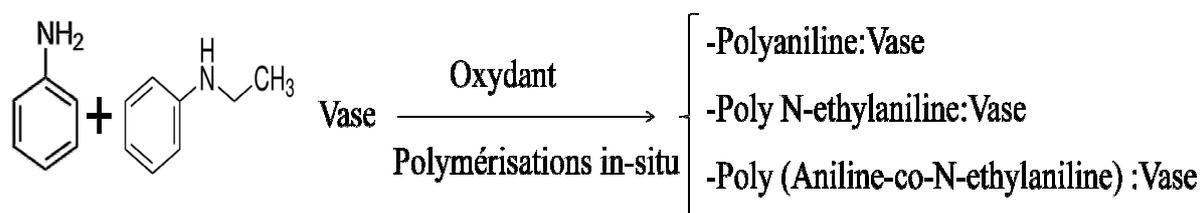


Figure V. 5: Schéma réactionnel de la polymérisation de la polyaniline, le poly N-ethylaniline et les poly (AN-co-NEA) renforcés par la vase d'argile.

◆ Les produits résolus sous forme d'une poudre marron foncé.

Les rendements des nanocomposites: polymères conducteurs/Vase sont présentés ci-dessous (tableau V. 3):

Tableau V. 3 : Les rendements des nanocomposites obtenus à base d'aniline, la N-ethylaniline et leurs copolymères renforcés par la vase.

Les produits	Les homopolymères		Les copolymères: Poly (AN-co-NEA)				
	AN	NEA	(50-50)	(80-20)	(20-80)	(60-40)	(40-60)
Rdt (%)	12.86	43.42	58.90	51.90	42.50	54.02	43.30

Les Poly (AN-co-NEA)/Vase présentent des bons rendements par rapport à celle des homopolymères ce qui montre que la synthèse des composites a tendance à la formation des matrices copolymères que les matrices homopolymères.

IV. Caractérisation des nanocomposites (polymères/vase)

Les produits sont analysés par la spectroscopie infra rouge (FT-IR), ultra violet (UV) et la diffraction des rayons X (DRX).

IV. 1. Etude par IR

Les spectres FT-IR des phases hybrides PANI, PNEA et les poly(AN-NEA)/Vase sont montrés sur la figure V. 6; et les principales bandes sont résumées au tableau V. 4:

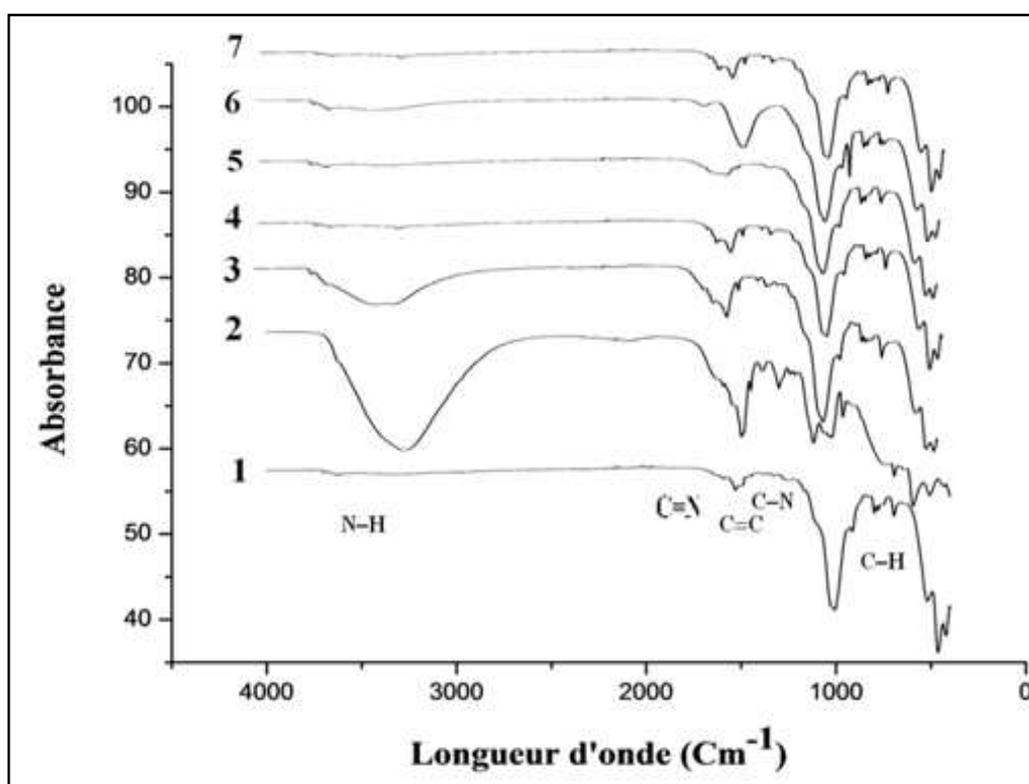


Figure V. 6: Spectres infrarouge des nanocomposites polymères conducteurs/vase à différentes fractions molaires:

- 1) Polyaniline
- 2) Poly N-ethylaniline
- 3) Poly (AN-co-NEA): (50-50)
- 4) Poly (AN-co-NEA): (80-20)
- 5) Poly (AN-co-NEA): (20-80)
- 6) Poly (AN-co-NEA): (60-40)
- 7) Poly (AN-co-NEA): (40-60)

L'étude par FT-IR (figure V.6) des composites montre l'existence d'une bande large de déformation située entre 3246 et 3618 cm^{-1} , de la liaison N-H.

Une bande d'élongation d'une intensité moyenne entre 1500 et 1620 cm^{-1} de la liaison $-\text{C}=\text{N}$ associé aux vibrations quinone diimines.

Une bande d'élongation d'une faible intensité située entre 1420 et 1488 cm^{-1} de la liaison $-\text{C}=\text{C}$ du groupement benzènes diamines.

Une bande d'élongation d'une intensité variable de la liaison $-\text{C}-\text{N}$ entre 1301 et 1386 cm^{-1} .

Une bande déformation d'une faible intensité de la liaison $\text{C}-\text{H}$ entre 686 et 790 cm^{-1} [9].

Les bandes des liaisons Si-O et Al-OH se trouve à 1010 cm^{-1} et 705 cm^{-1} respectivement assurant la présence de la vase.

On observe toutefois que les bandes relatives au polymères/vase sont plus intenses que celle de la vase brute et cela est du à l'insertion des polymères dans l'argile.

Tableau V. 4 : Les principales bandes d'absorption des Poly(AN-co-NEA)/vase.

Fonction caractérisé	PANI/vase	PNEA/vase	Poly(AN-co-NEA)/vase				
			(50-50)	(80-20)	(20-80)	(60-40)	(40-60)
-N-H	3618	3267	3337	3246	3613	3368	3246
-C=N	1520	1588	1515	1500	1500	1608	1620
-C=C	1486	1424	1420	1439	1430	1429	1488
-C-N	1332	1386	1332	1336	1301	1305	1386
-C-H	790	686	781	781	689	781	788

IV. 2. Etude par UV

La figure V. 7 présente les spectres d'absorption UV-visible des nanocomposites: polymères conducteurs /Vase.

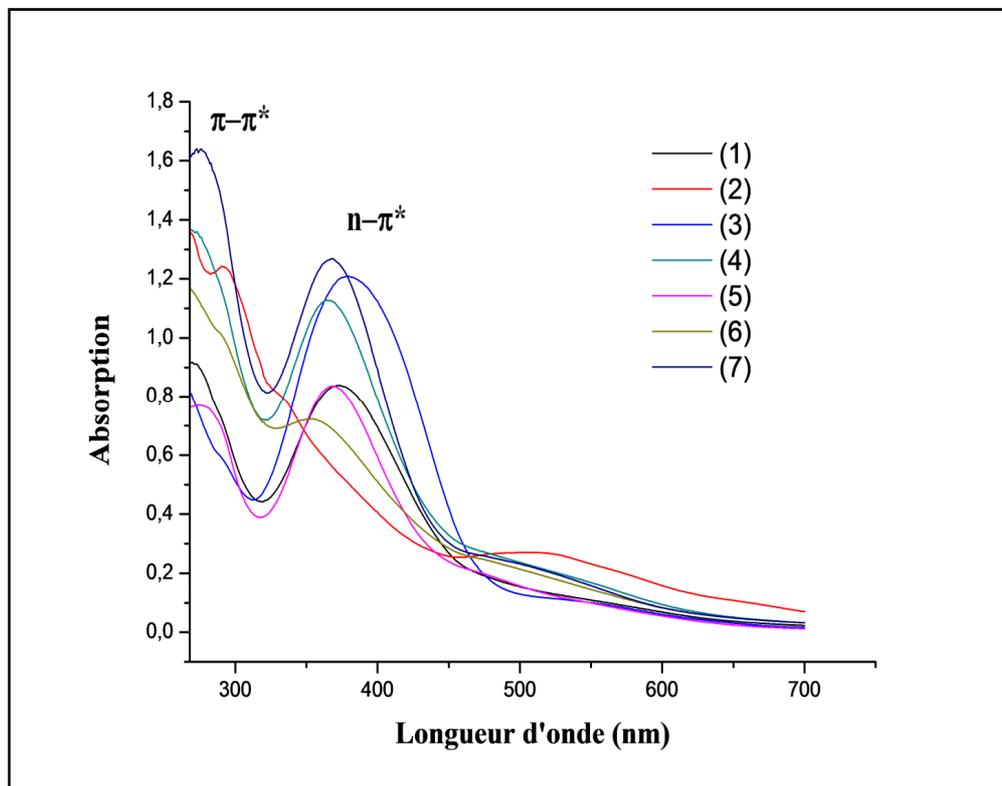


Figure V. 7: Spectres UV visible des nanocomposites: polymères conducteurs/vase à différentes fractions molaires:

- 1) Polyaniline
- 2) Poly N-ethylaniline
- 3) Poly (AN-co-NEA): (50-50)
- 4) Poly (AN-co-NEA): (80-20)
- 5) Poly (AN-co-NEA): (20-80)
- 6) Poly (AN-co-NEA): (60-40)
- 7) Poly (AN-co-NEA): (40-60)

D'après les résultats des spectres UV-visible enregistrés de la polyaniline, le poly N-ethylaniline et leurs copolymères renforcés par la vase, on distingue les longueurs d'ondes suivantes:

La polyaniline montre l'apparition de deux bandes d'absorbance d'une variable intensité : l'une à 269 nm de la transition π - π^* des groupements benzenoides et l'autre à 371 nm de la transition n- π^* des groupes quinoïde [10-14].

Le poly N-ethylaniline présente trois bandes : à 263 nm de la transition π - π^* des groupements benzenoides, à 289 nm de la transition n- π^* des groupes quinoïde et à 512 correspond à la transition π - π^* du système -N=

Alors que les poly (AN-co-NEA) présentent deux bandes d'absorption entre 264 et 278 nm de la transition π - π^* attribuée au groupement benzenoïde et entre 353 et 381 nm de la transition n- π^* des groupes quinoïde.

II. 3. Etude par DRX

Dans la figure V. 8 on présente les diffractogrammes RX de la vase brute et de celle traitée.

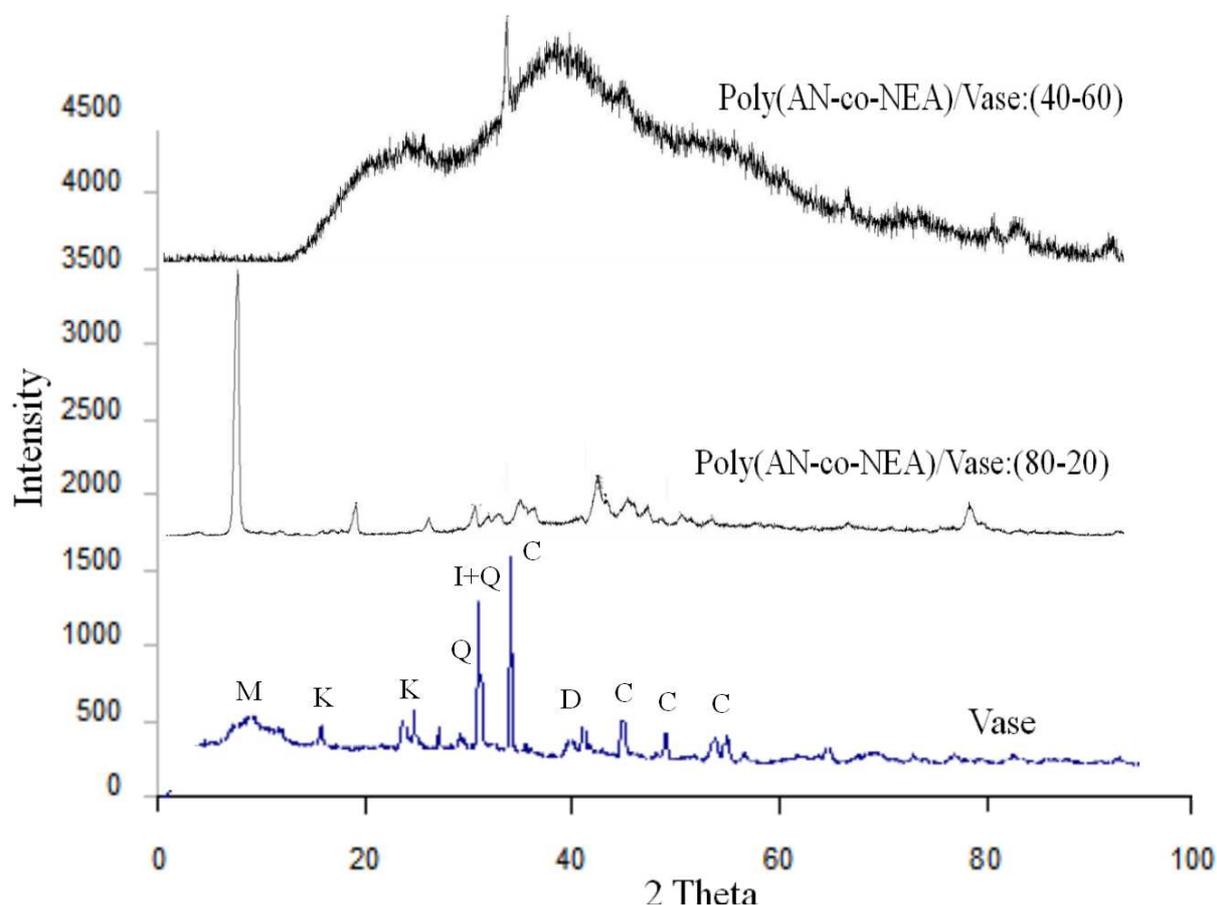


Figure V. 8: Spectre DRX de la vase brute: Montmorillonite (M), Illite (I), Kaolinite (K), Quartz (Q), Calcite (C) et Dolomie (D); Poly (AN-co-NEA)/Vase:(80-20) et Poly (AN-co-NEA)/Vase:(40-60).

L'identification de diffractogramme de la vase brute révèle la présence de la calcite, de l'illite, et du quartz comme composants majoritaires. Les autres composés minoritaires sont la montmorillonite, la kaolinite et la dolomie.

Les angles de diffractions relatives aux raies les plus intenses sont reportés comme suit : la calcite à $2\theta = 34^\circ ; 46^\circ$, l'illite ($2\theta = 32^\circ ; 43^\circ$) et quartz ($2\theta = 24,42^\circ ; 26,34^\circ$), on note aussi la kaolinite ($2\theta = 14,50^\circ$) et montmorillonite ($2\theta = 7,46^\circ$).

Pour les nanocomposites ; on constate qu'il existe bien une différence apparente dans l'allure des spectres, les pics deviennent de moins en moins prononcés révélant, l'évolution de l'intercalation des polymères dans l'espace interfoliaire de la vase quand la concentration augmente. Les interactions matrice-charge sont favorisées pour obtenir la forme intercalée.

IV. 4. Teste de solubilité

Les nanocomposites synthétisés obéissent à un test de solubilité par différents solvants et les résultats sont présentés dans le Tableau V. 6.

Tableau V. 6: Les testes de solubilité des nanocomposites (polymères/vase).

Les solvants	AN	NEA	Les copolymères: Poly (AN-co-NEA)				
			(50-50)	(80-20)	(20-80)	(60-40)	(40-60)
Diméthylformamide	PS	S	PS	S	S	S	S
Ethanol	IS	S	PS	S	PS	PS	S
Ethylène glycol	PS	S	PS	PS	PS	PS	S
Dichloromethane	IS	S	PS	S	PS	S	PS
Dichloroethane	IS	PS	PS	S	S	PS	S
Diméthylsulfoxyde	S	S	S	S	S	S	S
Diéthyléthère	IS	S	S	S	S	S	S
Methanol	IS	PS	PS	PS	PS	IS	PS
Dioxane	PS	PS	S	PS	S	PS	PS

S : Soluble PS : Peu soluble IS : Insoluble

Les nanocomposites sont totalement solubles dans le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, le diéthyléthère et présentent une solubilité partielle dans le dichloromethane, l'éthanol et le dichloroethane et ils sont insolubles dans l'éthylène

glycol, le dioxane et le methanol. Cependant les nanocomposites à matrice PNEA et les poly (AN-co-NEA) présentent une bonne solubilité par rapport à celle du PANI.

V. Conclusion

Les résultats des nanocomposites : polymères conducteurs/vase élaborés par voie in-situ ont aboutis aux conclusions suivantes:

Les resultats de la FT-IR, MEB, ATG et ATD sont encourageants pour l'utilisation de la vase comme renfort des nanocomposites.

L'analyse FT-IR, UV et DRX confirment bien la présence des deux phases organique/inorganique.

La solubilité de la polyaniline est rendue possible dans les solvants polaires de leur copolymérisation avec le poly N-ethylaniline.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. W. Gilman. *Chem. Mater.* 12, 1866, (2002).
- [2] P. Amarelis. *These de doctorat. Université Paris 6.* (2005).
- [3] H. Zengin, G. Kalayc. *Materials Chemistry and Physics.* 120, 46-53, (2010).
- [4] W. Thongruang, R. J. Spontak, M. Balik. *Polymer.* 43, 2279-2286, (2002).
- [5] M. A. Bavio, G.C. Acosta, T. Kessler. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 8582-8589, (2014).
- [6] V. J. Inglezakis, M. D. Loizido, H.P. Grigolopoulou, *J. Colloid Interf. Sci.* 261, 49, (2003).
- [7] C. Quintelas, Z. Rocha, B. Silva, B. Fonseca, *Chem. Eng. J.* 149, 319, (2009).
- [8] Y. Jiang, H. Pang, B. Liao, *J. Hazard. Mater.* 164, 1, (2009).
- [9] M. Trchova, I. Sapurina, 'FTIR Spectroscopy of ordered polyaniline films ' *Synthetic Metals* 135-136 P. 305-306 (2003).
- [10] T. Abdiryim, Z. Xiao-Gang and R. Jamal, *Mater. Chem. Phys.* 90, 367, (2005).
- [11] Q. Yang, Y. Zhang, H. Li, Y. Zhang, M. Liu, J. Luo, L. Tan, H. Tang, S. Yao. *Talanta.* 81 P, 664-672, (2010).
- [12] Y.H. Kim, C. Foster, j. C. Chiang, A. J. Heeger. *Synthetic Metals.* 29 285-290, (1989).
- [13] F. L. Lu, F. Wudll, M. Nowak, A. J. Heeger. *Journal of the American Chemical Society.* 108, 8311-8313, (1986).
- [14] A. Shakoor, T.Z. Rizvi, A. Nawaz. *Journal of materials Science: Materials in electronics.* 22, 1076-1080, (2011).

CHAPITRE VI

NANOCOMPOSITES POLYMERES CONDUCTEURS/OXYDE
DE ZINC

NANOCOMPOSITES POLYMERES CONDUCTEURS /OXYDE DE ZINC

I. Introduction

Dans le présent chapitre nous allons étudier une nouvelle stratégie d'élaboration des nanoparticules par une étude de la nanostructuration de matrices polymères conducteurs à savoir la polyaniline, le poly N-ethylaniline dopés par l'oxyde de zinc.

L'introduction de nanoparticules métalliques d'oxyde de zinc de type n dans les polymères conducteurs de types p sont très intéressants pour les LED UV et des applications OLED. Comme le ZnO à une forte absorption dans la gamme UV de plus il a une forte mobilité électronique [1-4] et que les polymères conjugués ont une mobilité des trous plus grande que celle des électrons, il est donc intéressant d'essayer de profiter des avantages des deux matériaux lorsqu'ils sont mélangés afin d'améliorer l'efficacité d'émission lumineuse [5-7].

Les produits seront caractérisés en utilisant à la fois la spectroscopie infra rouge (FT-IR), ultra violet (UV) et la diffraction des rayons X (DRX).

II. Caractérisation de l'oxyde de zinc

Avant d'entamer la caractérisation des nanocomposites: polymères conducteurs /ZnO, on a caractérisé la poudre d'oxyde de zinc utilisée pour le dopage des polymères.

II. 1. Etude par IR

La figure VI. 1 présente le spectre FT-IR de l'oxyde de zinc.

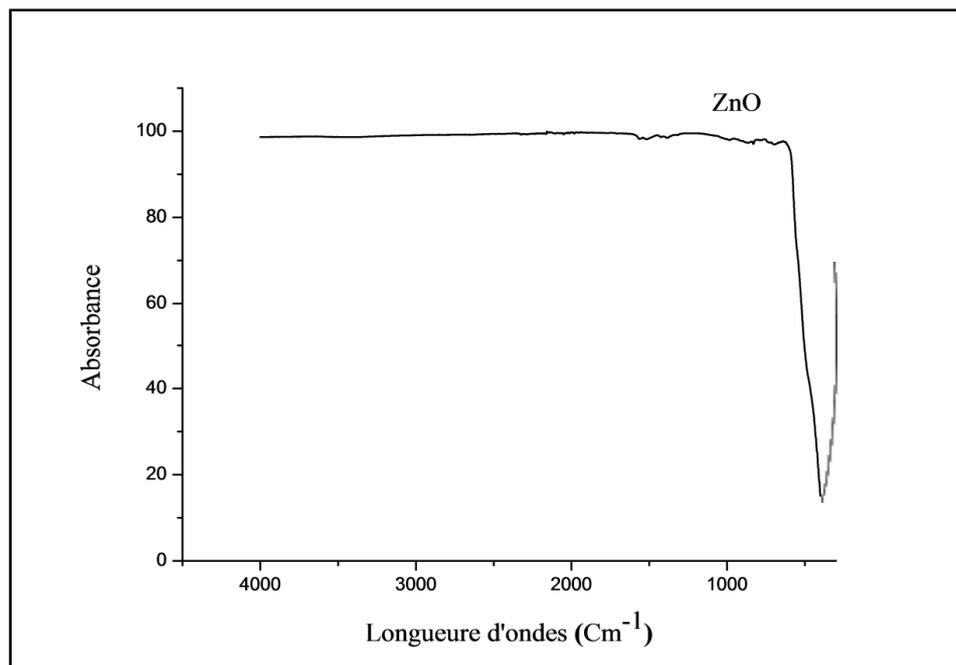


Figure VI. 1: Spectre FT-IR de l'oxyde de zinc.

La principale bande d'absorption qui apparaisse sur le spectre FT-IR de l'oxyde de zinc se trouve à 400 cm^{-1} de la liaison Zn-O [8, 9].

III. Procédure expérimentales des nanocomposites (polymères/ZnO)

Les nanocomposites : polymères conducteurs renforcés par l'oxyde de zinc ont été synthétisés par voie in-situ, Le tableau VI.1 regroupe les conditions expérimentales.

Tableau VI. 1: Conditions expérimentales des nanocomposites: polymères conducteurs/ZnO.

Produits	Oxyde de zinc	Aniline et ou N- ethylaniline	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Conditions expérimentales	
Quantité	0.5g	0.022 M	0.022 M	Le temps	La température
				24 h	25 °C

La synthèse se schématise comme suite (Figure VI. 2):

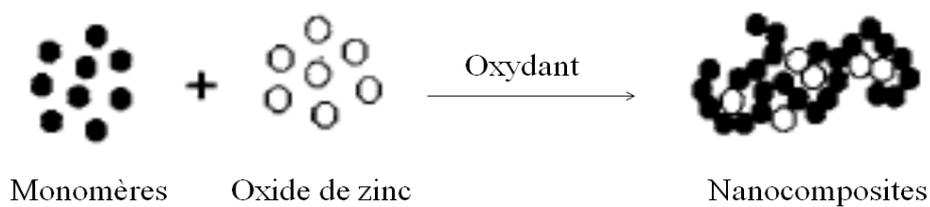


Figure VI. 2: Schéma réactionnel de la polymérisation des poly (AN-co-NEA) en présence de l'oxyde de zinc.

◆ Les produits résolus sous forme d'une poudre noire.

Les rendements des nanocomposites: polymères conducteurs/ZnO sont regroupés dans le tableau VI. 2.

Tableau VI. 2: Les rendements des nanocomposites obtenus à base d'aniline, la N-ethylaniline et leurs copolymères renforcés par l'oxyde de zinc.

Produits	Rendements (%)
PANI/ZnO	68.57
PNEA/ZnO	89.47
Poly (AN-co-NEA)/ZnO : (50-50)	53.42
Poly (AN-co-NEA)/ZnO : (80-20)	85.55
Poly (AN-co-NEA)/ZnO : (20-80)	59.76
Poly (AN-co-NEA)/ZnO : (60-40)	61.11
Poly (AN-co-NEA)/ZnO : (40-60)	86.80

Les résultats du Tableau VI. 2 confirme bien l'influence des fractions molaires sur les valeurs du rendement ou la valeur maximale est enregistrée pour la polyaniline (89.47%) ce qui indique que la synthèse à une tendance à la formation des homopolymères que des copolymères.

IV. Caractérisation des nanocomposites (polymères/ZnO)

La structure des nanocomposites obtenus a été étudiée par FT-IR, UV et DRX.

IV. 1. Etude par IR

Les spectres FT-IR (figure VI. 3) présentent les bandes relatives aux nanocomposites: polymères/ZnO.

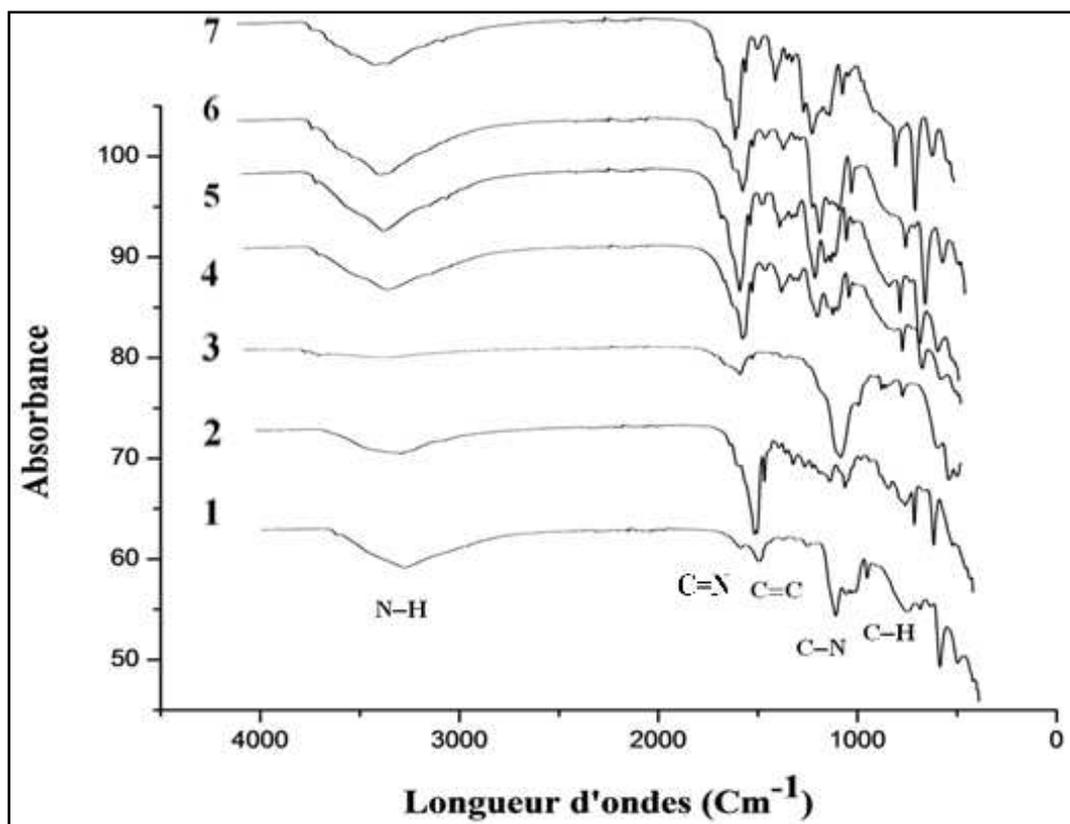


Figure VI. 3: Spectres infrarouge des nanoparticules: polymères conducteurs/
Oxyde de zinc à différentes fractions molaires:

- 1) Polyaniline
- 2) Poly N-ethylaniline
- 3) Poly (AN-co-NEA): (50-50)
- 4) Poly (AN-co-NEA): (80-20)
- 5) Poly (AN-co-NEA): (20-80)
- 6) Poly (AN-co-NEA): (60-40)
- 7) Poly (AN-co-NEA): (40-60)

Les spectres en infrarouge (figure VI.3) des composites montrent la présence des bandes caractéristiques suivantes [10, 12]:

Une bande large située entre $3224-3388\text{ cm}^{-1}$ de la liaison $-N-H$.

Une bande d'élongation d'une intensité moyenne entre 1496 et 1508 cm^{-1} de la liaison $-C=N$ associé aux vibrations quinone diimines [13].

Une bande d'élongation d'une faible intensité entre 1390 et 1448 cm^{-1} de la liaison $-C=C$ du groupement benzènes diamines.

Une bande d'élongation d'une intensité variable de la liaison -C-N située entre 1118 et 1229 cm^{-1} .

Une bande déformation d'une faible intensité de la liaison C-H située entre 753 et 966 cm^{-1} .

La bande qui se trouve entre 500 et 520 cm^{-1} correspond à la liaison ZnO.

La bande située vers 3477 cm^{-1} correspond aux vibrations des groupes OH sur la surface des nanoparticules [14]. C'est-à-dire l'oxyde de zinc se lie de façon covalente aux polymères. Ce qui confirme bien l'existence d'une forte interaction entre la charge et la matrice [15-17].

Les principales bandes de vibration ont été évalué dans le tableau ci-dessous.

Tableau VI. 3 : Les principales bandes d'absorption des Poly(AN-co-NEA)/Oxyde de zinc.

Fonction caractérisé	PANI/ZnO	PNEA/ZnO	Poly(AN-co-NEA)/ ZnO				
			(50-50)	(80-20)	(20-80)	(60-40)	(40-60)
-N-H	3300	3310	3300	3324	3327	3386	3388
-C=N	1496	1500	1503	1501	1498	1501	1508
-C=C	1390	1424	1424	1429	1430	1429	1448
-C-N	1118	1120	1119	1118	1127	1128	1129
-C-H	753	757	800	828	850	961	966
Zn-O	500	505	508	506	506	510	520

IV. 2. Etude par UV

La figure VI. 4 présente les spectres d'absorption UV-visible des nanocomposites: polymères conducteurs dopés par l'oxyde de zinc.

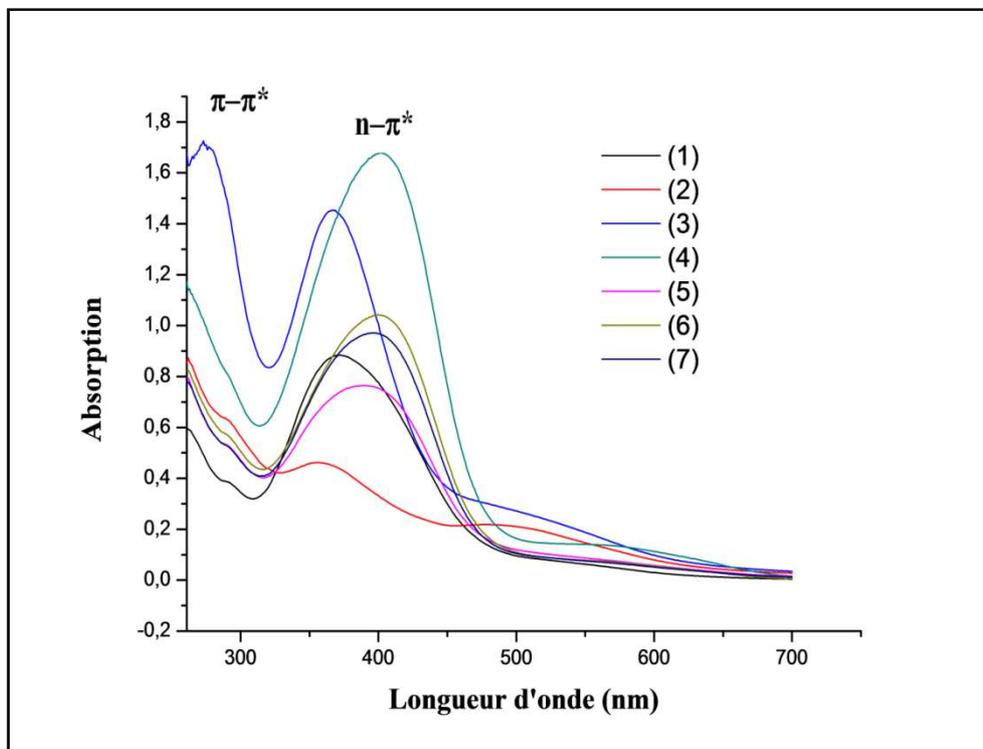


Figure VI. 4: Spectres UV visible des nanocomposites: polymères conducteurs: Oxyde de zinc à différentes fractions molaires.

- 1) Polyaniline
- 2) Poly N-ethylaniline
- 3) Poly (AN-co-NEA): (50-50)
- 4) Poly (AN-co-NEA): (80-20)
- 5) Poly (AN-co-NEA): (20-80)
- 6) Poly (AN-co-NEA): (60-40)
- 7) Poly (AN-co-NEA): (40-60)

D'après les résultats des spectres UV visible de l'aniline, la N-ethylaniline et leurs copolymères renforcés par l'oxyde de zinc, on constate les longueurs d'ondes suivantes :

La polyaniline présente deux bandes d'absorbance d'une variable intensité : l'une à 263 nm de la transition $\pi-\pi^*$ des groupements benzenoides et l'autre à 372 nm de la transition $n-\pi^*$ des groupes quinoïde [18].

Le poly N-ethylaniline présente trois bandes centrées à 263 nm de la transition $\pi-\pi^*$ des groupements benzenoides, à 358 nm de la transition $n-\pi^*$ des groupes quinoïde et à 495 nm correspond à la transition $\pi-\pi^*$ du système $-N=$

Les poly (AN-co-NEA) présentent deux bandes d'absorption entre 260 et 275 nm de la transition $\pi-\pi^*$ du groupement benzenoïde et entre 365 et 404 nm de la transition $n-\pi^*$ des groupes quinoïde et la troisième bande à 570 nm de la transition $\pi-\pi^*$ du système $-N=$ dans le poly (AN-co-NEA) à 50/50.

IV. 3. Etude par DRX

La figure VI. 5 compare les diffractogrammes RX de l'oxyde de zinc pur et des nanocomposites.

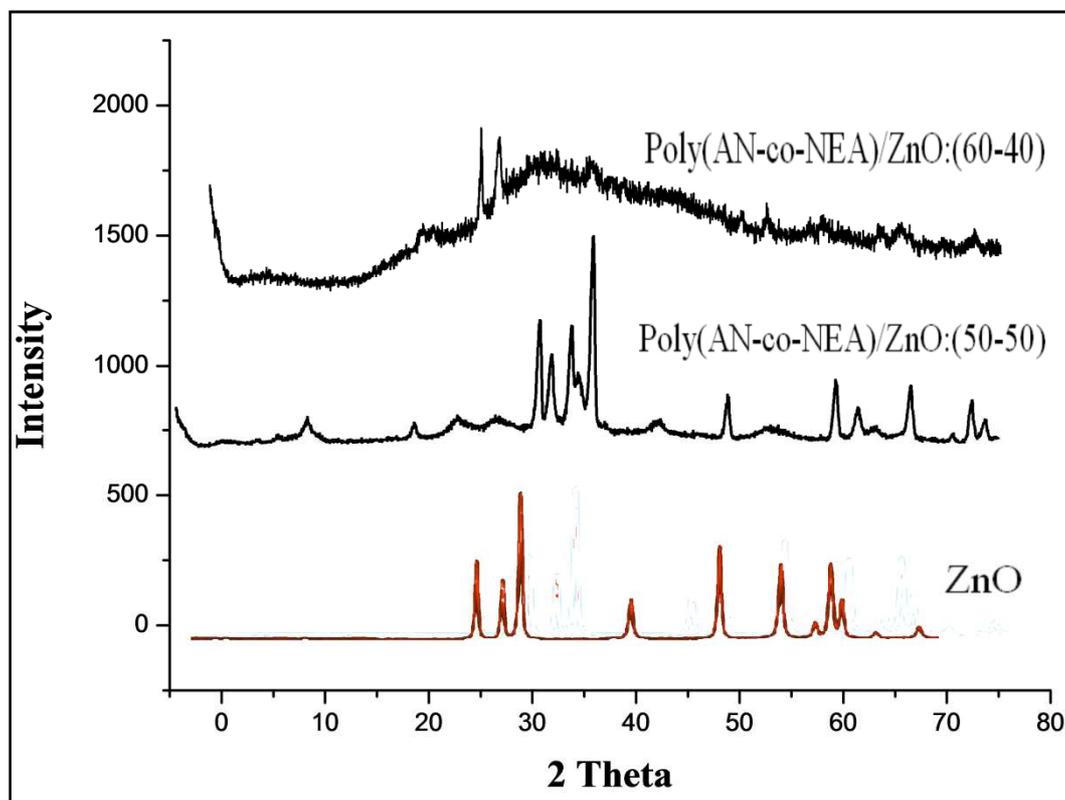


Figure VI. 5: Diffractogrammes RX de ZnO, Poly (AN-co-NEA)/ZnO:(50-50) et Poly (AN-co-NEA)/ZnO:(60-40).

On observe sur le diagramme de diffraction des rayons X (Fig. VI.5) des pics situés à $2\theta = 25.1^\circ$, 26.72° , 28.58° et 47.630° . Ces pics correspondent aux plans de diffraction (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) et (202) de la structure hexagonale de l'oxyde de zinc [19].

Le pic qui se présente à $2\theta = 26.60^\circ$ implique la formation de la polyaniline à son état emeraldine base. L'interaction entre l'oxyde de zinc et les matrices a été justifiée par les pics situés à $2\theta = 44.1^\circ$, 73.86° et 74° [20] plus la diminution de leurs intensités.

IV. 4. Teste de solubilité

Les résultats des testes de solubilité effectués sur la polyaniline/ZnO, le poly N-ethylaniline/ZnO et les poly (AN-co-NEA)/ZnO sont regroupés dans le tableau VI. 4.

Tableau VI. 4 : Les testes de solubilité des nanocomposites (polymères/ZnO).

Les solvants	AN	NEA	Les copolymères: Poly (AN-co-NEA)				
			(50-50)	(80-20)	(20-80)	(60-40)	(40-60)
Diméthylformamide	PS	S	S	S	S	S	S
Ethanol	S	S	PS	S	S	PS	PS
Ethylène glycol	IS	PS	PS	PS	IS	PS	PS
Dichloromethane	IS	S	PS	PS	S	PS	PS
Dichloroethane	S	PS	PS	PS	S	S	S
Diméthylsulfoxyde	S	S	S	S	S	S	S
Diéthyléthère	PS	PS	IS	PS	PS	S	S
Methanol	PS	PS	PS	PS	PS	PS	S
Dioxane	IS	S	S	PS	S	S	IS

S : Soluble, PS : Peu soluble, IS : Insoluble

Les nanocomposites sont totalement solubles dans le diméthylsulfoxyde et le diméthylformamide et présentent une solubilité partielle dans l'éthanol, le dichloromethane, le dichloroethane et ils sont insolubles dans l'éthylène glycol, le diéthyléthère, le methanol et le dioxane. Cependant les nanocomposites à matrice PNEA et les poly (AN-co-NEA) présentent une bonne solubilité par rapport à celle du PANI.

V. Conclusion

L'étude effectuée dans ce chapitre nous a permis d'élaborer des nanocomposites renforcés par l'oxyde de zinc et matrice polymères conducteurs.

Les résultats FT-IR et UV confirment bien l'interaction entre les matrices et la charge et les polymères révèlent les structures suivantes:

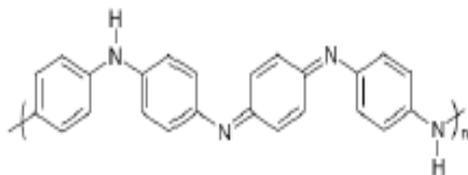


Figure VI. 6: La structure de la polyaniline.

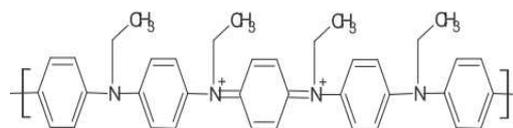


Figure VI. 7: La structure de poly N-ethylaniline.

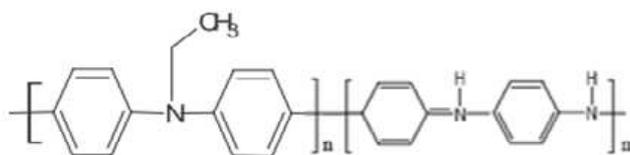


Figure VI. 8: La structure des poly(aniline-co-N-ethylaniline).

Les spectres DRX révélant l'interaction entre les polymères et l'oxyde de zinc.

La solubilité de la polyaniline est améliorée par sa copolymérisation avec le poly N-ethylaniline.

REFERNCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] H. Valizadeh, A. Azimi , Journal of the Iranian Chemical Society, 8 (1), p. 123–130, (2011).
- [2] J. Hong, Y. He Desalination, 302, p. 71–79, (2012).
- [3] S. Liang, K. Xiao, Y. Mo, X. Huang, Journal of Membrane Science, 394, p. 184–192, (2012).
- [4] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties Chem. Rev, 104 (9), 4063-4104, (2004).
- [5] C. Klingshrin, Chem. Phys Chem. 8, 782, (2007).
- [6] Z. L. Wang, Mater. Today7, 26, (2004).
- [7] Y. Cui, Q. Q. Wei, H. K. Park and C. M. Libera, Science 293, 1289, (2001).
- [8] S. Mallakpour, A. Abdolmaleki, S.E. Moosavi ; Polymer-Plastics Technology and Engineering (2015).
- [9] Shadpour Mallakpour , Nasrin Nouruzi ; doi:10.1016/j.polymer, 02.038, (2016).
- [10] B.K. Sharma, A.K. Gupta, N. Khare, S.K. Dhawan, H.C. Gupta ;Synthesis and characterization of polyaniline–ZnO composite and its dielectric behavior ;Synth. Met., 159, p. 391–395, (2009).
- [11] Ruman Alam, Mohammad Mobin' , Jeenat Aslam, applied surface science Volume 368, p 360–367, (2016).
- [12] B.K. Sharma, A.K. Gupta, N. Khare, S.K. Dhawan, H.C. Gupta Synthesis and characterization of polyaniline–ZnO composite and its dielectric behavior Synth. Met., 159, p. 391–395, (2009).
- [13] S. B. Kondawar, S. D. Bompilwar, V. S. Khati, S. R. Thakre, V. A. Tabhane, D. K. Burghate ; Scholars Research Library, 2 (1) p 247-253, (2010).
- [14] M R. Vaezi, Materials and Design, 28, p 1065, (2007).
- [15] Y. Wang, X. Jing, Kong J, Synth Met,157, p 269-275, (2007).
- [16] B K. Sharma, N. Khare, S K. Dhawan, H C. Gupta, J Alloys Compounds, 477, p 370-373, (2009).

- [17] Y. He, Powder Technol, 147,p 59– 63, (2004).
- [18] S. Xiong, S L. Phua, B S. Dunn, J. Ma , X. Lu, Chem Mater, 22, p 255-260, (2010).
- [19] Mallakpour S, Abdolmaleki A, and Rostami M. Polymer-Plastics Technology and Engineering; 53 (15):1615-1624, (2014).
- [20] Ruman Alam, Mohammad Mobin' , Jeenat Aslam ; Investigation of anti-corrosive properties of poly(aniline-co-2-pyridylamine-co-2,3-xylidine) and its nanocomposite poly(aniline-co-2-pyridylamine-co-2,3-xylidine)/ZnO on mild steel in 0.1 M HCl: Applied Surface Science, 368, p 360–367, (2016).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La finalité de notre étude était de caractériser la structure fine des nanocomposites obtenus par différents renforts : la montmorillonite sodique et cuivreuse, la vase argileuse et l'oxyde de zinc et différents matrices de polymère conducteur à savoir la polyaniline et le poly N-ethylaniline dans le but d'étudier l'influence des conditions d'extrusion sur la structure des matériaux et d'améliorer la solubilité de la polyaniline. L'ensemble des résultats que nous avons obtenus ont répondu aux objectifs que nous nous étions fixés au début de travail et ils ont indiqué que la morphologie des nanocomposites est étroitement liée aux interactions entre les différents constituants du mélange de départ.

Les nanocomposites renforcés par l'oxyde de zinc présentent un bon rendement par rapport à celle renforcés par l'argile cuivreuse, sodique ou par la vase.

Les caractérisations des spectroscopies infra rouge et ultra violet confirment bien aussi la présence des phases organiques-inorganiques.

D'après les diagrammes des rayons X nous avons pu montrer l'incorporation des matrices dans l'édifice lamellaire et la formation d'une structure principalement intercalé pour les nanocomposites à charge montmorillonite sodique et cuivreuse ou la vase.

L'étude effectuée par la microscopie électronique à balayage (MEB) révèle bien l'homogénéisation du poly(Aniline-co-N-ethylaniline) renforcé par la montmorillonite cuivreuse.

Ajoutons que les résultats obtenus à partir de la méthode électrochimique de voltammétrie cyclique montrent que les nanocomposites : poly(aniline-co-N-ethylaniline)/M-Na obtenus ont répondu à une bonne activité électronique.

En ce qui concerne la solubilité de la polyaniline est améliorée dans certains solvants de sa copolymerisation avec la N-ethylaniline ce qui facilite sa mise en forme.

L'ensemble des résultats obtenus, des interprétations et des interrogations suscitées par les travaux présentés dans ce manuscrit laisse entrevoir de multiples perspectives. La formulation des nanocomposites d'argiles lamellaire ou d'oxyde métallique à matrice polymères conducteurs fait une partie significative au niveau d'intercalation qui va permettre une amélioration de certain propriétés. Ces résultats laissent entrevoir la possibilité d'étendre le domaine d'application pour faciliter leurs mises en œuvre.