

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى إسمطبولي

معسكر

Faculté des sciences exactes

Département de sciences de la matière

Laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux

THESE de DOCTORAT de 3^{ème} cycle

Spécialité : sciences de la matière

Option : Matériaux émergents et environnement

Intitulée

Synthèse et caractérisation de Nanocomposites par polymérisation de l'aniline et des isomères du Bromoaniline

Présentée par : Bouabida Nour EL Houda

Le :08/10/2020

Devant le jury :

Président	Benkouider Ali Mustapha	Professeur	Université M. S. de Mascara
Examineur	Reguig Bendoukha Abdelkrim	Professeur	Université M. S. de Mascara
Examineur	Mouffok Benali	Professeur	Université D.L. Sidi Bel abbés
Examineur	Bousalem Smain	Professeur	Centre Universitaire d'Ain Timouchent
Rapporteur	Hachemaoui Aicha	Professeur	Université M. S. de Mascara
Invité	Yahiaoui Ahmed	Professeur	Université M. S. de Mascara

Dédicace

A mes parents

A mes très chère petites filles Maya et Mirale

A mes sœurs

A mes grands-mères

A toutes mes oncles et mes tantes.

A toute la famille ...

A Mes Professeurs

A tout mes collègues

Et a tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Le plus grand merci revient avant tout à Dieu qui lui seul nous a guidé dans le bon chemin durant notre vie et qui nous a donné le courage, la volonté, et la force pour élaborer ce travail de recherche.

Je tiens, tout d'abord, à remercier Madame Aicha Hachemaoui, professeur à l'université M.S de Mascara d'avoir accepté de diriger mes travaux de recherches et pour ses conseils, corrections et aides précieuses qui m'ont permis de progresser tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Ahmad Yahiaoui, Professeur à l'université M.S de Mascara et doyen de la faculté de science exacte, pour son encadrement, sa disponibilité, sa gentillesse, ses qualités humaines et pour tout ce qu'il m'a apporté durant la thèse.

J'exprime ma plus profonde gratitude à M Benkouider Ali Mustapha Professeur à l'université M.S de Mascara, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

Je tiens également à remercier :

M Reguig Bendoukha Abdelkarim Professeur à l'université M.S de Mascara pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail, en acceptant de l'examiner.

M Mouffok Benali Professeur à l'université de D.L de Sidi Bel Abbés, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce modeste travail.

M Bousalem Smain Professeur à centre universitaire d'Ain Timouchent, d'avoir accepté juger ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude et reconnaissance à Madame Baka Ouidade Docteur à l'Université Kasdi Merbah Ouargla, de m'avoir accueillie dans son laboratoire à l'université de Ferhat Abbas de Sétif, il m'a fait profiter de ces riches connaissances scientifiques.

La réalisation de cette thèse ne saurait être possible sans le soutien inconditionnel des proches tout au long de ce travail. C'est pourquoi, c'est avec un grand plaisir et une grande reconnaissance je remercie tous mes collègues et mes amis sans oublier les membres de ma famille, en particulier mes parents, pour leurs encouragements et leur appui moral qui m'ont permis de mener à bon terme ce travail.

Résumé

L'objectif général de ce travail est de synthétiser un nouveau polymère conducteur à base de l'aniline et ces dérivés de Bromoaniline en utilisant de l'argile modifiée, pour but d'améliorer les propriétés électrique et physique de l'aniline.

Pour cela deux études ont été menés :

Nous avons montré dans la première étude qu'il est possible de synthétiser un polymère conducteur par une voie chimique simple en une seule étape par polymérisation in situ des monomères avec du persulfate d'ammonium en tant qu'oxydant, en faisant intervenir la montmorillonite activée (Mag-Cu⁺⁺) comme dopant, nous avons étudié aussi l'effet des fractions molaires des monomères.

Quant au composé organique nous avons choisir la polyaniline et les dériver du Bromoaniline.

La deuxième étude est consacrée à l'amélioration de la solubilité de la polyaniline dans les solvants usuels par copolymérisation avec le poly-Bromoaniline.

A travers les analyses quantitatives par UV et FT-IR et les analyses par la diffraction des rayons X et le voltamètre cyclique des produits synthétisés nous avons montré que les nanocomposites ont été bien formés avec la formation de forte interaction entre la charge et la matrice.

D'après l'étude de solubilité nous avons synthétisé des copolymères solubles dans des solvants.

Mots clés

Poly aniline, aniline, poly Bromoaniline, Bromoaniline, Argile, nano composites, Polymères conducteurs, montmorillonite, et voltamètre cyclique

ABSTRACT

The general objective of this work is to synthesize a new conductive polymer based on aniline and these Bromoaniline derivatives using modified clay, in order to improve the electrical and physical properties of aniline.

For this, two studies were conducted:

We have shown in the first study that it is possible to synthesize a conductive polymer by a simple chemical process in a single step by in situ polymerization of the monomers with ammonium persulfate as an oxidant, using activated montmorillonite (Mag-Cu) as a dopant; we also studied the effect of the molar fractions of the monomers.

As for the organic compound, we choose polyaniline and derive from Bromoaniline.

The second study is devoted to improving the solubility of polyaniline in the usual solvents including their copolymerization with poly-Bromoaniline.

Through quantitative UV and FT-IR analyzes and X-ray diffraction and cyclic voltammeter analyzes of the synthesized products we have shown that the nanocomposites were well formed with the formation of strong interaction between the charge and the matrix.

According to the solubility study, we synthesized soluble copolymers in solvents.

Keywords

Poly aniline, aniline, poly bromoaniline, bromoaniline, clay, nano composites, conductive polymers, montmorillonite, and cyclic voltammeters

SOMMAIRE GENERAL

SOMMAIRE GENERAL

DEDICACE	
REMERCIEMENT	
RESUMES	
LISTE DES ABREVIATIONS	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES FIGURES	
INTRODUCTION GENERALE	01
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	04

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction	9
II. Les nano composites.....	9
II-1-Classifications des nano composites :.....	10
II-1-1-Classification suivant les renforts	10
II-1-2-Classification des nano composites suivant la matrice	10
II-1-2-1-Les matériaux composites à matrice organique	10
II-1-2-2-Les matériaux composites à matrice métallique	11
II-1-2-3-Les matériaux composites à matrice céramique	11
II-2-Structure des nano composites	11
a. Le micro composites	11
b. Les nano composites intercalés.....	11
c. Les nano composites exfoliés ou délaminés.....	11
II-3-Procédés de fabrication de nano composites.....	12
II-3-1-Polymérisation in-situ	13
II-3-2-Mélange à l'état fondu	13
II-3-3-Mélange en solution :.....	14
II-4-Propriétés des nano composites	15
II-4-1-Propriétés thermiques et propriétés barrière	15

a) Stabilité thermique	15
b) Propriété de retard au feu :	17
c) Propriété barrière.....	18
II-4-2-Propriétés mécaniques :	18
III-Généralité sur l'argile	20
III-1-Introduction	20
III-2-Classification des argiles	21
a) Type 1 :1 (Kaolinites minéraux de type T-O à 7 Å) :.....	21
b) Type 2:1(Montmorillonite (minéraux de type T-O-T à 10 Å) :	21
c) Type 2 :2 (Illite (minéraux type T-O-T-O à 14 Å)	22
III-3-La montmorillonite :.....	22
a) Le feuillet élémentaire.....	24
b) La particule primaire	24
c) L'agrégat.....	25
III-4-Caractéristique physique de la montmorillonite	25
III-4-1-La capacité d'échange cationique	25
III-4-2-La surface spécifique.....	26
III-4-3-Gonflement de la montmorillonite	26
III-5-Les argiles modifiées	27
III-5-1- Les argiles activées.....	27
III-5-2- Les argiles organophiles	27
IV-les polymères conducteurs	28
IV-1-généralités sur les polymères conducteurs	28
IV-2-Les grandes familles des polymères organiques conducteurs	29
IV-3-Les Types des polymères conducteurs	30
IV-3-1-Polymères conducteurs électroniques	30
IV-3-1-1-Les Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	30
IV-3-1-2-Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	30
IV-3-2-Polymères conducteurs ioniques	31
IV-4- Dopage des polymères conducteurs	31

IV-4-1-Structure électronique avant dopage	31
IV-4-2-Dopage des polymères π -conjugués et mode de conduction	34
IV-4-a-Dopage par voie chimique	34
IV-4-2-b-Dopage par voie électrochimique	35
IV-4-3-Les mécanismes de conductivité électrique	37
V-La Poly aniline	41
V-1-Historique.....	41
V-2-Formule chimique du monomère et structure du polymère.....	42
V-3-Les différentes formes de la poly aniline.....	43
V-4-Dopage de la poly aniline	44
V-5-Le mécanisme de la polymérisation de la poly aniline	47
V-6-Les applications	48
VI-Conclusion	48
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	50

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

I-Introduction.....	57
II- Matériaux.....	57
II-1-Les monomères.....	57
II-1-1-Aniline.....	57
II-1-2-4-Bromoaniline.....	58
II-2-Les renforts utilisés	58
II-3-L'oxydant	58
II-4-Les produits utilisés pour la modification cationique de l'argile.....	59
II-5-Les solvants	59
III- Protocole expérimental	60
III-1-Préparation de l'argile échangée	60
III-2-Synthèse des nano composites par in situ.....	61
III-3-Les techniques de caractérisation des matériaux préparés.....	64

III-3-1-Spectrométrie ultra-violet	64
III-3-2-Spectrométrie infrarouge	68
III-3-3-La diffraction des rayons X (DRX) :	69
III-3-4-Les voltamètres cycliques (VC) :.....	71
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	74

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DES POLYMERES CONDUCTEURS A BASE D'ANILINE ET DE 4-BROMOANILINE

I-Introduction	76
II- Caractérisation de la montmorillonite cuivreuse	76
II-1-Analyse par fluorescence X	76
II-2-Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	77
II-3-Etude par IR	78
III- Synthèse des nano composite	79
III-1-Rendement	80
IV-Caractérisation des nano composites (polymères / M-Cu).....	81
IV-1-Etude par IR	81
IV-2-Etude par DRX	83
IV-3-Etude par UV	84
IV-4-Teste de solubilité	85
V- Conclusion	87
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	88

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE DES POLYMERES CONDUCTEURS A BASE D'ANILINE ET DE 2-BROMOANILINE

I-Introduction :.....	89
II- Modification et Caractérisation de la montmorillonite cuivreuse :	89
III- Synthèse des nano composites par Méthode in situ	90
III-1-Rendement	91
IV- Caractérisation des polymères.....	92

IV-1-Spectroscopie FTIR	92
IV-2-Mesure d'absorption UV-Vis pour les nano composites	95
IV-3-Etude par DRX :	96
IV-4-Voltamètres cyclique :	99
IV-5-Teste de solubilité :	100
V- Conclusion :	102
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	103

**CHAPITRE V : SYNTHÈSE DES POLYMERES CONDUCTEURS A
BASE D'ANILINE ET DE 3-BROMOANILINE**

I-Introduction :	105
II- Modification et Caractérisation de la montmorillonite cuivreuse :	105
III- Synthèse des nano composite :	105
III-1-Rendement	105
IV- Caractérisation des nanocomposites (polymères / M-Cu) :	107
IV-1-Etude par IR :	107
IV-2-Mesure d'absorption UV-Vis pour les nanocomposites	110
IV-3-Etude par DRX :	111
IV-4-Voltamètres cyclique:	114
IV-5-Teste de solubilité ::	115
V- Conclusion	116
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	116
CONCLUSION GENERALE	119

LISTE DES FIGURES

Figure-I-1 : Différentes morphologies des nanocomposites à base d'argiles Lamellaires(feuillets de montmorillonite)	12
Figure I-2 :Structure de nanocomposites polystyrène-argile par polymérisation in-situ	13
Figure I-3 : schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange a l'état fondu.....	14
FigureI-4 : Modèle proposé pour le chemin tortueux de diffusion en zigzag dans un nanocomposite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé en tant que barrière contre les gaz ...	18
Figure I-5 :Mécanisme de renfort en matériaux composites	20
Figure I-6 :Structure typique des phyllosilicates 2 :1, dont fait partie la montmorillonite	22
Figure I-7 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite	24
FigureI-8 :Microstructure de la montmorillonite	24
Figure I-9 : Structures chimiques de différents polymères conducteurs	30
FigureI-10 : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polyènes conjugués	33
FigureI-11 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur.....	34
FigureI-12 : Echelle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques.....	35
Figure I-13 : Processus du dopage chimique réversible.....	36

Figure I-14 : Dopages p et n électrochimique d'un polymère	37
Figure I-15 : Création d'un état polaronique dans le gap après injection d'un trou (éjection d'un électron).....	40
Figure I-16 :On enlève un deuxième électron du polymère. Deux cas possibles (a) l'électron est pris à un autre endroit de la chaîne entraînant la création de deux polarons de spin $\frac{1}{2}$; (b)l'électron est pris sur le même état, on a ainsi création d'un bipolaron, une particule sans spin	40
Figure I-17 :Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques	41
Figure I-18 :Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques avec la formation de bandes bipolaroniques.....	42
Figure I-19 :structure d'aniline.....	43
Figure I-20 : Structures de polyaniline $n+m = 1$, $x =$ degré de polymérisation	44
Figure I-21 : la forme de leuco émeraaldine Base	44
Figure I-22 : la forme de l'émeraaldine base	44
Figure I-23 : la forme de la pernigraniline base.....	44
Figure I-24 : Processus de dopage de la leuco-émeraaldine base par oxydation	46
Figure I-25 : Processus de dopage protonique de la polyaniline émeraaldine base	47
Figure I-26 : Méthodes de conversion entre les différents états de la polyaniline.....	49
Figure II. 1 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à monochromateur	66
Figure II. 2 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.	69

Figure II.3 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires ...	71
Figure II.4 : Montage utilisé lors des mesures de voltampérométrie cyclique.....	74
Figure III.1: Diffractogrammes RX de la montmorillonite purifiée et cuivreuse.	78
Figure III.2: Spectre FT-IR de la montmorillonite purifiée et cuivreuse.	79
Figure III. 3: Spectres infrarouge des nanocomposites polymères conducteurs/ M-Cu ⁺⁺ à différent fractions molaires:(1)P (4-BAN),(2) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (80/20),(3) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (20/80), (4) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (50/50).....	82
Figure III.4: Diffractogrammes RX des nanocomposites polymères conducteurs / M-Cu à différent fractions molaires: (1) Mag-Cu ⁺⁺ ,(2) P (4-BAN)/M-Cu ⁺⁺ ,(3) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (50/50),(4) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (20/80),(5) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (80/20).....	84
Figure III. 5: Les spectres UV- visible des nanocomposites polymères conducteurs/M-Cu à différent fractions molaires:(1) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (80/20),(2) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (20/80),(3) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (50/50),(4) P (4-BAN).	85
Figure IV. 1 : Spectre FT-IR de la montmorillonite purifiée et cuivreuse.	92
Figure IV. 2 : Spectres infrarouge des nano composites polymères conducteurs/ M-Cu à différent fractions molaires :(1)P (2-BAN),(2) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (50/50),(3) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (20/80),(4) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (80/20),(5) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (40/60),(6) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (60/40).....	93
Figure IV. 3 : Spectres UV visible des nanocomposites polymères conducteurs/M-Cu À différentes fractions molaires :(1)P (2-BAN),(2) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (50/50),(3) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (20/80),(4) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu ⁺⁺ (80/20).....	96
Figure IV.4 : Diffractogrammes RX des nano composites polymères conducteurs / M-Cu à différent fractions molaires :(1) P (2-BAN)/M-Cu ⁺⁺ ,(2) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu ⁺⁺	

(50/50),(3) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (20/80),(4) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺ (80/20),(5) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (40/60),(6) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺ (60/40).
 97

Figure IV. 5 : Les spectres de voltammogramme cyclique de : P2BAN/M-Cu, le poly (AN-co-2BAN) (50-50)/M-Cu et de poly (AN-co-2BAN) (20/80)/M-Cu. 100

Figure V. 1 : Spectres infrarouge des nanocomposites polymères conducteurs/ M-Cu à différent fractions molaires : (1)P (3-BAN).(2) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (50/50).(3) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (80/20).(4) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (20/80).(5) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (60/40).(6) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (40/60). 107

Figure V. 2: Spectres UV visible des nanocomposites polymères conducteurs/M-Cu à différentes fractions molaires :(1)P (3-BAN).(2) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (50/50).(3) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (20/80).(4) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (80/20).
 111

Figure V.3: Diffractogrammes RX des nanocomposites polymères conducteurs / M-Cu à différent fractions molaires:(1) P (3-BAN)/M-Cu⁺⁺.(2) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (50/50).(3) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (80/20).(4) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺ (20/80).(5) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (60/40).(6) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺ (40/60).
 113

Figure V. 4: Les spectres de voltammogramme cyclique de : P3BAN/M-Cu⁺⁺, le poly (AN-co-3BAN) (50-50)/M-Cu⁺⁺ et de poly (AN-co-3BAN) (20/80)/M-Cu⁺⁺. 114

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux-II-1 : conditions des réactions de polymérisation des monomères par l'argile échangée	63
Tableaux-II-2 : les quantités utilise dans la synthèse des polymères	63
Tableaux-II-3 : rendements des polymères synthétisés à base de 4-Bromoaniline et de l'aniline en utilisant l'argile cuivreuse comme dopants.	64
Tableau III.1: composition chimique de l'argile purifie et cuivreuse	76
Tableau III. 2 : Conditions expérimentales des nanocomposites: polymères conducteurs/M-Cu.	80
Tableau III.3: Les rendements obtenus des nanocomposites.....	81
Tableau III.4 : Les principales bandes d'absorption des Poly (AN-Co-NEA)/M-Cu ⁺⁺	83
Tableau III.5 : solubilité des polymères obtenus préparés dans différents solvants à Température ambiante.	86
Tableaux IV.1 : les conditions expérimentales de polymérisation de P (2BAN) et (AN-co-2BAN).....	90
Tableau IV.2 : Les rendements obtenus des nanocomposites.	91
Tableau IV. 03 : Les principales bandes d'absorption de Poly (2BAN)/M-Cu des Poly (AN-co-2BAN)/M-Cu.	94
Tableau IV. 4 : Résultats des analyses DRX du P2BAN/M-Cu ET poly (AN-co-2BAN)/M-Cu.....	98
Tableau IV.5 : solubilité des polymères obtenus préparés dans différents solvants à Température ambiante.	101
Tableau V. 1 : Les rendements des nanocomposites obtenus à base d'aniline, 3Bromoaniline et leurs copolymères renforcés par l'argile cuivreuse.....	106
Tableau V. 2 : Les principales bandes d'absorption de Poly (3BAN)/M-Cu. Des Poly (AN-co-3BAN)/M-Cu.	109

Tableau V. 3 : Résultats des analyses DRX du P2BAN/M-Cu et poly (AN-co-2BAN)/M-Cu.....112

Tableau V.4 : solubilité des polymères obtenus préparés dans différents solvants à
Température ambiante.115

LISTE DES ABREVIATIONS

AN	Aniline
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
(2,3,4)BAN	(2,3,4)Bromoaniline
CEC	La capacité d'échange de cations
CuSO₄	Sulfate de Cuivre
DMSO	: Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction des rayons X
1D	Une dimension
2D	Deux dimensions
3D	Trois dimensions
EM	éméraldine
eV	Électronvolt
FT-IR	Infra rouge à transformé de fourrier
HClO₄	Acide perchlorique
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LCOMM	Laboratoire de chimie organique, macromoléculaire et des matériaux
LE	Leucoéméraldine
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M-Cu	Montmorillonite cuivreuse
Mmt	Montmorillonite purifiée
M-Na	Montmorillonite sodique
NaCl	Chlorure de sodium
NMP	N-méthyle-2-pyrrolidinone

- NPA** Nanocomposites polymère-argile
- OLED** Organic Light Emitting Diode / Diode électroluminescente organique
- P 2BAN/M-Cu** Nanocomposite à matrice poly 2Bromoaniline renforcé par la montmorillonite cuivreuse
- P 3BAN/M-Cu** Nanocomposite à matrice poly 3Bromoaniline renforcé par la montmorillonite cuivreuse
- P 4BAN/M-Cu** Nanocomposite à matrice poly 4Bromoaniline renforcé par la montmorillonite cuivreuse
- PANI/M-Cu** Nanocomposite à matrice polyaniline renforcé par la montmorillonite cuivreuse
- PCE** Polymères conducteurs extrinsèques
- PCI** Polymères conducteurs intrinsèque
- PG** Pernigraniline
- Poly(AN-co-2BAN)/M-Cu** Nanocomposite à matrice Aniline et 2Bromoaniline renforcé par montmorillonite cuivreuse
- Poly(AN-co-3BAN)/M-Cu** Nanocomposite à matrice Aniline et 3Bromoaniline renforcé par montmorillonite cuivreuse
- Poly(AN-co-4BAN)/M-Cu** Nanocomposite à matrice Aniline et 4Bromoaniline renforcé par montmorillonite cuivreuse
- Poly(AN-co-BAN)** Poly(Aniline-co-Bromoaniline)
- PSA** Peroxydisulfate d'ammonium
- Rdt** Rendement
- S/m** Siemens par minute
- TOT** Tétraèdre-Octaèdre-Tétraèdre
- UV** Ultra violet
- VC** Voltamétrie cyclique
- d₀₀₁** Distance interfoliaire

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le XX^e (20^{ème}) siècle les polymères conducteurs ont suscité un grand intérêt dans les recherches académique et industrielle en raison de leurs propriétés remarquables car il présente une amélioration des propriétés des matières par rapport aux polymères purs telles que la rigidité, la ténacité, la résistance chimique, mécanique et électrique, les propriétés barrière et la stabilité thermique. L'amélioration de ces propriétés dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la répartition de l'argile, l'interaction renforts-polymères,...etc. Diverses charges minérales et organiques ont été utilisées pour accéder à ces nanocomposites : les nanoparticules de silice, [1] les nanotubes de carbone [2], les particules métalliques...

Les minéraux argileux considèrent aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants les plus utilisées pour accéder à des nano composite polymère conducteur, en raison de leur cout faible, leur abondance sur tous les continents, la présence des charges électrique sur cette surface du fait de leur réactivité vis-à-vis des cations inter foliaires (propriétés d'échange de cations) et du gonflement.

les nanocomposites polymère-argile ont vu exploser leurs applications industrielles .Ces deux dernières décennies en raison de leurs propriétés qu'on ne retrouve ni dans le polymère matrice ni dans les composites conventionnels [3-7]. On peut les élaborer par trois méthodes, selon les produits de départ et les techniques de traitement de l'argile : l'exfoliation en solution, l'intercalation ou la polymérisation in situ [8].Les inconvénients des deux premières méthodes sont la Co-intercalation des solvants dans le cas d'une réaction en solution et l'intercalation lente du polymère dans l'espace inter foliaire dans le second cas [9]. La dernière méthode se base sur l'organomodification des galeries de l'argile avec des sels d'ammonium quaternaires qui facilitent l'insertion de monomères hydrophobes entre les feuilles intercalés [10]. La

polymérisation in situ peut être initiée par voie physique, chaleur ou rayonnement, ou chimique avec un initiateur approprié qui favoriserait l'insertion et la polymérisation du monomère à l'intérieur de l'espace inter foliaire [11-16]. La croissance des chaînes dans les galeries de l'argile provoque un écartement des feuillets qui peut atteindre l'exfoliation et donc la formation de nanocomposites dotés de hautes qualités mécaniques. Différentes polymérisations sont utilisées pour synthétiser les nano composites polymère/argile, telles que la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) [17-20], la polymérisation radicalaire contrôlée (CRP)[16,21-35], la polymérisation radicalaire libre [36-41], la polymérisation cationique [42, 43] ou la polymérisation anionique vivante [44, 45].

La polyaniline (PANI) est le polymère conducteur le plus ancien et le plus étudié en raison de sa facilité de synthèse, de la chimie intéressante du dopage à base d'acide, de sa conductivité élevée, de son faible coût, de sa flexibilité et de sa bonne stabilité [46, 47]. Il a trouvé des applications dans un large éventail de domaines, y compris les revêtements anticorrosion [48], les batteries rechargeables [49], les supercondensateurs [50], le blindage contre les interférences électromagnétiques (IEM) [51] les revêtements antistatiques [52] l'absorption hyperfréquence [53] l'optique non linéaire [54], les dispositifs émettant de la lumière [56] les capteurs et les indicateurs [57] les catalyseurs, les transistors à effet de champ [58], membranes [59], dispositifs électrochromiques [60] et cellules solaires [61] etc. Préparation de PANI sous la forme de nanoparticules et de nanofibres créé un grand intérêt en raison de leur effet de taille quantique unique et l'effet de surface et donc ils ont démontré une performance améliorée dans divers applications [62]. Malgré les divers avantages, le PANI a une faible capacité de traitement en raison de sa faible solubilité dans la plupart des solvants courants et il doit être amélioré pour son utilisation efficace. Une des stratégies visant à améliorer la processabilité du PANI est de le doper avec un dopant approprié tel qu'un acide protonique, un acide sulfonique, etc. [63, 64].

La copolymérisation de l'aniline avec différents monomères comme les dérivés de l'aniline, les acides organiques, les amides etc., et il a été constaté qu'ils présentaient une solubilité et des propriétés mécaniques accrues selon la composition des copolymères [65,66]. En plus d'améliorer la facilité de traitement, le mélange avec d'autres polymères peut avoir une incidence positive sur certaines des propriétés de la PANI .

Dans cette étude, on a préparé divers copolymères d'aniline et de 4-bromoaniline, 3-bromoaniline et 2-bromoaniline, poly (aniline-co-4 bromoaniline), poly (aniline-co-3 bromoaniline) poly (aniline-co-2 bromoaniline) avec différents rapports molaire des monomères, et on a étudié l'effet du dopage sur les propriétés électriques de la polyaniline.

Le manuscrit est composé de 5 chapitres réunis en deux grandes parties distinctes selon le type de caractérisation.

Le premier chapitre, dédié à l'étude bibliographique, s'articule en 3 points. Ce chapitre commence par une présentation générale des nano composite, leurs applications. Le second point s'attache aux descriptions générales sur les charges sélectionnées pour cette étude ainsi que leur association avec la matrice, le dernier point consacré aux polymères conducteurs en générale et à la poly aniline en particulier. Nous présentons également les propriétés et application de ce matériau .

Le deuxième chapitre est réservé aux descriptions générales des différents matériaux utilisés dans l'élaboration, et les procédés de synthèse de nos polymères ainsi que la différente technique utilisée pour la caractérisation. Le troisième chapitre et focalise sur la synthèse des matrices poly (4BAN) polymère conducteurs renforcé par la montmorillonite cuivreuse.

Le quatrième chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation des matrices polymère conducteurs poly (2BAN) renforcé par la montmorillonite cuivreuse.

Le cinquième chapitre présente les résultats de polymère conducteur poly (3BAN) et caractérise les matériaux obtenus par différentes techniques telle que la spectroscopie infrarouge (IR), diffraction des rayons X (DRX), UV et la voltamogramme cyclique.

Reference:

- [1]M. Salami-Kalajahi, V. Haddadi-Asl, S. Rahimi-Razin, F. Behboodi-Sadabad, H. Roghani-Mamaqani, M. Hemmati. *J. Chemical Engineering*. 174 2011 368–375.
- [2]K. H. Saeed, S. Y. Park. *J. Polymer Research* 17 2010 535–540.
- [3]E.P. Giannelis, Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv Mater*, 8, 1, 29–35 (1996).
- [4]M. Okamoto, *Mater Sci Tech Lond*. 22, 7, 756–79 (2006).
- [5]S.S. Ray, M. Okamoto, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641 (2003).
- [6]J. Alam Khan, M. Qasim, B. Raj Singh, W. Khan, D. Das, A. H. Naqvi, C. R. *Chimie*, 17, 91–102 (2014).
- [7]M. Bakr Mohamed, K. EL-Sayed, *Composites: Part B*, 56, 270–278 (2014).
- [8]M. Alexandre, P. Dubois, *Reports: A Review Journal*, 28, 1-63 (2000).
- [9]Q.H. Zeng, D.Z. Wang, A.B. Yu, G.Q. Lu, *Nanotechnology*, 13, 5, 549–53 (2002).
- [10]J. Ma, H. Xu, J. H. Ren, Z. Z. Yu, Y. W. Mai, *Polymer*, 44, 4619 (2003).
- [11]H. Akat, M. A. Tasdelen, F. Du Prez, Y. Yagci, *Eur. Polym. J.* 44, 1949 (2008).
- [12]A. Nese, S. Sen, M. A. Tasdelen, N. Nugay, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.* 207, 820, (2006).

- [13]Z. Yenice, M. A. Tasdelen, A. Oral, C. Guler, Y. Yagci, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 47,2190 (2009).
- [14]A. Oral, M. A. Tasdelen, A. L. Demirel, Y. Yagci, *Polymer*, 50, 3905 (2009).
- [15]A. Oral, M. A. Tasdelen, A. L. Demirel, Y. Yagci, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 47, 5328,(2009).
- [16]F. Karasu, N. Arsu, Y. Yagci, *J. Appl. Polym. Sci.* 103, 6, 3766–70 (2007).
- [17]E.P. Giannelis, *Polymer layered silicate nanocomposites. Adv Mater*, 8, 1, 29–35 (1996).
- [18]M. Okamoto, *Mater Sci Tech Lond.* 22, 7, 756–79 (2006).
- [19]S.S. Ray, M. Okamoto, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641 (2003).
- [20]J. Alam Khan, M. Qasim, B. Raj Singh, W. Khan, D. Das, A. H. Naqvi, *C. R. Chimie*, 17, 91–102 (2014).
- [21]D. Kubies, N. Pantoustier, P. Dubois, A. R. Rulmont Jerome, *Macromolecules*, 35, 9, 3318–20(2002).
- [22]B. Lepoittevin, N. Pantoustier, M. Devalckenaere, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jerome,P. Dubois, *Macromolecules*, 35, 22, 8385–90 (2002).
- [23]P. Viville, R. Lazzaroni, E. Pollet, M. Alexandre, P. Dubois. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 29, 9007–12(2004).
- [24]J.B. Di, D.Y. Sogah, *Macromolecules*, 39, 15, 5052–7 (2006).
- [25]J.B. Di, D.Y. Sogah, *Macromolecules*, 39, 3, 1020–8 (2006)
- [26]M.W. Weimer, H. Chen, E.P. Giannelis, D.Y. Sogah, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 7, 1615–6, (1999).

- [27]H.Y. Zhao, B.P. Farrell, D.A. Shipp. *Polymer*, 45, 13, 4473–81 (2004).
- [28]H.Y. Zhao, D.A. Shipp, *Chem Mater*, 15, 14, 2693–5 (2003).
- [29]C. Konn, F. Morel, E. Beyou, P. Chaumont, E. Bourgeat-Lami. *Macromolecules*, 40, 21, 7464–72(2007).
- [30]B.Q. Zhang, C.Y. Pan, C.Y. Hong, B. Luan, P.J. Shi, *Macromol. Rapid. Comm.* 27, 2, 97–102(2006).
- [31]N. Salem, D.A. Shipp. *Polymer*, 46, 19, 8573–81 (2005).
- [32]P.A. Wheeler, J.Z. Wang, L.J.Mathias, *Chem Mater*, 18, 17, 3937–45 (2006).
- [33]C.P. Li, C.M. Huang, M.T. Hsieh, K.H. Wei. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 43, 3, 534–42 (2005).
- [34]H.Y. Zhao, S.D. Argoti, B.P. Farrell, D.A. Shipp. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 42, 4, 916–24 (2004).
- [35]H. Bottcher, M.L. Hallensleben, S. Nuss, H. Wurm, J. Bauer, P.Behrens, *J. Mater. Chem.* 12 5,1351–4 (2002).
- [36]C.R. Tseng, J.Y. Wu, H.Y. Lee, F.C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.* 85, 7, 1370–7 (2002).
- [37]X. Fu, S. Qutubuddin, *Polymer*, 42, 2, 807–13 (2001).X. Fu, S. Qutubuddin, *Mater Lett.* 42, 1–2, 12–5 (2000).
- [38]P. Uthirakumar, M.K. Song, C. Nah, Y.S. Lee. *Eur. Polym. J.* 41, 2, 211–7 (2005).
- [39]P. Uthirakumar, K.S. Nahm, Y.B. Hahn, Y.S. Lee. *Eur. Polym. J.* 40, 11, 2437–44 (2004).
- [40]A. Nese, S. Sen, M.A. Tasdelen, N. Nugay, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.* 207, 9, 820–6 (2006).

- [41] Y.H. Yu, C.Y. Lin, J.M. Yeh, *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 3, 1904–12 (2004).
- [42] X.W. Fan, Q.Y. Zhou, C.J. Xia, W. Cristofoli, J. Mays, R. Advincula, *Langmuir*, 18, 11, 4511–8(2002).
- [43] B. Senthilkumar, K. Vijaya Sankar, C. Sanjeeviraja, R. Kalai Selvan, *Journal of Alloys and Compounds*, 553, 350–357 (2013).
- [44] D. Geethalakshmi, N. Muthukumarasamy, R. Balasundara-prabhu, *J. Electron. Mater.* 26, 7797–7803 (2015)
- [45] G. Ciric-Marjanovic, *Synth. Metals* 177, 1–47 (2013)
- [46] T.J. Pan, X.W. Zuo, T. Wang, J. Hu, Z.D. Chen, Y.J. Ren, *J. Power Sour.* 302, 180–188 (2016)
- [47] J. Chen, Y. Liu, W. Li, C. Wu, L. Xu, H. Yang, *J. Mater. Sci.* 50(16), 5466–5474 (2015)
- [48] H.-P. Cong, X.-C. Ren, P. Wang, S.-H. Yu, *Energy Environ. Sci.* 6, 1185–1191 (2013)
- [49] D.C. Trivedi, S.K. Dhawan, *Synth. Metals* 59, 267–272 (1993)
- [50] C.R. Martins, M.A. De Paoli, *Eur. Polym. J.* 41, 2867–2873 (2005)
- [51] C. Tian, Y. Du, P. Xu, R. Qiang, Y. Wang, D. Ding, J. Xue, J. Ma, H. Zho, X. Han, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 20090–20099 (2015)
- [52] C. Halvorson, Y. Cao, D. Moses, A.J. Heeger, *Synth. Metals* 57, 3941–3944 (1993).
- [53] BROUSSEAU (M.) et SCHUTTLER (R.), *Solid-St. Electron.*, 1969, 12, 417.
- [54] G. Gustafsson, Y. Cao, G.M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A.J. Heeger, *Nature* 357, 477–479 (1992).
- [55] J. Huang, S. Virji, B.H. Weiller, R.B. Kaner, *Chem. Eur. J.* 10, 1314–1319 (2004).
-

- [56] N.J. Pinto, A.T. Johnson Jr. A.G. MacDiarmid, C.H. Mueller, N. Theofylaktos, D.C. Robinson, F.A. Miranda, *Appl. Phys. Lett.* 83, 4244–4246 (2003)
- [57] N.V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchova, G. Ciric-Marjanovic, I. Sapurina, *J. Phys. Chem. B.* 111, 2440–2448 (2007)
- [58] L. Zhao, Y. Xu, T. Qiu, L. Zhi, G. Shi, *Electrochim. Acta* 55, 491–497 (2009)
- [59] M.Y. Chang, C.S. Wu, Y.F. Chen, B.Z. Hsieh, W.Y. Huang, K.S. Ho, T.H. Hsieh, Y.K. Han, *Org. Electron.* 9, 1136–1139 (2008)
- [60] H. Gu, J. Guo, X. Yan, H. Wei, X. Zhang, J. Liu, Y. Huang, S. Wei, Z. Guo, *Polymer* 55, 4405–4419 (2014)
- [61] J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Metals* 13, 193–205 (1986)
- [62] J. Yue, Z.H. Wang, K.R. Cromack, A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 2665–2671 (1991)
- [63] C. Basavaraja, G.H. Jung, D.S. Huh, *Polym. Compos.* 36, 245–252 (2015)
- [64] Y. Chen, E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Eur. Polym. J.* 36, 2095–2103 (2000)
- [65] J. Luo, X. Wang, J. Li, X. Zhao, F. Wang, *Polymer* 48, 4368–4374 (2007)
- [66] T.M. Su, I.J. Ball, J.A. Conklin, S.C. Huang, R.K. Larson, S.L. Nguyen, M.L. Belinda, B.K. Richard, *Synth. Metals* 84, 801–802 (1997)

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux existe depuis toujours en effet l'homme cherche continuellement à perfectionner les propriétés des matériaux qui l'entourent ou qu'il fabrique en les associant ou les combinant entre eux de diverses manières. C'est ce qui est communément appelé les matériaux composites.

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu 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 mis en jeu : 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

Le mot 'nanocomposite' est un terme récent mais le concept n'est pas nouveau il décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère. Le rôle du renfort est soit d'améliorer la ténacité du matériau, soit d'apporter un renforcement mécanique (charges plus rigides que la matrice)[1,2].

Leur particularité, comparée aux matériaux composites classiques, est de présenter une interface importante (de l'ordre de $10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Ils ont suscité un grand intérêt dans la recherche scientifique en raison de leurs propriétés remarquables. Ces propriétés sont affectées considérablement selon les dimensions et la microstructure de la phase dispersée [3]. Les nanocharges utilisées peuvent ainsi être :

- Unidimensionnelles : les charges se présentent sous forme de plans d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres tels que les minéraux en couches type argile [4,5].
- Bidimensionnelles : Les deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre et la troisième est très largement plus grande, formant ainsi une structure fibrillaire (comme les nanotubes de carbone, nanofils, nanofibres, whiskers de cellulose, etc)[6]. Ce type de renforts permet d'améliorer la rigidité du polymère de base.

- Tridimensionnelles : Les nanoparticules utilisées sont isodimensionnelles et sphériques telles que des billes de silice nanométriques, les nanowhiskers, etc[7].

I-CLASSIFICATIONS DES NANOCOMPOSITES :

Les nanocomposites peuvent être classés en fonction de la taille nanométrique du ou des renfort(s) dans la matrice et de la température d'utilisation lors du processus de fabrication .

II-1-1-CLASSIFICATION SUIVANT LES RENFORTS

Les renforts sont classés suivant leurs géométries.

- ✓ Les nanoparticules existent depuis longtemps, leur amélioration consiste à contrôler la taille des particules et leur morphologie, elles sont obtenues généralement par voie chimique.
- ✓ Les nanotubes et nanofibres, nous citons comme exemples les plus récents les nanotubes de carbone, avec leurs propriétés mécaniques et électriques. Ils ont été utilisés avec une grande variété de polymères (polyamide, polyester, polystyrène etc.).
- ✓ Plaques/lamelles/feuilletés, ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre de nanomètre. Les plus connus sont les argiles naturelles, dont la structure a été décrite précédemment dans la partie des argiles. Plusieurs argiles modifiées sont citées dans la littérature, comme les argiles organo-modifiées, facilitant l'intercalation du polymère dans les galeries inter-foliaires de l'argil

II-1-2-Classification des nanocomposites suivant la matrice:

On peut appliquer la classification classique des nanocomposites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation.

Les matériaux composites à matrice organique sont 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 . les températures de fabrication varient entre 200 °C et 300 °C, matériaux sont très développés du fait de maîtrise de processus de fabrication.

Les matériaux composites à matrice métallique les températures de fabrication atteignent les 600 °C, les processus de fabrication sont inspirés de la métallurgie des poudres ,se sont

développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

Les matériaux composites à matrice céramique les températures dépassent les 1000 °C.

II-2-Structure des nanocomposites :

Suivant la méthode utilisée pour la préparation des nanocomposites à base de Polymère–argile et la nature des composés utilisés (l'argile organiquement modifiée ou non, cationorganique et polymère), il est possible d'obtenir principalement trois types de composites différents :

- a. **Les microcomposites** : L'argile reste dans son état agrégé et le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles avec une faible attraction physique entre les composants organiques et inorganiques.
- b. **Les nanocomposites intercalés** : Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes . les chaînes des polymères est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée. L'intercalation induit une séparation des plaquettes de moins de 20–30°A [8].
- c. **Les nanocomposites exfoliés ou délaminés** : Dans ce type de nanocomposite, les feuillets d'argile sont bien séparés entre eux et uniformément dispersés dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.

L'exfoliation est particulièrement intéressante car elle maximise l'interaction entre le polymère et l'argile rendant toute la surface des couches disponibles pour le polymère. Cela conduit à un changement important dans les propriétés mécaniques et physiques [9,10], raison pour laquelle les systèmes exfoliés sont préférés aux systèmes intercalé[11]. La dispersion complète des nanocouches d'argile dans un polymère optimise le nombre d'éléments de renforcement disponibles pour l'application de forces externes et pour les déflexions de fissures. La combinaison de la grande surface spécifique de l'argile et la matrice de polymère permet de faciliter le transfert des contraintes à la phase de renforcement , ce qui induit l'amélioration des propriétés mécaniques [12] .

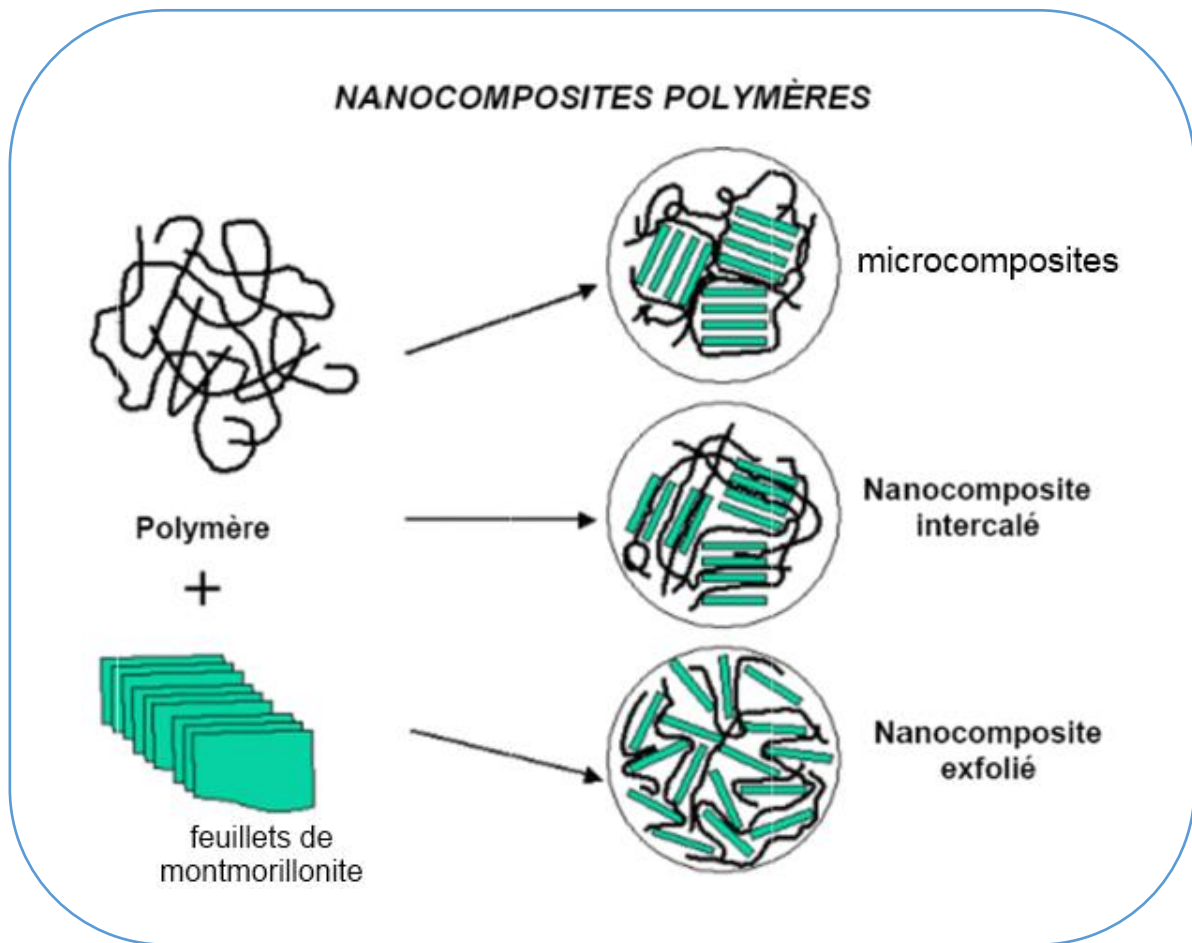


Figure-I-1 : Différentes morphologies des nanocomposites à base d'argiles Lamellaires(feuillets de montmorillonite) .

II-3-Procédés de fabrication de nanocomposites

Il existe plusieurs méthodes pour préparer des nanocomposites à base de polymère-argile, principalement, la polymérisation in-situ, le mélange en solution, le mélange à l'état fondu [13] L'inconvénient des deux premières méthodes est la co-intercalation du solvant dans le cas où la réaction est en solution ce qui ralentit le transport dans l'espace intercalaire [14]. Ces techniques peuvent être utilisées individuellement ou en combinaison.

II-3-1-Polymérisation in-situ :

Le principe de cette méthode est décrit sur la Figure I-2 l'argile est gonflée par le monomère ce qui permet l'entrée de ce dernier à l'intérieur des galeries d'argile puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries de l'argile. La polymérisation se fait soit

par chauffage, par irradiation ou par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile, via une réaction d'échange cationique, avant le gonflement de l'argile par le monomère. Cette méthode est considérée comme la plus prometteuse pour obtenir des structures exfoliées, car elle offre la liberté de choisir un tensioactif approprié et la technique de polymérisation de façon à obtenir une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice de polymère. Le choix du tensioactif est primordial puisque plusieurs facteurs doivent être pris en considération. Il doit être réactif de manière à pouvoir réagir avec le monomère et se fixer correctement sur le polymère. Il doit également contenir certains groupes encombrants comme les longues chaînes alkyles ou des structures tétrahédriques qui permettent d'accroître l'intercalation et l'espacement [15].

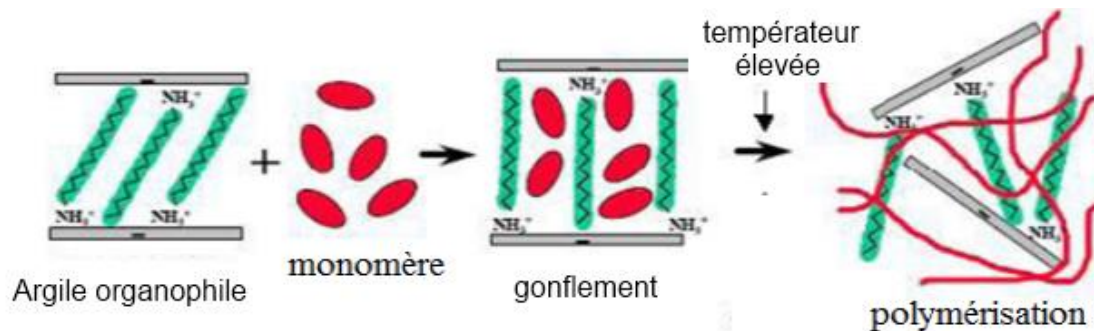


Figure I-2-Structure de nanocomposites polystyrène-argile par polymérisation in-situ

II-3-2-Mélange à l'état fondu :

La matrice est amenée à l'état fondu de façon à incorporer l'argile. Si la compatibilité entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile est bonne, les chaînes de polymère peuvent pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié (figure I-3). Le grand intérêt de cette méthode est la non utilisation de solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques 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.[16]

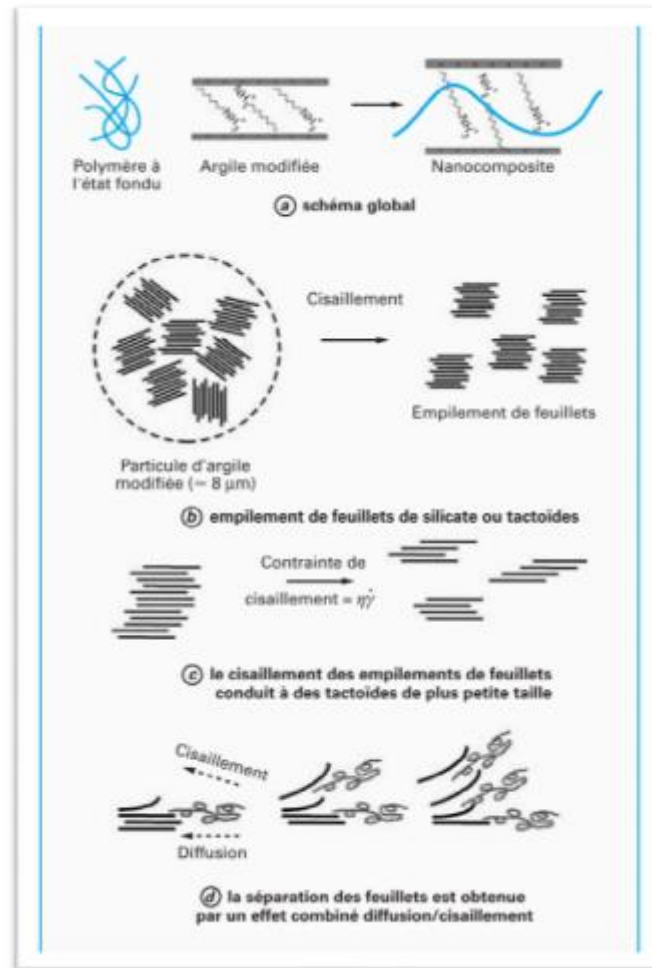


Figure I-3 : schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu.[16]

II-3-3-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.

II-4-Propriétés des nanocomposites :

Les nanocharges de type argile permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère dans lequel ils sont dispersés. Ainsi, l'argile va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi la stabilité thermique, le comportement au feu ou les propriétés barrières au gaz ou au liquide. L'amélioration de ces propriétés peut survenir même à des taux de charges très faibles, généralement moins de 5% en masse. La principale raison expliquant les propriétés améliorées des nanocomposites est la forte interaction interfaciale entre la matrice polymère et les feuillets.

II-4-1-Propriétés thermiques et propriétés barrière :

a) Stabilité thermique :

L'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites à matrice polymère a été mise en évidence par les premiers travaux de Blumstein[17] en 1965 dans le cas d'un système PMMA-montmorillonite intercalée.

En règle générale, l'incorporation de l'argile dans la matrice polymère a pour effet d'améliorer la stabilité thermique du nanocomposite, en agissant comme isolant et comme barrière au transport de masse des produits volatils générés lors de la décomposition. L'argile permet la formation de charbon après décomposition thermique. Vyazovkin et coll [18] ont étudié la dégradation thermique d'un nanocomposite PS par rapport à celle du polymère vierge sous azote et air. Dans les deux cas, la température de décomposition du nanocomposite a augmenté de 30-40 °C. Les auteurs ont également observé que le polymère vierge se dégrade sans former de résidus et ce, à l'inverse du nanocomposite. Les travaux décrits dans la littérature montrent que plusieurs facteurs ont une influence sur la stabilité thermique des nanocomposites. Nous en citerons :

- Les méthodes de préparation.
- L'état de dispersion : La comparaison du comportement thermique par analyse thermogravimétrique de nanocomposites polyimides aliphatiques [19] avec les microcomposites correspondants (systèmes immiscibles à l'échelle micronique) n'indique aucune amélioration de la stabilité thermique.
- La morphologie du nanocomposite intercalée, exfoliée ou partiellement exfoliée.
- La concentration de l'argile dans le composite : Doh et Cho [20] ont mesuré par ATG sous atmosphère d'azote le début de la décomposition thermique de nanocomposites intercalés à base

de PS produit par polymérisation in situ de styrène dans diverses montmorillonites organo-modifiées. Les températures de début de décomposition des nanocomposites mesurées lors l'augmentation de la teneur en charge (argile) augmentent sensiblement pour de très faible teneur en charge puis se stabilisent. Le seuil est atteint pour un taux de charge de 0,3% en poids pour un

composite intercalé obtenu à partir d'une argile organique modifiée avec un cation dimethylbenzyl octadecyl ammonium et le polystyrène (PS). En revanche, la Namontmorillonite ne modifie pas beaucoup le début de la décomposition de la matrice PS.

- La nature du polymère : ce paramètre est étroitement lié au mécanisme de dégradation thermique qui peut être très différent d'un polymère à un autre. Par exemple, alors que la stabilité thermique de nanocomposites polyamides exfoliés sous azote n'est augmenté que de près de 25°C (à 50% de perte de masse), celle des nanocomposites PDMS exfoliés est augmentée de près de 140°C [21].

- La nature du tensioactif utilisé pour la modification de l'argile : Xiong et al.[22] ont étudié la stabilité thermique de PU et de nanocomposites correspondants préparés en utilisant MMT modifiée soit par un sel d'ammonium quaternaire d'alkyle (C16-TEM) ou par un agent modificateur aromatique (MO-TEM). Les courbes ATG indiquent une amélioration de la stabilité thermique pour les nanocomposites. En comparant le sel d'ammonium quaternaire alkyle et l'agent modifiant de type amine aromatique, les auteurs ont trouvé que la température de début de dégradation du PU/C16-MMT à 316,3°C, est inférieure à celle de la PU / MO-MMT (331,6°C). La principale raison est que la chaîne aromatique du modificateur a une stabilité thermique plus élevée que la chaîne alkyle du modificateur en C16-MMT. De plus, l'amine aromatique peut réagir avec la matrice de pré-polyuréthane utilisée et renforcer l'interaction entre les phases organiques et inorganiques

- Les conditions expérimentales de la dégradation du matériau et ce, du fait de son impact sur le mécanisme et l'historique de la dégradation. A titre d'exemple, l'étude de la stabilité thermique des nanocomposites PVA partiellement intercalés - exfoliés par ATG sous hélium (thermodégradation) et sous flux d'air (dégradation thermooxydante)[23] a montré qu'ils se dégradent en deux étapes consécutives. La première, identique pour les deux dégradations oxydative et non oxydative, consiste en la perte de l'acide acétique et a lieu entre 350 et 400°C. La deuxième étape consiste en la dégradation thermique du squelette insaturé ainsi obtenu soit par scission radicalaire (voie non-oxydante), soit par combustion thermique (voie oxydante). Alors que, sous hélium, le nanocomposite ne

subit qu'une très légère perte de stabilité thermique (4°C), une augmentation importante de plus de 40°C au maximum des courbes DTG est mesurée dans l'air. [16]

b) Propriété de retard au feu :

De nombreux programmes de recherche ont été initiés[24] sur l'amélioration de la résistance au feu des matrices de polymères à renfort de feuillets de silicates. En effet, la réduction de l'inflammabilité[25-26] est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment. Une revue pertinente dans le domaine a été publiée par Gilman.[27] Le cône calorimètre est la méthode la plus efficace pour déterminer les propriétés au feu. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée (HRR), la chaleur de combustion, la production de monoxyde de carbone et de fumée[28] .

Ainsi, il a été démontré une réduction de près de 63% du pic de HRR pour un nanocomposite exfolié Nylon-6 (5% poids MMT) par rapport au polymère correspondant. Des études similaires ont été conduites sur d'autres nanocomposites tels que à base de nylon-12 exfolié (2% poids organoargile), poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de dodecyle),[29] PS intercalé (3 poids %) ou PP intercalé (2 poids %). Une diminution significative du pic de HRR est observée alors que la chaleur de combustion, les rendements en monoxyde de carbone et de fumée (paramètres importants inflammabilité) ne sont pas diminués. Ces données tendent à démontrer que l'amélioration de l'effet retardateur de flamme ne se produit pas par un procédé en phase gazeuse, mais plutôt par une modification du procédé de combustion dans la phase condensée.[30] L'effet retardateur de flamme de nanocomposites résulte principalement de la formation de couches de charbon obtenues par l'effondrement des structures exfoliées et / ou intercalées. Cette structure silicate multicouche peut agir comme un excellent isolant et une barrière de transport de masse.[31] Quelle que soit la nature de la matrice (thermoplastique ou thermodurcissable) et quelle que soit la structure du nanocomposite (exfolié ou intercalé), le même espacement entre les couches (13Å) a été trouvé pour les résidus obtenus ce qui implique la formation d'un résidu de même nature par combustion.

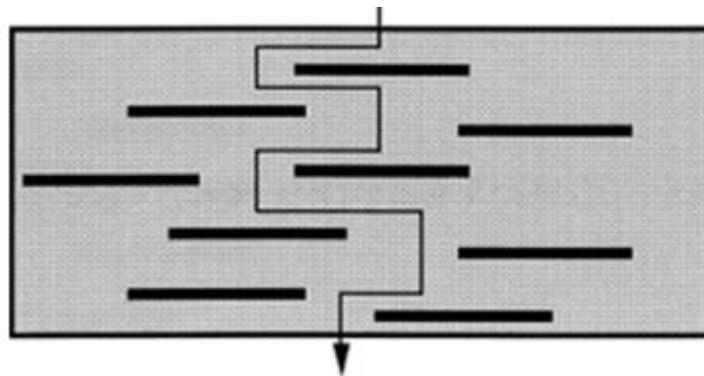
Le nanocomposite Nylon-6 contenant 2 poids.% de nanoargile a également été utilisé comme additif pour remplacer le pentaérythritol dans une formulation ignifuge intumescence utilisant le polyphosphate d'ammonium, (PPA) afin d'éviter l'exsudation et la solubilité dans l'eau.[32]

c) **Propriété barrière** : [33]

En général, les polymères nanocomposites sont caractérisés par de très fortes améliorations de leurs propriétés barrière (réduction de l'absorption de l'humidité et de la perméabilité à l'eau et au gaz). Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage.

L'ajout de taux de charges faibles en argile à des polymères allant des résines époxydes, des mastiques (comme les siloxanes), des polymères semi-perméables (par exemple polyuréés) aux polymères très hydrophiles (par exemple PVA) permet une amélioration jusqu'à un ordre de grandeur par rapport aux polymères vierges. [34] L'amélioration spectaculaire des propriétés barrière peut être expliquée par le concept de chemins tortueux. Autrement dit, lorsque des nanoparticules imperméables sont incorporées dans un polymère, les molécules qui imprègnent sont forcées à se tortiller autour d'une voie sinueuse comme représenté sur la figure14 [35-38]

Le rapport de la perméabilité du nanocomposite P_c à la perméabilité de la matrice pure P_m diminue de manière importante dès que le taux de charge augmente, pour des valeurs relativement faibles, inférieures à 2 % en masse.



FigureI-4 : Modèle proposé pour le chemin tortueux de diffusion en zigzag dans un nanocomposite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé en tant que barrière contre les gaz [39].

II-4-2-Propriétés mécaniques :

Une des caractéristiques des mélanges polymères-argiles est de présenter un bon compromis entre les propriétés mécaniques et la ténacité. L'augmentation des propriétés mécaniques des nanocomposites a attiré l'attention de nombreux chercheurs sur cette nouvelle classe de matériaux. [40] Le premier mécanisme qui a été mis en avant pour

expliquer l'action de renforcement des phyllosilicates est aussi valable pour des renforts conventionnels, tels que des fibres (figure 15). Les renforts constituent des charges rigides naturellement résistantes à la déformation en raison de leur fort module. Par conséquent, lorsqu'une matrice relativement plus souple telle qu'un polymère est renforcée par de telles charges, elle devient très résistante mécaniquement et ce du fait qu'une partie importante de la charge appliquée sera portée par le renfort, en supposant, que la liaison entre les deux phases et que la surface de la charge en contact avec le polymère soient suffisantes.[41] Les couches de silicates, ayant une surface spécifique très élevée (de l'ordre de $800\text{m}^2/\text{g}$) donnent des améliorations spectaculaires du module, même lorsqu'elles sont présentes en très petites quantités dans un polymère. Cette explication a été toutefois remise en cause par certains auteurs pensant qu'une telle amélioration du module à des concentrations extrêmement faibles d'argile (soit 2-5 poids %) ne peut être attribuée simplement à la mise en place de couches de charges minérales de module plus élevé.[42] Une approche théorique propose un modèle où une couche de polymère est « modifiée » sur la surface de la charge qui possède ainsi un module beaucoup plus élevée que celui du polymère seul. Ce polymère « modifié » peut être considéré comme une région de la matrice polymère qui est physisorbée sur la surface du silicate, et sera donc rigidifiée par son affinité et son adhésion à la surface de la charge.

L'argile ayant des rapports de forme élevés, la zone de surface exposée au polymère est importante. Par conséquent, les augmentations significatives des modules avec des contenus de renforts aussi faibles ne sont pas surprenantes.[43]

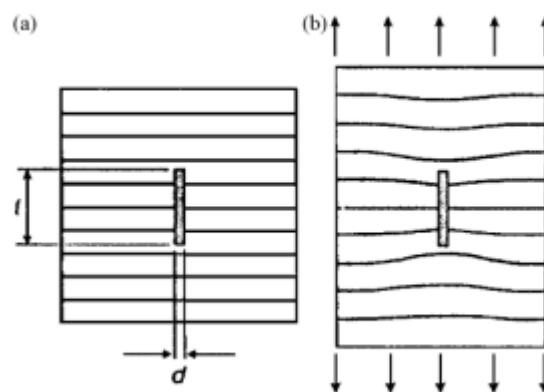


Figure I-5 : Mécanisme de renfort en matériaux composites.[43]

III. Généralité sur l'argile :

III-1-Introduction :

Les argiles sont des minéraux naturels largement utilisés du fait de leur abondance et de leurs propriétés remarquables qui les destinent à de multiples applications : matériaux de construction, céramiques, moules pour la métallurgie, extraction pétrolière, fabrication des ciments, agriculture, alimentation animale et humaine, santé, cosmétique, papeterie, textile, matières plastiques...L'utilisation des argiles, et des matériaux à base d'argiles, s'est développée dans de nombreux secteurs d'activités. L'apparition de nouveaux outils d'observation (rayons X et microscopie électronique à balayage et en transmission) a permis le développement de travaux méthodiques de caractérisation, de classification et de compréhension des propriétés de ces minéraux de très petite taille.

Les argiles utilisées pour la synthèse des nanocomposites sont des minéraux naturels ou synthétiques qui consistent en des couches très fines liées entre elles par des contre-ions. [44] Leur principale caractéristique est de posséder une structure cristalline en feuillet d'épaisseur nanométrique. Leur bloc de construction de base consiste en couches tétraédriques dans lesquelles le silicium est entouré par quatre atomes d'oxygène et des couches octaédriques dans lesquelles un métal comme l'aluminium est entouré par huit atomes d'oxygène.

III-2-Classification des argiles :

a) Type 1 :1 (Kaolinites minéraux de type T-O à 7 Å) :

Une feuille d'aluminium octaédrique et un feuillet tétraédrique de silicium sont condensés dans un rapport 1:1 de telle manière que les atomes d'oxygène soient partagés. Les couches sont maintenues ensemble par liaison hydrogène entre les groupes hydroxyles des feuillets octaédriques et l'oxygène des feuillets tétraédriques. L'espace entre les couches est occupé par des molécules d'eau. Nous pouvons citer à titre d'exemple, la kaolinite, la perlite, l'halloysite, etc.[45]

b) Type 2:1(Montmorillonite (minéraux de type T-O-T à 10 Å) :

Dans ce type de réseau cristallin, Chaque feuillet élémentaire, d'épaisseur proche du nanomètre, est composé d'une couche d'octaèdres d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 1 nm et les dimensions latérales peuvent varier de 300 Å° à plusieurs microns ou plus encore selon les particules de silicates, l'origine de l'argile et la méthode de préparation.

La structure basique 2:1 avec aucun atome de substitution est nommée pyrophyllite. Celle-ci ne gonfle pas dans l'eau et ne possède ainsi qu'une surface de contact externe. La structure obtenue par substitution du silicium de la couche tétraédrique par l'aluminium est nommée mica. La charge de la surface de l'agile devient négative et est contrebalancée par les ions de potassium présent dans les intercouches. La taille des ions de potassium correspond à l'espace hexagonal créée par la couche tétraédrique de Si / Al, ces ions sont ainsi capables de s'insérer étroitement entre les couches. Il en résulte un effondrement des espaces intercouches. Les couches sont maintenues ensemble par attraction électrostatique entre la couche tétraédrique chargée négativement et les cations de potassium. Le mica ne gonfle pas non plus dans l'eau.

De plus, une des spécificités de la montmorillonite est qu'un échange partiel des ions situés dans les sites octaédriques des feuillets de montmorillonite peut avoir lieu, par exemple Al^{3+} sera remplacé par Mg^{2+} . Ce phénomène, encore appelé substitution isomorphe, va créer un excès de charges négatives dans la plaquette qui sera compensé globalement par la présence de cations, généralement des ions calcium ou sodium, dans l'espace interfoliaire (**Figure I-6**). Aussi, la présence de ces cations dans l'espace interfoliaire, va conférer à la montmorillonite naturelle un comportement hydrophile, ce qui peut rendre par la suite sa dispersion dans une matrice organique difficile.

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire [46]. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. La distance interfeuille, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic, d_{001} , qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires. Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm), encore appelés agrégats. L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine.[47]

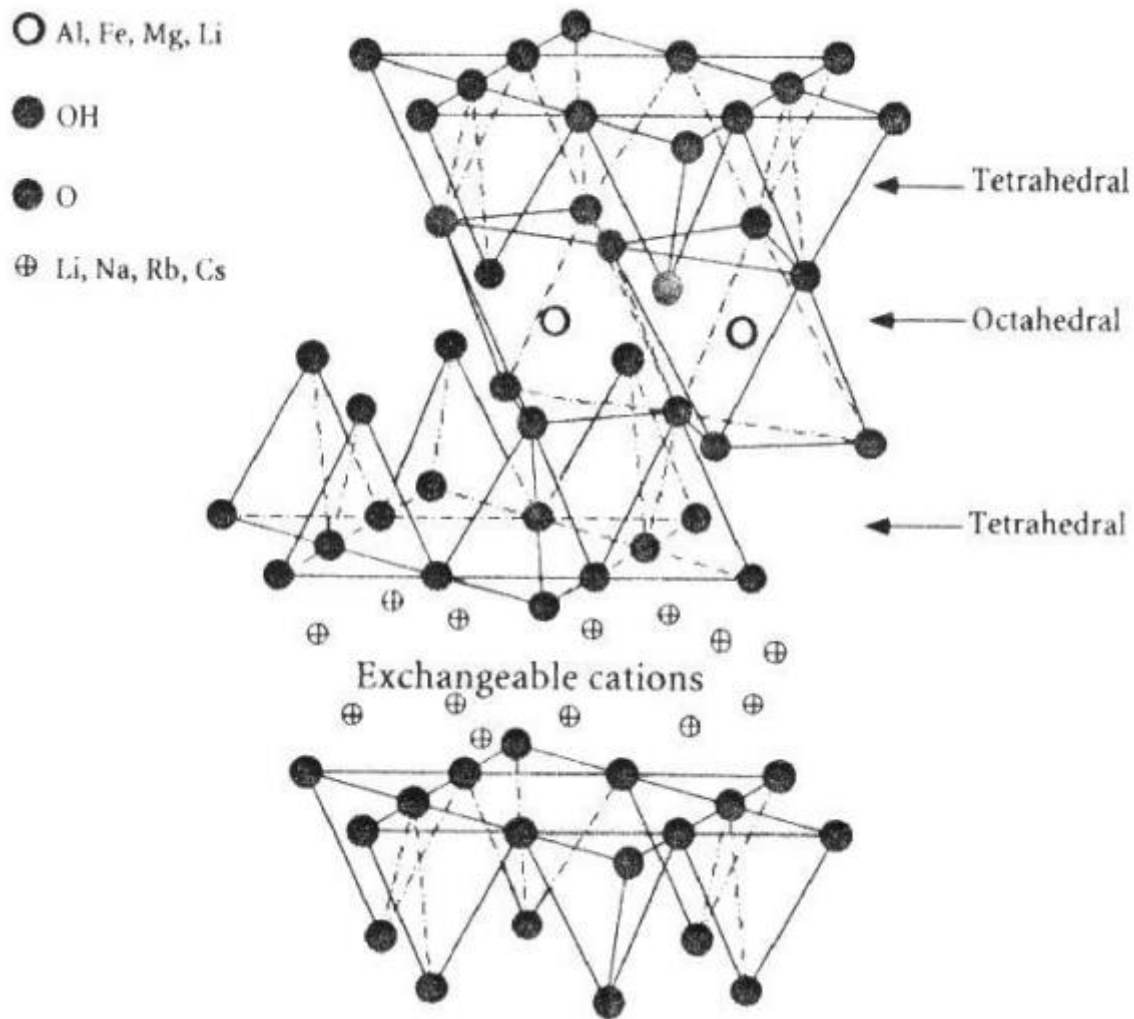


Figure I-6 :Structure typique des phyllosilicates 2 :1, dont fait partie la montmorillonite [48].

c) Type 2 :2 (Illite (minéraux de type T-O-T-O à 14 Å))

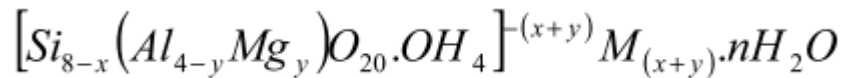
C'est une structure tetramorphe de quatre feuillets d'argile, elle est formée par la condensation alternée de couches de silicium tétraédriques et de couches octaédriques d'aluminium ou de magnésium.

III-3-La montmorillonite :

Parmi les différents types de minéraux argileux, la montmorillonite est la plus utilisée pour la préparation de polymère-nanocomposites surtout depuis le succès des travaux des chercheurs de TOYOTA sur l'amélioration des propriétés mécaniques et thermique du nylon-6 après un ajout de 5% en masse de montmorillonite [49], elle a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat [50].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia

(Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes. [51] La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut décrire: [52]



Le complexe entre crochets indique : la macro anion qui compose le feuillet.

M(x+y): Est le cation échangeable dans l'espace interfoliaire.

y/8: Est la proportion d'atome de Si substitué par Al tétraédrique.

x/4: Est la proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

- La structure de la montmorillonite a été définitivement établie à partir des travaux de Hofmant. Endel et Wilm. Marchal, le feuillet représenté dans la **Figure I-7** est constitué de deux couches de tétraèdres centrées sur le silicium entre les quelles se trouve une couche octaédrique centrée sur l'aluminium. Deux couches sont séparées par l'espace interfoliaire dont l'épaisseur est de l'ordre de 14Å, épaisseur qui peut varier selon la teneur en eau (9.8Å pour une montmorillonite séchée à 110°C). [53]

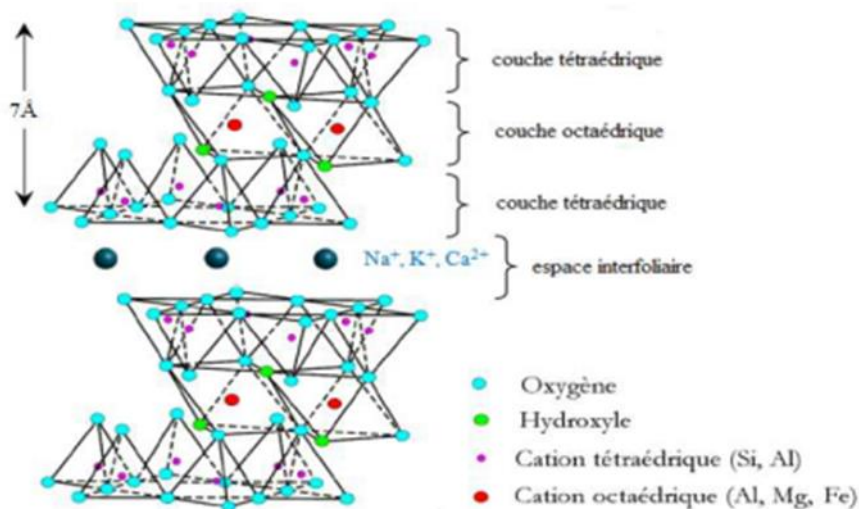
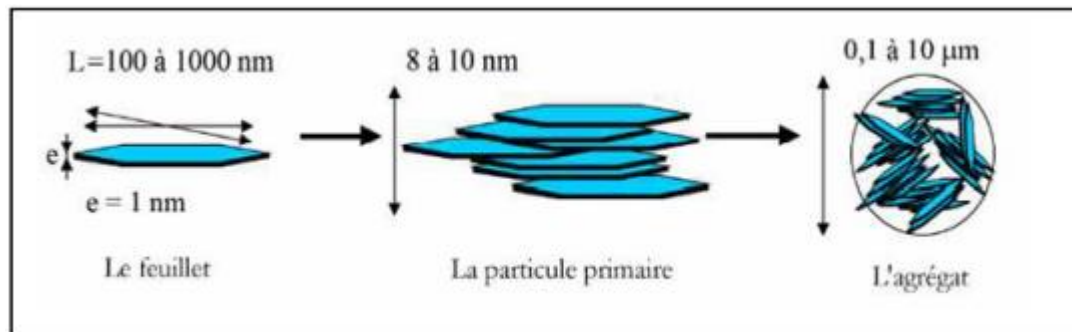


Figure I-7: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [53].

- La montmorillonite est une argile blanche, généralement sa densité est égale à 2,04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie

de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et sa surface spécifique qui est (pour la montmorillonite de Maghnia) de $90\text{m}^2/\text{g}$.

• Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris sur la **Figure I-8** la présentation des trois différents niveaux d'organisation caractéristiques de cette structure multi-échelle de la montmorillonite.



FigureI-8 :Microstructure de la montmorillonite [54].

a) Le feuillet élémentaire

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille (Le Pluart (2002)). Comme nous l'avons dit plus haut, les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations. [55]

b) 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 [56]. 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 [57].

c) L'agrégat

Le terme "agrégat" représente les argiles à l'état poudreux, c'est un ensemble de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire appelée "particules primaires" orientées dans toutes les directions, ces particules sont reliées entre elles par des forces coulombiennes ou par des dépôts d'hydroxydes ou de matière organique.

Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la Figure I-7. [58]

III-4- Caractéristique physique des montmorillonite :

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules, [59] donc pour définir ces minéraux argileux de façon très précise, il faut connaître plusieurs propriétés essentielles qui nous avons présentons ci-dessous :

III-4-1- La capacité d'échange cationique

C'est la capacité de l'argile à interagir avec les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse. Ces espèces chimiques, qui peuvent être aussi bien ioniques que moléculaires, vont pouvoir s'adsorber ou s'absorber sur la surface externe des particules d'argile ou sur les surfaces internes. Elle est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile et plus précisément, en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée (milliéquivalent/100 g). [2] Cette propriété est très dépendante de la nature des substitutions isomorphes dans les couches tétraédriques et octaédriques de l'argile. Chaque type d'argiles présente ainsi sa CEC spécifique allant d'environ 0.9-1.2 mequiv/100g. [60] La charge de la couche n'étant pas constante et variant d'une couche à une autre, La CEC est considérée comme une valeur moyenne. Il est à noter que lorsque plusieurs espèces cationiques

sont présentes dans une solution, un processus de sélection va s'opérer entre les différentes espèces : plus un cation est présent en forte concentration dans la solution, plus il sera présent à la surface de l'argile. A titre d'exemple, Na-montmorillonite, composée de deux couches tétraédriques de silice externes et une couche centrale octaédrique possédant une charge de 0,67 par maille unitaire de formule

$[Al_{3,33} Mg_{0,67}]^{-0,67} Si_8 O_{20} (OH)_4$ et d'un espace interfoliaire aqueux contenant $0,67 Na^+$ par maille élémentaire ($n \times H_2O$) $Na_{0,67}$, est obtenue en plaçant de la montmorillonite naturelle dans une solution aqueuse de chlorure de sodium. [28]

III-4-2-La surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique, [61] qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire.[62] Elle est exprimée en m^2 par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée.

III-4-3-Gonflement de la montmorillonite

Le gonflement d'une argile est défini comme l'écartement des feuillets par l'entrée d'eau dans l'espace interfoliaire, il se fait en trois étapes successives: on a d'abord une augmentation discrète de la distance interfoliaire correspond à l'entrée d'une couche d'eau entre les feuillets (état monocouche, ou monohydraté), puis d'une seconde couche (état bicouche, ou bihydraté), puis l'écartement des feuillets, la propriété de gonflement varie d'une famille argileuse à une autre :

Les minéraux argileux de type 1/1 n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface, la couche tétraédrique est totalement occupée par Si^{4+} et la couche octaédrique est totalement occupée par Al^{3+} ou Mg^{2+} . S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches, ainsi, la neutralité est toujours maintenue. Cette propriété particulière rend ces argiles stables et leur structure- notamment la distance entre les feuillets- n'est pas affectée par la présence d'eau, elles n'ont aucune capacité à gonfler. [64].

Dans le cas des minéraux argileux de type 2/1, le groupe des smectites présentant les propriétés de gonflement, [63] qui sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface. En raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires, le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés, selon le type de cation compensateur, on classe le gonflement des feuillets comme suit : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^+ > \text{K}^+$. [58]

Deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux : le gonflement interfoliaire (Le gonflement cristallin intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse) et le gonflement interparticulaire (le gonflement interparticulaire a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles).

III-5-Les argiles modifiées

Dans le but de valoriser les matériaux naturels, les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes, ces modifications qui sont de types physicochimiques basées essentiellement sur l'échange ionique, conduisent généralement, selon la nature de la modification, non seulement à l'obtention d'adsorbants hydrophobes, mais aussi des catalyseurs hétérogènes. On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination...etc.[65,70]

III-5-1- Les argiles activées

L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des matériaux argileux en tant que catalyseurs,[65,66] il commence par l'adsorption de l'acide sur la surface de solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par des protons qui sont diffusés ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} par les H^+). Ce traitement crée une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure. [67] Plusieurs travaux ont été publiés sur l'application de ces nouvelles générations de matériaux adsorbants, ils ne sont pas utilisés seulement dans la dépollution des eaux mais elles trouvent aussi leur application dans l'industrie comme catalyseurs ou support catalytiques.[68,69].

III-5-2- Les argiles organophiles

Le traitement organophile est un échange cationique, les cations compensateurs inorganiques naturellement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile sont remplacés

par des cations organiques porteurs de chaînes alkyles (des surfactants), les surfactants les plus couramment utilisés sont les ions alkylamines.

Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile et augmente la distance interfoliaire et l'affinité d'adsorption des molécules organiques.

La littérature montre qu'il y a une grande tendance à utiliser les argiles organophiles, leur première application (55%) est le domaine des nanocomposites, leur deuxième application est les procédés d'adsorption. [70].

IV. les polymères conducteurs

IV-1-généralités sur les polymères conducteurs

Les polymères conjugués sont connus depuis des décennies, mais c'est en 1977, dans le laboratoire de Shira kawa qu'apparaît le premier polymère conducteur sous la forme d'un poly acétylène dopé à l'iode [71]. En effet, il apparaît que les polymères conjugués peuvent, de manière similaire aux semi-conducteurs, augmenter de façon exponentielle leur conductivité lorsqu'ils sont dopés, c'est à dire oxydés ou réduits. Depuis, la famille des polymères conducteurs s'est considérablement agrandie et les domaines d'applications envisagés sont devenus innombrables. Pour approfondir le sujet, on pourra se reporter à l'ouvrage récent de P. Chandrasekhar qui propose une approche fondamentale mais aussi pratique et technologique des polymères conducteurs [72].

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif : le monomère. Les monomères sont reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes (mise en commun d'électrons). Les polymères peuvent se présenter sous forme liquide ou solide à température ambiante. Ils peuvent être naturels (ADN), obtenus par modification chimique d'un polymère naturel ou bien entièrement synthétisés par voie chimique comme c'est le cas pour la polyaniline. L'enchaînement des monomères peut se faire de façon linéaire (polymères linéaires), présenter des ramifications aléatoires (polymères branchés) ou systématiques et régulières (dendrimères). La plupart des polymères organiques produits sont d'excellents isolants électriques.. Suivant la nature de conductivité, il existe deux type 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/cm, 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 [73].

IV-2-Les grandes familles des polymères organiques conducteurs :

Un polymère conducteur est un polymère à base organique qui peut agir comme un semi-conducteur ou un conducteur. Les polymères organiques les plus étudiés sont polyaniline (PANI), polypyrroles, les polythiophènes et poly(phénylène vinylène) [74] (Fig-I-9). Cette liste n'est pas exhaustive, chaque monomère pouvant être modifié par greffage de fonctions. Les polymères conservent alors leur conjugaison, mais leurs propriétés peuvent être modifiées.

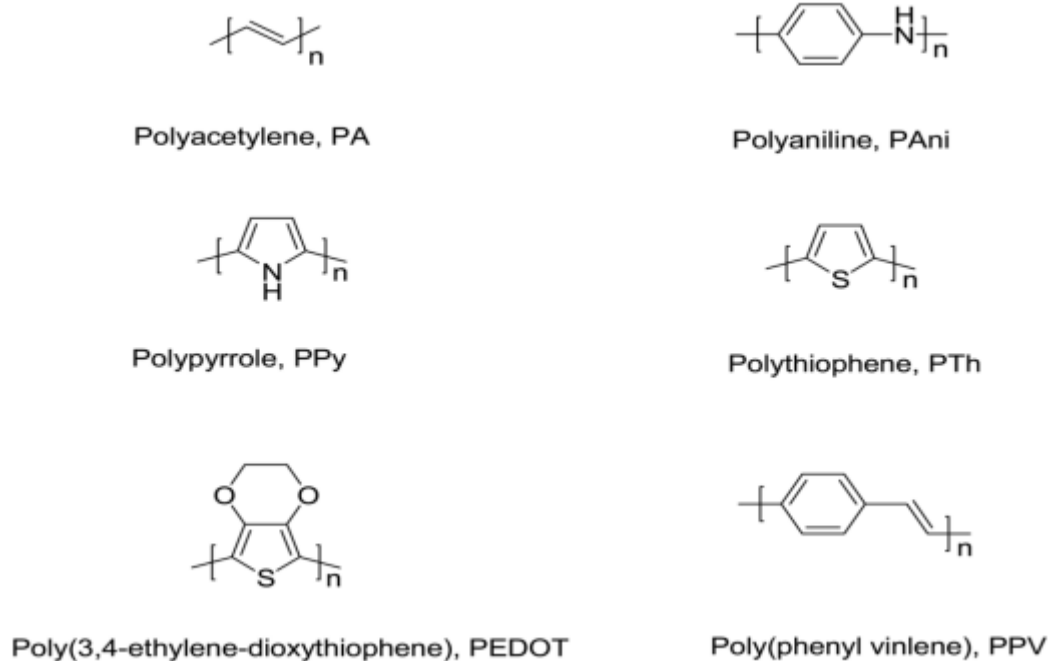


Figure I-9 : Structures chimiques de différents polymères conducteurs [75]

IV-3-Les Types des polymères conducteurs

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

- l'un ayant une conductivité électronique, due à un déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance.
- l'autre possédant une conductivité ionique, due à une migration 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 [76].

IV-3-1-Polymères conducteurs électroniques

Dans les polymères conducteurs électroniques on obtient deux grandes classes :

IV-3-1-1-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 [77,78].

IV-3-1-2-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 [79].

IV-3-2-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 solvataion du sel et une bonne mobilité des macromolécules.

Un des meilleurs compromis flexibilité/ pouvoir de solvataion 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 [77].

IV-4- Dopage des polymères conducteurs

Dans leur état neutre, les polymères conjugués sont non conducteurs et leur conductivité est de l'ordre de 10^{-12} S/m à 10^{-7} S/m. Par contre, leur conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'on oxyde ou que l'on réduit la matrice; ces matériaux deviennent donc de bons conducteurs électriques lorsqu'ils subissent un changement de leur état d'oxydation. Cette opération est souvent appelée par abus de langage et par analogie aux semi-conducteurs inorganiques, "dopage". Le dopage p correspond au polymère oxydé, le transfert d'électrons se faisant à partir de la matrice polymère et le dopage n, au polymère réduit. Leur conductivité devient alors proche de celle des métaux (10^5 S/m pour les meilleurs polymères conducteurs). [80,81] Ces polymères sont dits "intrinsèques" par opposition aux polymères conducteurs "extrinsèques" qui sont des matériaux composites contenant des particules conductrices (carbone ou métaux).

IV-4-1-Structure électronique avant dopage

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bande [82, 83]. Pour expliquer cette structure de bande, partons du cas le plus

simple du polyacétylène comme illustré sur la **Figure I-10**. Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liante π et anti-liante π^* . L'ajout de motifs conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires de type π ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitalaire. Quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et anti-liants discrets sont de moins en moins discernables et le système peut être décrit par deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée Bande de Valence (BV) et celle issue de la LUMO, Bande de Conduction (BC). [84]

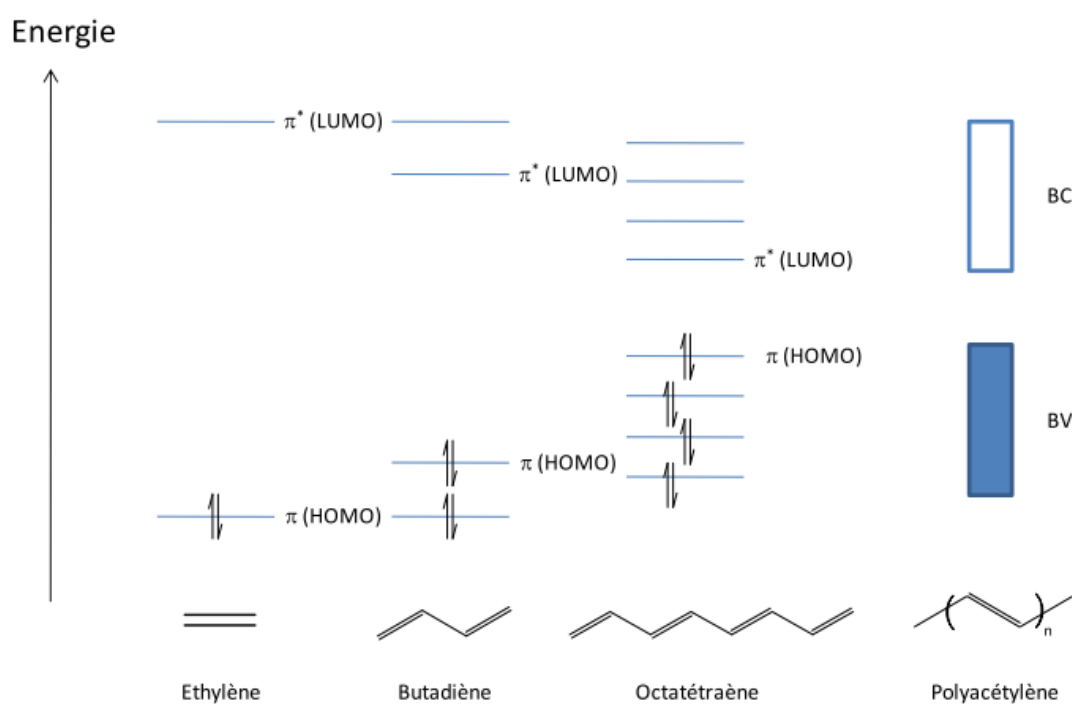
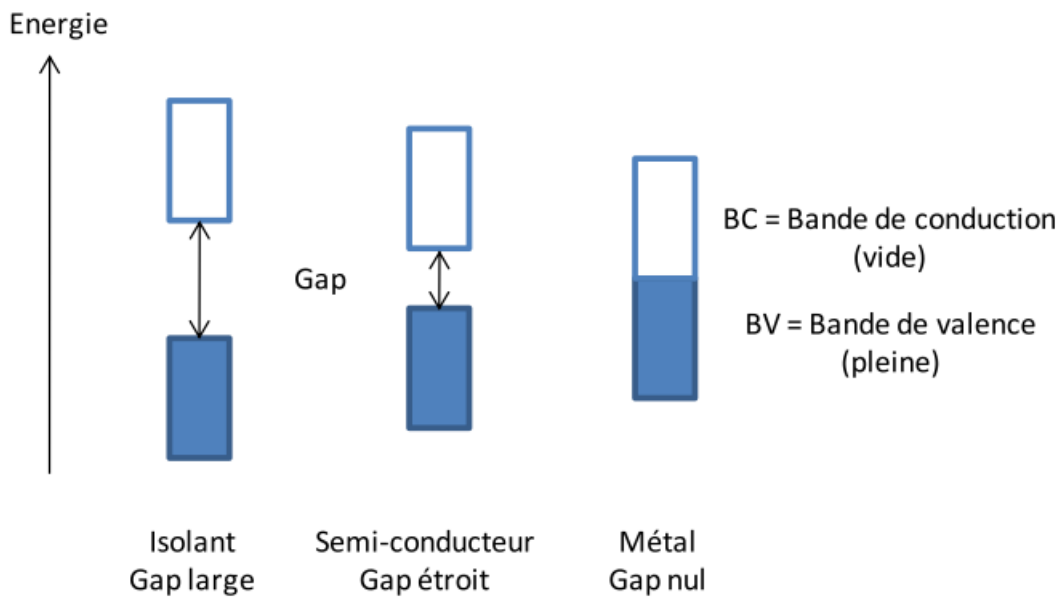


Figure I-10 : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polyènes conjugués [84]

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 I-11). 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. [84]



FigureI-11 : 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 (FigureI-12).

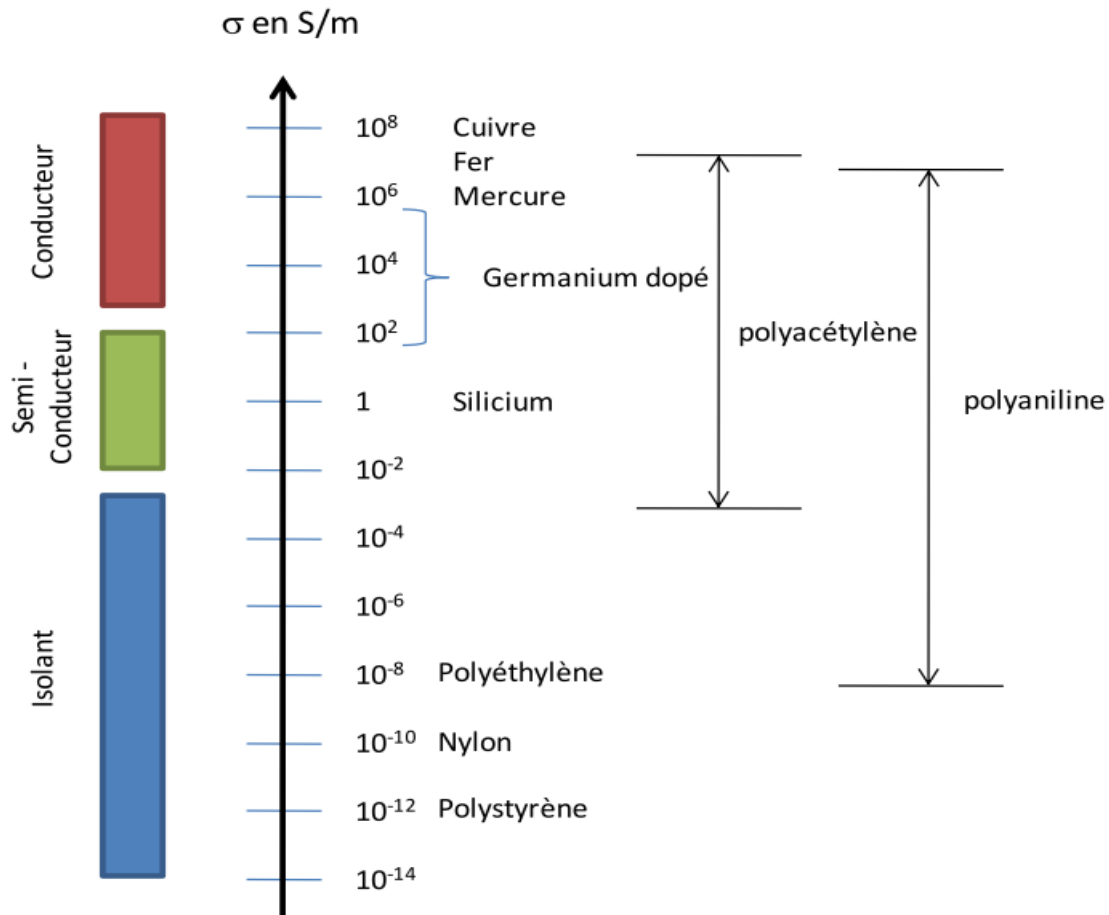


Figure I-12: Echelle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques

IV-4-2-Dopage des polymères π -conjugués et mode de conduction

Le dopage peut s'effectuer de différentes façons, en particulier chimique ou électrochimique:

IV-4-a-Dopage par voie chimique

Il consiste à insérer dans la matrice du polymère des molécules ou des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. Les oxydants utilisés sont le plus souvent des vapeurs d'halogène ou le pentafluorure d'arsenic. D'une manière générale, il s'agit de réactions d'oxydation ou de réduction via l'interaction des chaînes de polymères avec des molécules ou des atomes donneurs (ou accepteurs). Ces interactions créent des états nouveaux dans les chaînes

des polymères. De même, le dopant maintient la neutralité des charges en jouant le rôle de contre-ion. (Figure I-13) [85]

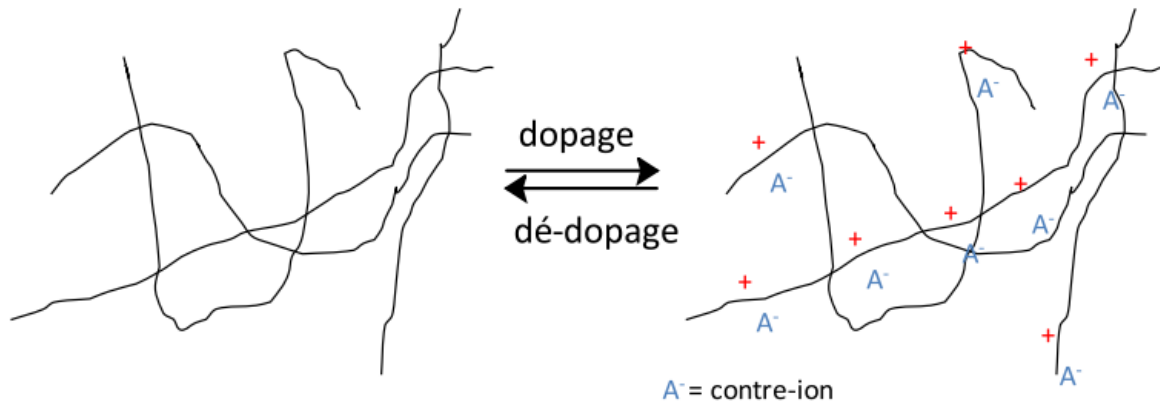


Figure I-13 : Processus du dopage chimique réversible

Le dopage chimique peut se faire aussi bien pour les systèmes moléculaires que polymériques, il est efficace mais difficile à contrôler. En effet, le taux de dopage introduit dans le matériau ne correspond pas toujours au taux de dopage souhaité. Toutes les étapes du processus de fabrication doivent être contrôlées avec précision pour obtenir un matériau très conducteur. Le dopage chimique a été le mécanisme utilisé dans la découverte des polymères conducteurs. Son utilisation dans le cas du trans-poly(acétylène) a permis de le rendre aussi conducteur que le cuivre. [86] Le dopage chimique peut aussi être effectué par des réactions acide-base comme dans le cas de la polyaniline. Le taux de dopage est généralement de l'ordre de 10 % à 30 %.

IV-4-2-b-Dopage par voie électrochimique

Pour le dopage électrochimique, l'électrode apporte les charges redox au polymère conducteur, alors que les ions diffusent à l'intérieur du polymère à partir de l'électrolyte pour compenser les charges électroniques. Le niveau de dopage est déterminé par la différence de

potentiel entre le polymère conducteur et la contre électrode. Le taux de dopage est contrôlé par cette différence de potentiel ainsi que le temps de la réaction à l'équilibre électrochimique.

Le dopage électrochimique est visible en Voltamétrie Cyclique (VC) sous la forme d'un système réversible observable en oxydation ou en réduction et est représenté sur la Figure I-14. Il provient de l'accumulation de charges appelées polarons ou bipolarons dans le polymère, qui crée la conductivité du matériau. Sur la Figure I-14, on distingue trois régions: un zone au centre où le polymère est électro-inactif, c'est-à-dire où aucun processus électrochimique n'a lieu, une zone dans laquelle a lieu le dopage p du polymère et une zone où s'effectue le dopage n.[85]

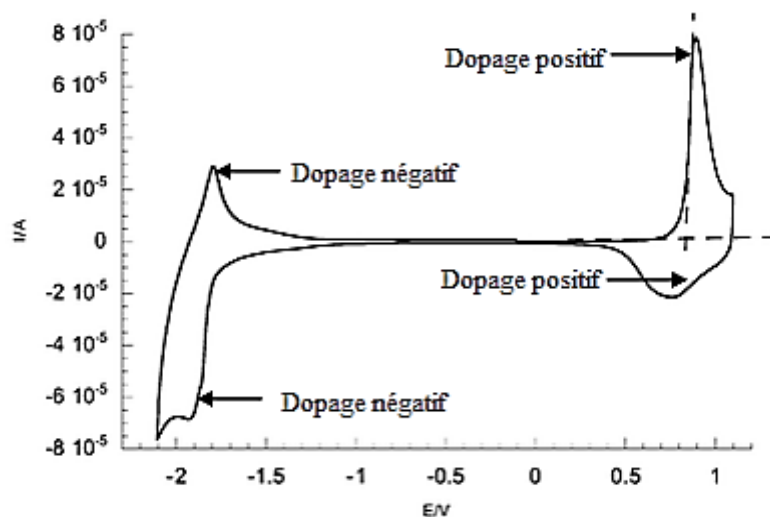


Figure I-14: Dopages p et n électrochimique d'un polymère

Dans le cas de la synthèse par voie électrochimique, le taux de dopage π peut être déterminé à partir des charges coulombiques intervenant au cours de l'électrosynthèse. Ces charges coulombiques Q_s et Q_r correspondent respectivement à la charge de synthèse et à la charge rédox. [87]

Les deux types de dopages cités précédemment produisent des changements stables dans les polymères. Les conductivités électriques induites sont aussi permanentes tant que les porteurs de charges ne sont pas neutralisés chimiquement ou enlevés par "dédopage".

Par ailleurs, il existe un autre type de dopage permettant l'augmentation de la conductivité des polymères, toutefois ce processus n'est pas fait par l'échange de charges. On l'appelle dopage secondaire. Il consiste à introduire des substances inertes qui permettent d'élever la conductivité d'un système déjà dopé. L'introduction de solvants organiques va produire des changements divers dans les systèmes polymériques : changement dans la conformation de la chaîne, changement de la force des interactions entre le polymère et le contre-ion ou changements dans la morphologie. L'ajout d'un dopant secondaire permet d'améliorer l'empilement des chaînes qui favorise le transfert des charges entre les chaînes des polymères (conductivité inter-chaînes).

Dans les différents "dopages" cités auparavant, la nature du dopant et le taux de dopage pour les polymères conjugués engendrent des transitions isolant-conducteur voire même isolant-métal. [85].

IV-4-3-Les mécanismes de conductivité électrique

La théorie des bandes stipule que la conductivité électrique d'un solide dépend de la façon dont les bandes de valence et de conduction sont remplies par les électrons. Le facteur qui détermine le remplissage des bandes de valence et de conduction est la largeur de la bande interdite.

Dans le cas d'un isolant, la bande interdite est très large ($E_g > 3,0 \text{ eV}$), rendant impossible le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Ainsi, la bande de valence reste complètement pleine et les électrons ne peuvent se mouvoir sous l'application d'un champ électrique.

Dans un semi-conducteur, les électrons peuvent se déplacer lorsqu'on applique un champ électrique puisque la bande interdite est étroite ($0,5 \text{ eV} < E_g < 3,0 \text{ eV}$) et un certain nombre d'électrons sont promus dans la bande de conduction.

Dans un métal, la conductivité électrique très élevée s'explique par l'absence de la bande interdite ($E_g = 0$). Ainsi, les bandes de valence et de conduction ne forment qu'une seule bande où les électrons peuvent circuler librement lors de l'application d'un champ électrique.

Bien que la théorie des bandes explique en partie le principe de la conductivité électrique des polymères conducteurs, elle n'en explique pas tous les aspects. Initialement, le modèle de l'injection des charges dans les polymères conjugués a été considéré comme identique à celui établi pour les semi-conducteurs inorganiques. Injection des électrons dans la LUMO du polymère et injection des trous dans la HOMO, créant des bandes d'énergie non remplies dans

lesquelles peuvent se déplacer des porteurs libres. Cependant, cette hypothèse a rapidement été mise en défaut. En effet plusieurs études ont montré que des polymères conjugués présentaient une conductivité associée à des porteurs de charges sans spin, donc pas à des électrons ou des trous qui eux ont un spin demi-entier. Le phénomène de conductivité dans les polymères conjugués est donc différent de celui des semi-conducteurs inorganiques. Pour bien comprendre ces phénomènes électroniques, il faut faire intervenir la notion de polarons et de bipolarons. [88].

A l'état neutre, les polymères qui possèdent un système de liaisons doubles conjuguées sont des isolants. Pour que ces matériaux deviennent de bons conducteurs électriques, ils doivent d'abord subir un dopage.

Dans un semi-conducteur inorganique, l'excitation se traduit par la création d'un trou dans la bande de valence du matériau. Ce processus n'engendre pas de relaxation ni de distorsion du matériau. Le trou est délocalisé dans toute la structure et le semi-conducteur acquiert un caractère métallique. Les molécules organiques n'ont pas le même comportement. En effet dans une molécule organique, il peut être énergétiquement favorable de localiser la charge créée sur la chaîne et d'avoir autour de la charge une modification locale de la géométrie de la chaîne. Ceci aboutit comme vu précédemment à la création d'états d'énergie dans le gap due au décalage ΔE de la HOMO et de la LUMO vers le milieu du gap. Si cette énergie ΔE est supérieure à l'énergie nécessaire pour modifier la géométrie du polymère autour de la charge, le processus de localisation est favorable énergétiquement. Cette charge associée à une modification de la structure de la chaîne est appelée "polaron". Un polaron est un ion radicalaire de spin $\frac{1}{2}$ associé à une modification de la géométrie de la structure et à la présence d'états électroniques localisés dans le gap : états polaroniques. D'après les calculs de Brédas et al. [88], la formation de polarons est énergétiquement favorable dans tous les polymères conjugués qu'ils ont étudiés. Il est à noter que dans le cas de la formation de polarons, la bande de valence reste pleine et la bande de conduction reste vide. Il n'y a pas d'apparition d'un caractère métallique dans le polymère puisque l'état à moitié occupé est situé dans le gap.

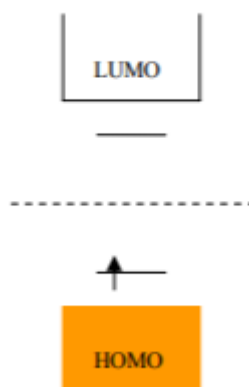


Figure I-15 : Création d'un état polaronique dans le gap après injection d'un trou (éjection d'un électron)[85]

On peut maintenant considérer le cas où l'on enlève un deuxième électron du polymère. Deux cas sont possibles : soit l'électron est pris à un autre endroit de la chaîne, ce qui aboutit à la création d'un deuxième polaron, soit il est pris sur l'état polaronique déjà existant, menant à la création d'un bipolaron. La formation d'un bipolaron implique que l'énergie gagnée par la modification de la structure est supérieure à la répulsion coulombienne entre les deux charges de même signe confinées au même point.

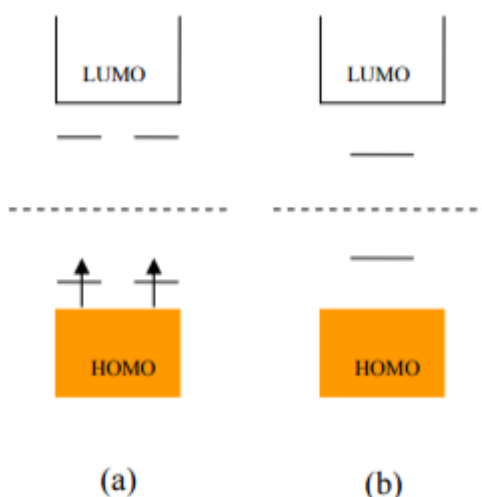


Figure I-16 : On enlève un deuxième électron du polymère. Deux cas possibles (a) l'électron est pris à un autre endroit de la chaîne entraînant la création de deux polarons de spin $\frac{1}{2}$; (b) l'électron est pris sur le même état, on a ainsi création d'un bipolaron, une particule sans spin[85].

La relaxation de la structure autour de deux charges est plus forte qu'autour d'une seule charge, c'est pourquoi les états bipolaroniques sont plus proches du centre du gap que les états polaroniques. D'après les calculs de Brédas et al. [88], le bipolaron est plus stable thermodynamiquement que deux polarons en dépit de la répulsion coulombienne.

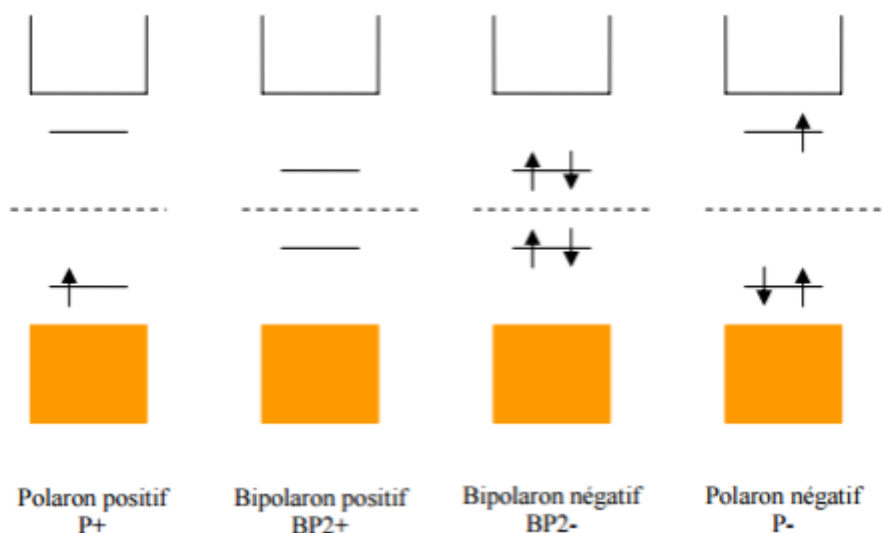


Figure I-17 : Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques [85]

Lorsqu'un grand nombre de charges est ajouté dans la structure, le recouvrement des niveaux bipolaroniques aboutit à la formation de bandes bipolaroniques dans le gap. Ainsi, les bipolarons peuvent devenir mobiles sous l'application d'un champ électrique, expliquant le caractère conducteur des polymères conjugués ainsi que le fait que les porteurs de charge soient sans spin, les bipolarons étant sans spin. D'autre part ces niveaux bipolaroniques étant des niveaux d'énergie pris dans la HOMO et la LUMO, il y a un élargissement du gap HOMO-LUMO du polymère lors de la formation de bandes bipolaroniques. [88].

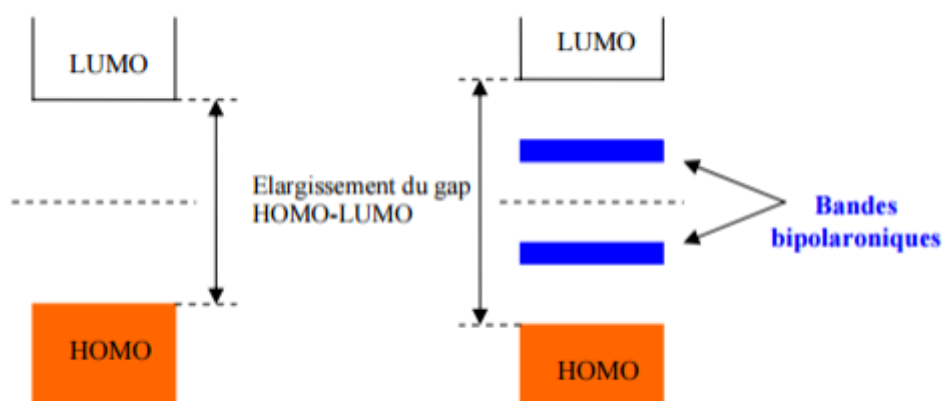


Figure I-18 : Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques avec la formation de bandes bipolaroniques[85].

Le mécanisme de la conduction électronique au sein des polymères conducteurs peut finalement se résumer par la formation de polarons et de bipolarons lors du dopage. Ces espèces chargées ont la capacité de se mouvoir le long de la chaîne polymère par un réarrangement des liaisons doubles et simples au sein du système conjugué.

V-La Polyaniline

V-1-Historique

Les premiers travaux sur la polyaniline (Pani) de Runge datent des années 1830 [89]. Quelques années plus tard, Fritzsche a entrepris les premières tentatives d'analyse de ces produits appelés aussi « noir d'aniline ».

En 1856, William Henry Perkin découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi le premier colorant industriel breveté et fait de la Pani le premier polymère conducteur commercialisé, même si, à l'époque, elle n'était pas connue pour ses propriétés de conduction.

En 1910, les travaux de Green et al. [90] déterminent la terminologie actuelle de la Pani et de ses différents états d'oxydation.

Mais l'élan sur les études de la Pani a été donné par la découverte en 1974 de la synthèse du polyacétylène et de son dopage en 1977. En effet, après ces découvertes, l'ensemble des polymères conducteurs dont la Pani, grâce à leurs nombreuses applications potentielles, font l'objet de nombreuses recherches.

Depuis 1985 [91] et les travaux de MacDiarmid et al., la Pani est apparue comme un

matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques. En effet, en comparaison avec les autres polymères conducteurs, elle apparaît comme un matériau stable vis-à-vis de l'environnement extérieur [92] tout en ayant une conductivité élevée et contrôlable [93].

Au cours du développement de la Pani, l'intérêt porté à ce polymère a vu plusieurs grandes étapes :

- Un intérêt initial dû à ses propriétés spécifiques et ses applications potentielles importantes
- Un déclin d'intérêt dû à ses faibles propriétés mécaniques (matériau infusible et insoluble)
- Un regain d'intérêt grâce à la découverte de nouveaux procédés de synthèse amenant les propriétés mécaniques nécessaires au polymère pour sa mise en œuvre.

V-2-Formule chimique du monomère et structure du polymère

• Structure du monomère

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-20).

L'aniline est une base faible, liquide à la 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.

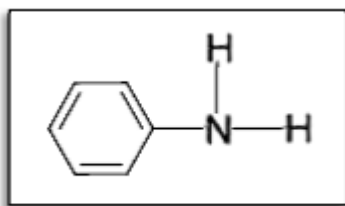


Figure I-19:structure d'aniline

• Structure du polymère

Pour la structure de la polyaniline, on écrit $-(C_6H_5N)_n-$, si l'on a n motifs monomères. Cette structure n'est pas figée (Figure I-21). Le degré d'oxydation de la chaîne de polymère peut varier, pour donner les formes suivantes [94].

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

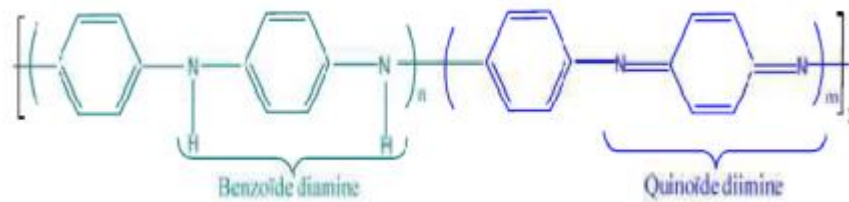


Figure I-20: Structures de polyaniline $n+m = 1$, $x =$ degré de polymérisation

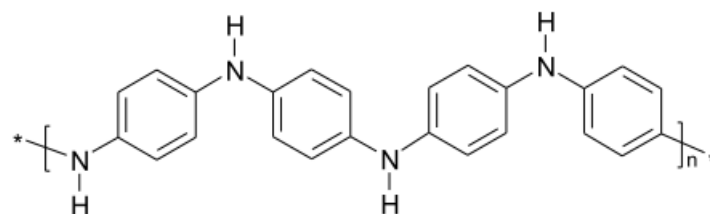
Dans la figure I-21, x équivaut à la moitié du degré de polymérisation La forme leucoéméraldine avec $n = 1$, $m = 0$ est l'état totalement réduit. La forme pernigraniline est l'état complètement oxydé ($n = 0$, $m = 1$) avec des liens imine au lieu de liens amine. La forme éméraldine ($n = m = 0,5$) 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 a des capteurs électrochromes. [95,96].

V-3-Les différentes formes de la polyaniline

La polyaniline existe sous différentes formes qui dépendent de son état d'oxydation, les 3 formes principales sont :

- **la leuco-éméraldine base** : forme totalement réduite (solide blanc qui s'oxyde à l'air) ,constituée uniquement d'unités benzène diamines. elle est isolante de couleur jaune à transparente.



Leuco éméraldine Base : forme totalement réduite

PANI - LEB

Figure I-21 :la forme de leuco éméraldine Base

- **l'éméraldine base** : forme semi-oxydée (solide bleu qui est stable dans les conditions ambiantes) cette forme est isolante.

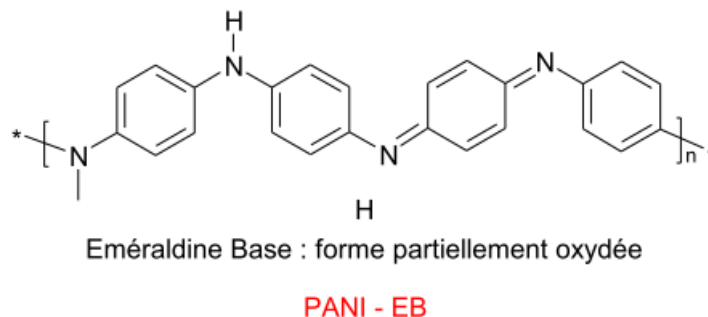


Figure I-22 : la forme de l'éméraldine base

- **la pernigraniline base** : forme totalement oxydée (solide rouge)

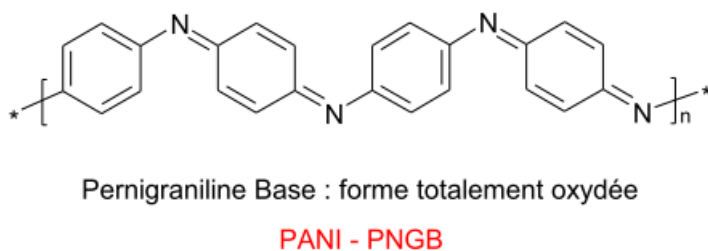


Figure I-23 : la forme de la pernigraniline base

V-4-Dopage de la polyaniline

La polyaniline (Pani) est constituée d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote. La polyaniline éméraldine base (Pani-EB), forme la plus stable de la Pani, possède autant de groupements benzène diamine que de groupements quinone di-imine.

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la Pani peut s'effectuer selon une réaction d'oxydoréduction (Figure I-21) 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).

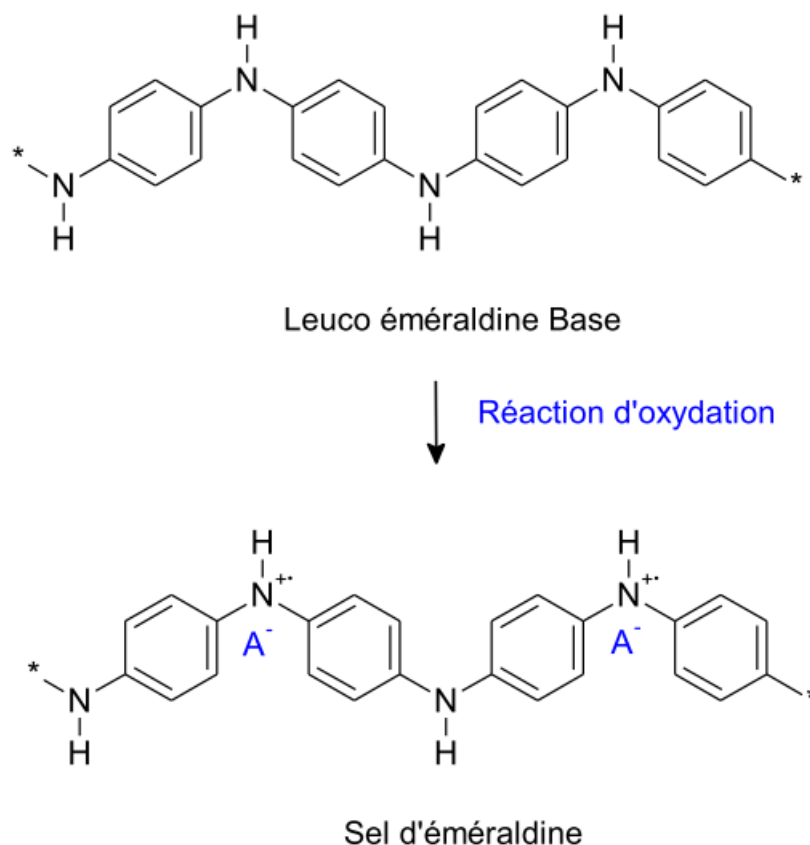


Figure I-24: Processus de dopage de la leuco-éméraldine base par oxydation

Mais la plus grande particularité de ce polymère est qu'il peut être également dopé par réaction avec un acide de Lewis [97-99] ou par simple protonation de la forme éméraldine base par un acide de Brönstedt [100]. Dans ce dernier cas, le dopage acido-basique (Figure I-22) 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 [101]. 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.

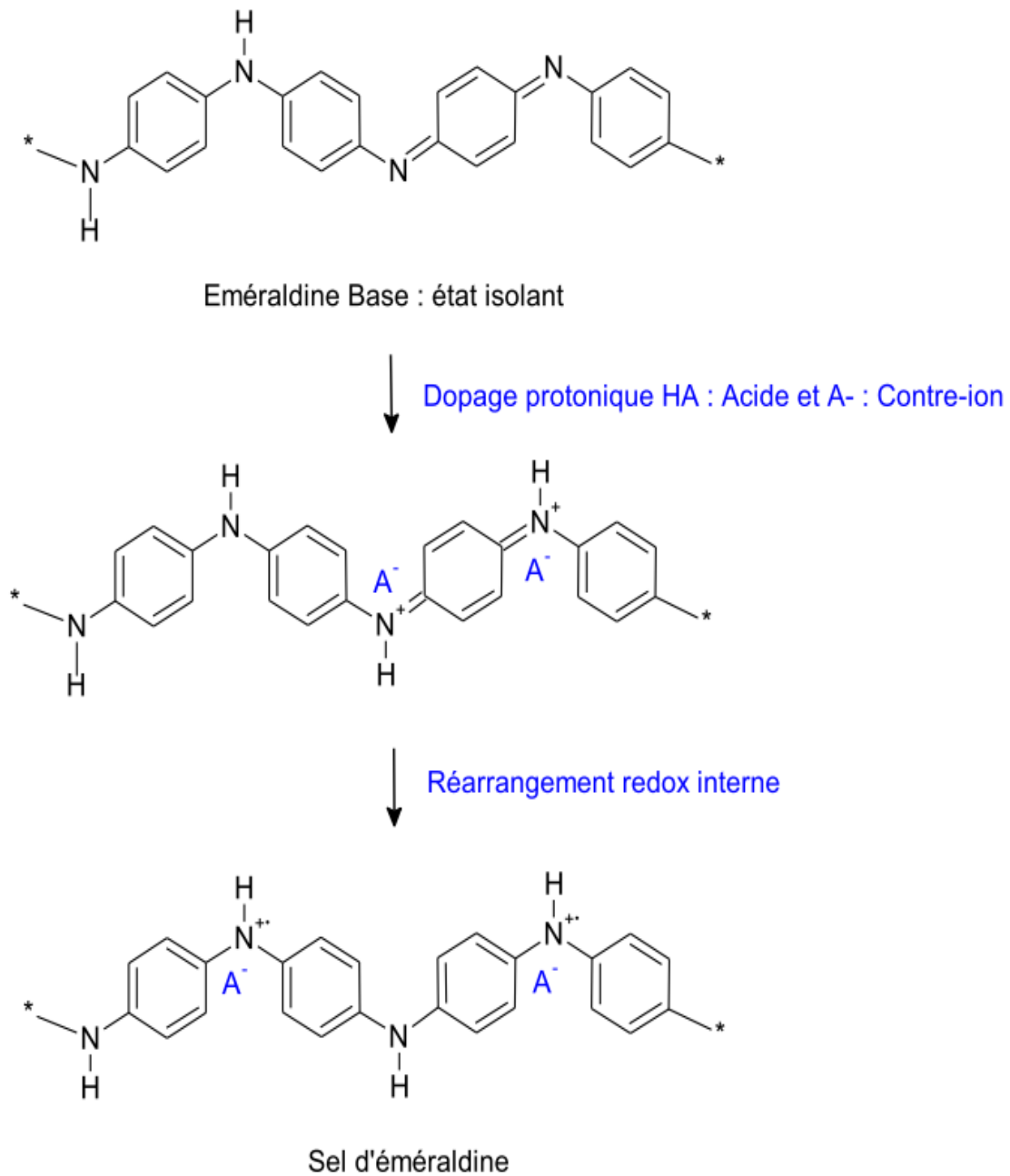


Figure I-25 : Processus de dopage protonique de la polyaniline éméraldine base

La Pani offre une grande souplesse d'utilisation grâce à son dopage protonique. En effet, un grand nombre d'acides peut être utilisé, certains de ces acides fonctionnalisés en plus d'être dopants, peuvent être plastifiants ou agent de solubilisation de la polyaniline dans les solvants usuels.

V-5-Le mécanisme de la polymérisation de la polyaniline :

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs [102,103] 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 .
- 2) Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :
 - Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère de l'aniline.
 - Soit le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance .
- 3) La troisième étape 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), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).

la polyaniline obtenue pendant la propagation, elle s'oxyde et arrive sous la forme de la pernigraniline (forme totalement oxydée).

- 4) Dans la quatrième étape le polymère totalement oxydé est réduit à son état semi-oxydé (Éméraldine) par réaction avec le monomère. Mais, lors de la synthèse, des réactions secondaires peuvent survenir comme des couplages en ortho ou encore la formation de liaisons N=N.

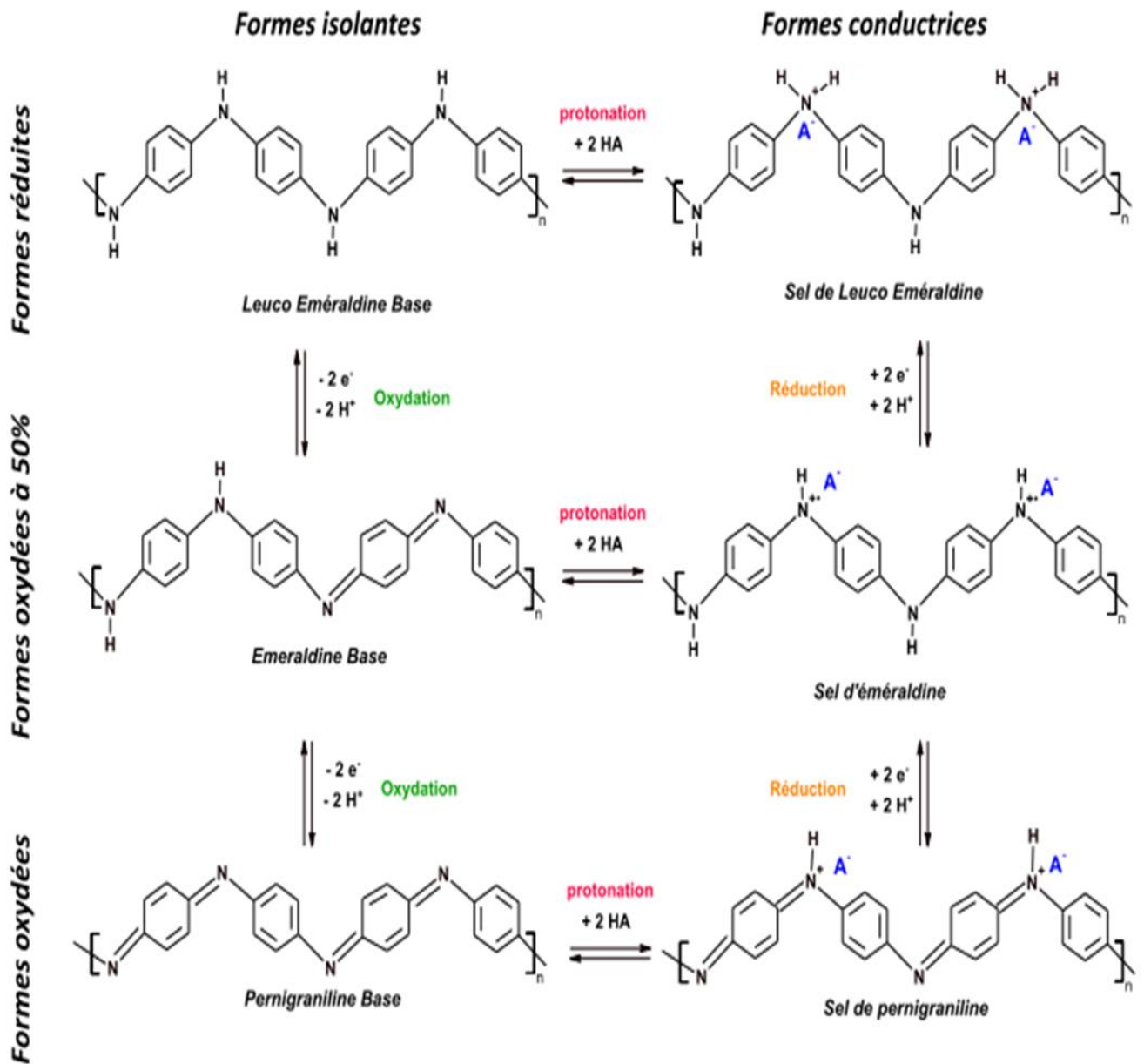


Figure I-26: Méthodes de conversion entre les différents états de la polyaniline

V-6-Les applications

Les applications commerciales sont le plus souvent basées sur les avantages de mise en œuvre et de réduction des coûts de fabrication qu'apportent les polymères conducteurs vis-à-vis des matériaux inorganiques. parmi lesquelles on peut citer:

V-6-1-les Applications à l'état conducteur (dopé) :

L'utilisation de la polyaniline est plus répandue dans Electronique plastique (électrodes et circuits), Adhésif conducteur , Blindage électromagnétique ,Revêtement antistatique,Peinture conductrice ,Revêtement anti-corrosion.

V-6-2-Les Applications utilisant le processus de dopage/dédopage :

Dispositifs électrochromes ,Capteurs chimiques,Capteurs biochimiques,Capteurs thermiques ,Batteries rechargeables .

V-6-3-Les Applications à l'état non dopé Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques)

La polyaniline est employée comme Dispositifs d'affichage (OLED),Laser polymère, Isolation de câbles à haute tension ,Revêtement anti-corrosion.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, ont été développés trois thèmes majeurs ; nanocomposites, polymères conducteurs et les argiles, qui s'articulent autour d'un sujet central c'est la polyaniline et ces dérivé :le 4-Bromoaniline,le 2-Bromoaniline et le 3-Bromoaniline ce polymère conducteur aux propriétés physicochimiques intéressantes pour un large domaine d'application. Les méthodes de synthèse de la polyaniline, les plus couramment utilisées, sont des méthodes conventionnelles chimiques ou électrochimiques mais une méthode plus originale, plus propre et plus rapide existe : la polymérisation In-Situ que nous avons utilisées dans notre travail de thèse.

Références :

- [1] : F. Dalmas. These Science et Génie des Matériaux (Ingénieur INSA). 18 Novembre 2005.
- [2] : A. A. Azee, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui . Composites: Part B 45 2013 308–320.
- [3] : X. Fu, S. Qutubuddin. Materials Letters 42 2000 12–15.
- [4] : S. S. Ray, M. Okamoto. Progress in Polymer Science 28 2003 1539-1641.
- [5] : Q. H. Zeng, A. B. Yu, G. Q. Lu, D. R. Paul. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 5 2005 1574-1592.
- [6]: V. Favier, G. R. Canova, S. C. Shrivastava, J. Y. Cavaille. Journal of Polymer Engineering Science 37 1997 1732–1739.
- [7] : H. Y. Liu, G. T. Wang, Y. W. Mai, Y. Zeng. Composite Part B- Engineering 42 2011 2170–2175.
- [8]: A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. Journal of Reinforced Plastics and Composites 30(5) 2011 446-459.
- [9]: G. Beyer. Plastics Additives Compounds 4 2002 22–27.
- [10]: Y. Shin, D. Lee, K. Lee, K. Hyun Ahn, B. Kim. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14 2008 515–519.
- [11]: K. Varlot, E. Reynaud, M. H. Kloppfer, G. Vigier, J. Varlet. J Polymer Science Physics 39 2001 1360 –1370.
- [12]: S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides. Progress in Polymer Science 33 2008 1119–1198.
- [13] : A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. Composites Part B 45 2013 308–320.
- [14] : Q. H. Zeng, D. Z. Wang, A. B. Yu, G. Q. Lu. Nanotechnology 13 2002 549–553.
- [15] : A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. Journal of Reinforced Plastics and Composites 30 2011 446–459.
- [16]: BENBAYER Chahinez .thèse de doctorat « NANOCOMPOSITES A BASE D’ARGILE ET DE SURFACTANTS POLYMERISABLES (SURFMERS) SYNTHÈSE ET PROPRIETES » Université d’Oran Es-Senia(2014).
- [17]: A. Blumstein. Journal Polymer Science 3 1965 2665-2673.
- [18] : S. Vyazovkin, I. Dranka, X. Fan, R. Advincula. Macromolecular Rapid Communications 25 2004 498–503.
- [19] : B. Finnigan, D. Martin, P. Halley, R. Truss, K. Campell. Polymer 45 2004 2249–2260.
- [20] : J.G. Doh, I. Cho. Polymer Bulletin. 41 1998 511–518.

- [21] : M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino. *Macromolecular Materials and Engineering* 279 2000 1–9.
- [22] : J. Xiong, Y. Liu, X. Yang, X. Wang. *Polymer Degradation Stability* 86 2004 549–55.
- [23] : H. J. Choi, S. G. Kim, Y. H. Hyun, M. S. Jhon. *Macromolecule Rapid Communications* 22 2001 320–325.
- [24] : D. Porter, E. Metcalfe, M. J. K. Thmas. *Fire Materials*. 24 2000 45-52.
- [25] : C. Vovelle, J. L. Delfau. « Plastiques et composites » 1997.
- [26] : S. Bourbigot, R. Delobel, S. Duquesne. « Plastiques et composites » 2006.
- [27] : J.W. Gilman. *Applied Clay Science* 15 1999 31–49.
- [28] : J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence*. N2615 2007.
- [29] : F. Dietsche, R. Mu-lhaupt. *Polymer Bull* 43 1999 395–402.
- [30] : J. W. Gilman, T. Kashiwagi, S. Lomakin, E.P. Giannelis, E. Manias, J.D. Lichtenhan, P. Jones, University of Lille, France, 1997 203–221.
- [31] : J. W. Gilman, T. Kashiwagi, J.E.T. Brown, S. Lomakin. *Journal Sample*. 43 1998 1053–1066.
- [32] : F. Dabrowski, M. Le Bras, S. Bourbigot, J. Gilman, T. Kashiwagi, *Proceedings of the Eurofillers 99*, 1999.
- [33] : S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* 33 2008 1119–1198
- [34] : E. Manias. *Journal European Physical* 12 2003 159-165.
- [35] : S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, K. Ueda. *Chemistry of Materials* 15 2003 1456–1465.
- [36] : G. H. Fredrickson, J. Bicerano. *Journal of Chemical Physics* 110 1999 2181–2188.
- [37] :S. D. Burnside, E. P. Giannelis. *Chemistry Materials* 7 1995 1597–1600
- [38] : J. Lange, Y. Wyser. *Revue Package Technology Science* 16 2003 149–158.

- [39] : K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito. *Journal of Polymer Science Chemistry* 31 1993 2493–2498.
- [40] : A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30 2011 446–459
- [41] : T. D. Fornes, D. R. Paul. *Polymer* 44 2003 4993–5013.
- [42] : D. Shia, C. Y. Hui, S. D. Burnside, E. P. Giannelis. *Polymer Composites* 19 1998 608–617.
- [43] : G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, E. Pollet, B. Lepoittevin, M. Alexandre, and al. *Polymer* 44 2003 2271–2279.
- [44]: J. C. Miranda-Trevino, C. A. Coles. *Applied Clay Science* 23 2003 133–139.
- [45]: C.BENBAYER .thèse de doctorat « NANOCOMPOSITES A BASE D’ARGILE ET DE SURFACTANTS POLYMERISABLES (SURFMERS) SYNTHÈSE ET PROPRIETES » . 27 mai 2014 .
- [46]: Mathieu-Sicaud A., Mering J., and Perrin-Bonnet I. étude au microscope électronique de la montmorillonite et de l’hectorite saturés par différents cations. *Bull. soci. fran. min. cristallog.* 74: 439–455, (1951)
- [47]: S.CHAOUI. thèse de doctorat « Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale ».
- [48]: Alexandre M., and Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. and Eng.*, 28: 1–63, (2000)
- [49]: A.Ai Gianni ,R.Bongiovanni,L.Conzatti ,S.Turri.*Journal of interface science* 336 2009 455-461
- [50]:A.A.Dammour,D.Salvetat.*American chemistry physic Ser.21* 1847 376-383.
- [51]: Jean Cos.et Guy sanglera.1981 « Cours pratiques de mécanique des sols. 3eme édition .ed Borderas, paris .ISBN: 2-04-015 .793-X ».
- [52]: Duafour P.1977 « Pédologie. Pédogénèse et classification. Masson, Paris ».
- [53]: Besson G. Decarreau A., Manceau A., Sanz J and Suquet H.1990 «Organisation interne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie, Paris ».

- [54]: 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).
- [55]: benchabane, a (2006) ; etude du comportement rheologique de melanges argiles - polymeres. Effets de l'ajout de polymeres. These de doctorat. Universite louis pasteur strasbourg i.france.228p.
- [56]: B. Pépin-Donat, A. Viallat, E. Rebourt, J. Bras, Synth. Met., 102, 1–3, 1506–1509 (1999).
- [57]: G. G. Wallace, et al, Conductive Electroactive Polymers-Intelligent Materials Systems, C. Press Editor, Third Edition, 13–24 (2009).
- [58]: G. Akcay, M. Akcay, K. Yurdakoc.2006 « The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, J. Colloid and Interface Sci. 296 , 428-433 ».
- [59]: G. Sposito, D. Grasso.1999 « Surfactant Science Séries, 85, 207-249 ».
- [60]: X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund. Polymer 42 2001 1303-1310.
- [61]: A.O'zcan et al. 2007 « Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. Journal of Hazardous Materials. 140, 173–179 ».
- [62]: A. Demirbas. 2009 « Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, J. Hazard. Mater. 167, 1–9 ».
- [63]: H. He et al. 2010 « Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. Applied Clay Science 48, 67–72 ».
- [64]: M. Borisover et al. 2011 « The potential of thermally treated organobentonites to adsorb organic compounds from water. Applied Clay Science ».
- [65]: K.S. Abou-El-Sherbini, M.M.Hassanien.2010 « Study of organically-modified montmorillonite clay for the removal of copper (II). Journal of Hazardous Materials 184, 654–661 »
- [66]: Y. El Mouzdahir et al 2010 « Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals .Desalination 250, 335–338».

- [67]: Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala. 2011 « Kinetic analysis of 2, 4, 5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution. *International Journal of Mineral Processing* 100, 72–78 ».
- [68]: N.Yener et al en 2012 « Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption. *Applied Surface Science* 258, 2534– 2539 ».
- [69]: Kooli F. et al. 2009 « Reaction of acid activated montmorillonites with hexadecyltrimethylammonium bromide solution. *Appl. Clay Sci.*, 43, 357- 363 ».
- [70]: M.F. Abou Taleb et al. 2012 « Radiation synthesis, characterization and dye adsorption of alginate - organophilic montmorillonite nanocomposite. *Carbohydrate Polymers* 87, 2263– 2269 ».
- [71]: C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau and A.G.M. Diarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1089 (1977).
- [72]: P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications. A Practical Approach* ; Kluwer Academic Publishers, Boston (1999).
- [73]: J.C. Dubois et P. Michel, 'Polymères conducteurs', *Technique de l'ingénieur* ; EI860(1993).
- [74]: P.J. Kaveeta, et al. / *Nano Biomed. Eng.* 4, 144-149, (2012)
- [75]: K. MOLAPO, et al. / *International Journal of Electrochemical Science* 7, 11859-11875, (2012)
- [76]: J. C. Dubois et P. Michel, 'Polymères Conducteurs', *Techniques de l'ingénieur*, EI 860 (1993).
- [77]: S. Etienne et L. David, 'introduction à la physique des polymères', Dunod, Paris (2002).
- [78]: H. Korsch, N. Heymens, C. j. Plumer et P. Decroly, 'Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques', Press Polytechniques et Universitaires Romandes, Lansomme (2001).
- [79]: 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).

- [80] : Chiang, C. K. et al. Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene. *J. Chem. Phys.* 69, 5098–5104 (1978).
- [81] : Shirakawa, H., Zhang, Y.-X., Okuda, T., Sakamaki, K. & Akagi, K. Various factors affecting the synthesis of highly conducting polyacetylene. *Synth. Met.* 65, 93–101 (1994).
- [82]: A.-J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, Techniques de l'ingénieur E 1862 (2002) .
- [83]: J. Cornil et J.L. Bredas, Nature of the optical transitions in charged oligothiophenes, *Advanced Materials* 7 (1995) p.295-297
- [84]: M.Bouhadid .thèse de doctorat « conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques » , Université de PAU 11(2008) p.22.
- [85]: A.Raies .thèse de doctorat « Elaboration de films minces électroluminescents à base de polymère conducteur électronique et de nanotubes de carbone » , l'université paris-saclay ,11(2015),p 17-19 .
- [86]: Heeger, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials . *J. Phys. Chem. B* 105, 8475–8491 (2001).
- [87]: Fabien Miomandre & P Audebert. in *Conjugated Polymers* (CRC Press, 2006). At <<http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9781420043594.ch18>>
- [88]: Bredas, J. L. & Street, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.* 18, 309–315 (1985).
- [89]: E.M. Genies, M. Lapkowski et C. Tsintavis, La polyaniline : Préparation, Propriétés et Applications, *New Journal of Chemistry* 12 (1988) p.181-196
- [90] : A.G. Green et A.E. Woodhead, CCXLIII. - Aniline-black and allied compounds. Part I, *Journal of the Chemical Society, Transactions* 97 (1910) p.2388-2403
- [91] : A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter et A.J. Epstein, Polyaniline: a new concept in conducting polymers, *Synthetic Metals* 18 (1987) p.285-290

[92] : A. Ray, G.E. Asturias, D.L. Kershner, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid et A.J. Epstein, Polyaniline: Doping, structure and derivatives, *Synthetic Metals* 29 (1989) p.141-150

[93] : A. Hugot-Le Goff et M.C. Bernard, Protonation and oxidation processes in polyaniline thin films studied by optical multichannel analysis and in situ Raman spectroscopy, *Synthetic Metals* 60 (1993) p.115-131

[94] : 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).

[95] : M. Oyharçabal, T., Olinga, M. P, Foulc, S. Lacomme, E. Gontier, V. Vigneras, *Composites Science and Technology* , 74, 107–112 (2013).

[96] : P. N. Adams, D. C. Apperley, and A. P. Monkman, *Polymer*, 34, 2, 328–332 (1993).

[97] : 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 (1999) p.552-556

[98] : 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 (2001) p.415-416

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

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

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

[102] : 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).

[103]: 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).

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons la méthodologie employée dans ce travail pour déterminer la structure des nanocomposites réalisés.

Nous avons présentés en premier lieu les matériaux utilisés : les matrices, les charges et la méthodologie employée dans ce travail. En suite seront présentées les différentes techniques utilisées dans la caractérisation des produits synthétisés, il s'agit de : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra rouge (FT-IR), la spectroscopie ultra-violet (UV), la spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) et La voltamètres cyclique (VC).

II. Matériaux :

II.1. Les monomères

1) Aniline

Connu également comme phénylamine ou aminobenzène, est un composé organique aromatique de formule chimique $C_6H_5NH_2$. qui se trouve sous forme d'une substance huileuse incolore liquide à la température ambiante. Elle peut s'oxyder lentement au contact de l'air, pour former une résine de couleur brun-rouge. Elle présente les caractéristiques suivantes:

- Formule chimique : C_6H_7N .
- Poids moléculaire : $M = 93.1265$ g/mol.
- Masse volumique : 1.02 g.cm⁻³.
- T° ébullition = 184 °C.
- T° fusion = $- 6$ °C.
- Solubilité : dans l'eau $20,34$ g/l, miscible dans l'éthanol et l'acétone.

2) 4-Bromoaniline

Connu également comme 4-Bromophénylamine, *p*-Bromoaniline, 4Bromobenzénamine, *p*-Bromophénylamine est un composé dans lequel une molécule d'aniline est substituée par un atome de brome. Disponible dans le commerce, ce composé peut être utilisé comme bloc de construction, par exemple Dans la préparation du *p*-bromobiphényle via la réaction de Gomberg-Bachmann [1].

- Formule chimique : C_6H_6BrN .
- Poids moléculaire : $M = 172.02 \text{ g mol}^{-1}$.
- La densité : 1.5 g/cm^3 .
- Solubilité dans l'eau : $<0.1 \text{ g/100 mL}$ at $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

II.2.Les renforts utilisés :

Les matériaux utilisés comme renfort pour la synthèse des nanocomposites sont :

L'argile : l'argile sélectionnée pour cette étude est une montmorillonite de couleur blanche prélevées du gisement de hammam bougrara (Maghnia) qui est situé au Nord-ouest de l'Algérie.

II.3.L'oxydant

❖ Persulfate d'ammonium

- Formule chimique : $(NH_4)_2S_2O_8$
- Masse molaire : $228,202 \text{ g.mol}^{-1}$

II.4. Les produits utilisés pour la modification cationique de l'argile :

- ❖ Sulfate de cuivre : Utilisé pour la mise en forme cuivreuse de l'argile par l'échange cationique.
 - Formule chimique : CuSO_4 .
 - Poids moléculaire : $M = 159.609 \text{ g/mol}$.

II.5. Les solvants

Les solvants utilisés pour les testes de solubilité sont :

le diméthylformamide: ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$).

l'ethanol: ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).

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) .

le dioxane: ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$).

L'eau distillé utilisé pour la préparation des solutions est obtenue d'un distillateur avec une opération de distillation .

III. Protocole expérimental

III.1. Préparation de l'argile échangée

Préparation de montmorillonite cuivreuse

L'échantillon d'argile est mis en forme cuivreuse par suite d'un échange d'ions avec une solution de CuSO_4 (1M) sous agitation pendant 24h.

Après la modification, les ions SO_4^{2-} gênants sont éliminés par lavage à l'eau distillée l'argile cuivreuse recueillie est séchée à 105°C à l'étuve puis stockée.

Le cation inorganique de l'argile que l'on veut remplacer a une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de l'argile 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 est mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facilité.

Ainsi, les cations de type K^+ , NH_4^+ ou Cs^+ qui sont gros et peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre (feuillets collapés) alors qu'avec les cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12.5 ou 20 Angstroms) et même parfois à une dissociation complète des feuillets (absence de réflexion [001] en diffraction des rayons X) ce qui favorise l'échange cationique.

En résumé, 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 : $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$. nous avons donc procédé à l'enrichissement de l'argile brute en ion Cu^{2+}

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 [2].

Protocole

Dans un ballon de 250ml on introduit 10g d'argile dispersés dans 200ml de solution sulfate de cuivre (CuSO_4) 1M la solution ainsi obtenue est maintenue durant 24heures sous agitation à température ambiante. Ensuite l'argile échangée au cuivre est alors rincée par l'eau distillée afin d'éliminer les ions gênants. Séchée à l'étuve à 105°C et sont broyées sous forme d'une poudre fine puis conservé dans des flacons.

III.2.Synthèse des nanocomposites par in situ

Le PANI parmi les polymères conducteurs les plus étudiés grâce à son large domaine d'application ainsi que sa stabilité environnementale et sa bonne conductivité électrique.

Nous avons développé une méthode simple et organique pour confirmer l'obtention de polymère conducteur et plus électro actif.

Une quantité connue d'argile modifiée (0.25g) est mise en contact avec une quantité du monomère (aniline, 4-Bromoaniline, 100 % 4-Bromoaniline, 50 :50, 80 :20, 20 :80, 60 :40 et 40 :60) pendant 2 minutes sous agitation magnétique à température ambiante pour permettre le gonflement de l'argile.

1) La homopolymérisation

Dans un ballon une quantité de 0.26g de 4-Bromoaniline (0.022M) est mélangé avec 0.25g d'argile cuivreuse pendant 2 minutes sous agitation magnétique à température ambiante pour

permettre le gonflement de l'argile est puis en ajout 100ml d'eau distillée, en maintenant le mélange sous agitation magnétique à température ambiante pendant 2h.

La synthèse chimique commence avec l'ajout de 0.5g de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. la réaction est soumise sous agitation magnétique pendant 24h.

Le produit solide est filtré puis lavé par l'eau distillée afin d'éliminer les traces des monomère, oligomères et d'oxydant puis séché le filtrat dans l'étuve à 105°C.

2) La copolymérisation

Dans un ballon une quantité de l'aniline et de 4-Bromoaniline (0.022M) est mélangé par 0.25g d'argile cuivreuse pendant 2 minutes sous agitation magnétique à température ambiante pour permettre le gonflement de l'argile est puis en ajoute 100ml d'eau distillée en maintenant le mélange sous agitation magnétique à température ambiante pendant 2h.

La synthèse chimique commence avec l'ajout de 0.5g de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. la réaction est soumise sous agitation magnétique pendant 24h.

Le produit solide est filtré puis lavé par l'eau distillée afin d'éliminer les traces des monomères, oligomères et d'oxydant puis séché le filtrat à l'étuve à 105°C.

Tableaux-II-1 : conditions des réactions de polymérisation des monomères par l'argile échangée.

Condition des paramètres		Température (°C)	Fraction molaire		Dopant	Temps de réaction (h)
			Oxydant	Monomère		
Quantités	Homopolymérisation	25	1	1	Argile- cu ²⁺	24
	Copolymérisation	25	1	2	Argile- cu ²⁺	24

Tableaux-II-2 : les quantités utilise dans la synthèse des polymères

Les monomères	4-Bromoaniline	Aniline
Les quantités	(g)	(g)
100% 4BA	0.378	0
50% ; 50%	0.172	0.1024
20% ; 80%	0.0756	0.163
80% ; 20%	0.163	0.0756
40% ; 60%	0.151	0.122
60% ; 40%	0.227	0.081

-Les rendements totaux de ces synthèses sont définis comme suit :

Il s'agit du rapport entre la masse du polymère sur la masse des monomères plus la masse d'argile échangée.

Tableaux-II-3 : rendements des polymères synthétisés à base de 4-Bromoaniline et de l'aniline en utilisant l'argile cuivreuse comme dopants.

Produit	P4BA- argile-Cu ²⁺	P4BA-PANI-argile-Cu ²⁺				
		50 ; 50	20 ; 80	80 ; 20	40 ; 60	60 ; 40
Rendement (%)	63.6942	57.2082	55.259	57.3770	66.921	51.971

Les rendements sont variables en fonction de la nature de polymérisation homo ou copolymérisation des valeurs comprises entre 51.971% et 66,921% le rendement le plus faible de polymérisation de 4-Bromoaniline correspond aux essais pour lesquelles on utilise la copolymérisation (60%4BA ;40% ANI) et le rendement le plus élevé correspond aux essais pour lesquelles on utilise la copolymérisation (40%4BA; 60% ANI).

Ces résultats montrent que la quantité de monomère joue un rôle important dans la formation des nanocomposites.

III.3. Les techniques de caractérisation des matériaux préparés

L'objet de cette partie est de décrire les techniques qui ont été utilisées pour caractériser l'argile cuivreuse et le nanocomposite.

1. Spectrométrie ultra-violet

Nous avons caractérisé la structure électronique de nos polyélectrolytes conjugués en utilisant la spectroscopie d'adsorption UV-visible.les spectres UV des polymères dans le NMP sont obtenus par Hitachi-U 3210dans l-intervalle de 260-800nm.

Principe de l'UV-vis

Le principe de la spectroscopie UV Visible repose sur la transition d'un état fondamentale vers un état excité d'un électron d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre état électronique d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme dans ce cas de photon. Dans l'état fondamentale, un atome ou une molécule se trouve dans son état de plus basse énergie, c'est-à-dire que tous les électrons sont répartis sur des orbitales atomiques de plus basse énergie avec pas plus de deux électrons par orbitale [3].

Instrumentation dans l'UV-vis

Un spectrophotomètre est conçu autour de trois modules : ceux de la source et du système dispersif (souvent conçu comme un monochromateur), qui constituent la partie optique et celui qui est responsable de la détection. L'ensemble est réuni dans un bâti unique. Un compartiment échantillon est inséré sur le trajet optique après ou avant le système dispersif selon la conception du montage.

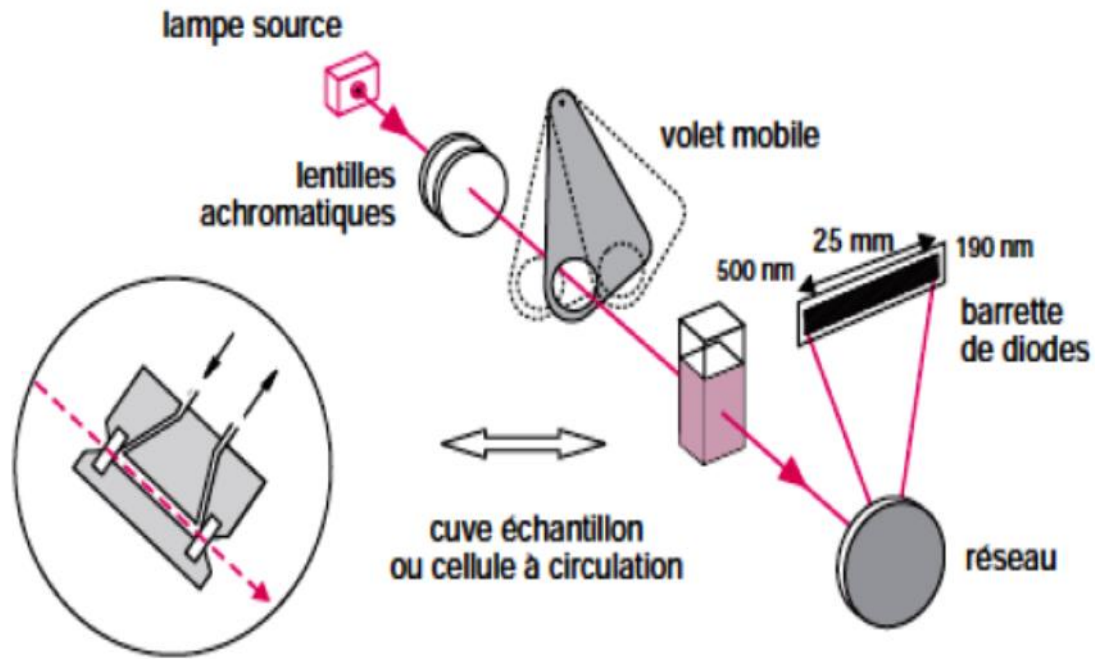


Figure II. 1 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à monochromateur [4].

Les radiations émises par la source sont dispersées par un réseau plan ou concave qui fait partie d'un montage appelé monochromateur. Ce dispositif permet d'extraire de la lumière émise par la source, un domaine étroit de son spectre d'émission. La longueur d'onde, ou plus exactement la largeur de la bande spectrale varie graduellement au cours du temps par pivotement du réseau. Le détecteur convertit en un signal électrique l'intensité de la radiation lumineuse qui l'atteint. Sa sensibilité dépend de la longueur d'onde. On utilise soit un tube photomultiplicateur soit un semi-conducteur (détecteur à transfert de charge ou photodiode au silicium) [4].

L'étude des spectres permet de tirer deux types d'informations :

- **Des informations qualitatives** : l'identification d'un composé est recherchée à partir de sa signature spectrale (celle-ci dépendant des niveaux d'énergie « sondés » par le

rayonnement), par attribution des absorptions aux différentes liaisons chimiques en présence.

- **Des informations quantitatives:** l'intensité de la bande d'absorption rend compte de la concentration du groupe chimique caractéristique de cette absorption. Dans des conditions idéales, c'est-à-dire dans le cas où un seul composé est responsable de l'absorption, en utilisant une gamme de longueurs d'onde appropriée et en maîtrisant le chemin optique, elle peut être modélisée par la loi de Beer-Lambert (éq II.1) qui fournit une relation entre l'absorbance $A(\lambda)$ d'un échantillon et sa concentration molaire C :

$$A(\lambda) = \log 1/T(\lambda) = \xi(\lambda) * C * d$$

Avec : $\xi(\lambda)$: coefficient d'extinction molaire, fonction de la longueur d'onde λ .

d : longueur du chemin optique

Cependant, cette relation se complique dès que plusieurs composés sont présents dans un mélange car les absorbances des différents composés se combinent alors. En première approximation, l'absorbance mesurée est considérée comme étant la somme des absorbances dues à chaque composé. Cette hypothèse suppose que chaque absorption du spectre de mélange n'est due qu'à un seul composé du mélange. De plus, des phénomènes physiques tels que la diffusion dans le milieu influencent également les absorptions. Ainsi, le modèle de Beer-Lambert traduit bien le lien qui existe entre la grandeur mesurée (le spectre) et la grandeur cherchée (la ou les concentrations des composés du mélange), mais le caractère approximatif de ce modèle appliqué à la spectrométrie, rend la démarche analytique complexe, car elle nécessite la connaissance des spectres d'interaction.

2. Spectrométrie infrarouge

Généralités

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible (400 à 900 nm) et des ondes hertziennes (1010 à 1011 nm). Le domaine infrarouge s'étend de 0,7 μm à 50 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,7 à 2,5 μm), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm) et le lointain infrarouge (25 à 50 μm). Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement moyen infrarouge coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement moyen-IR par une molécule et sa structure moléculaire sont mises en évidence. Même si les régions du proche IR et de l'IR lointain ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyen-IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé [5].

Principe de la spectrométrie infrarouge

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences (n vib) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent à domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des n vib de la molécule. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Les

mesures par transformée de Fourier des absorbances permettent d'effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matière très faibles. Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés [6].

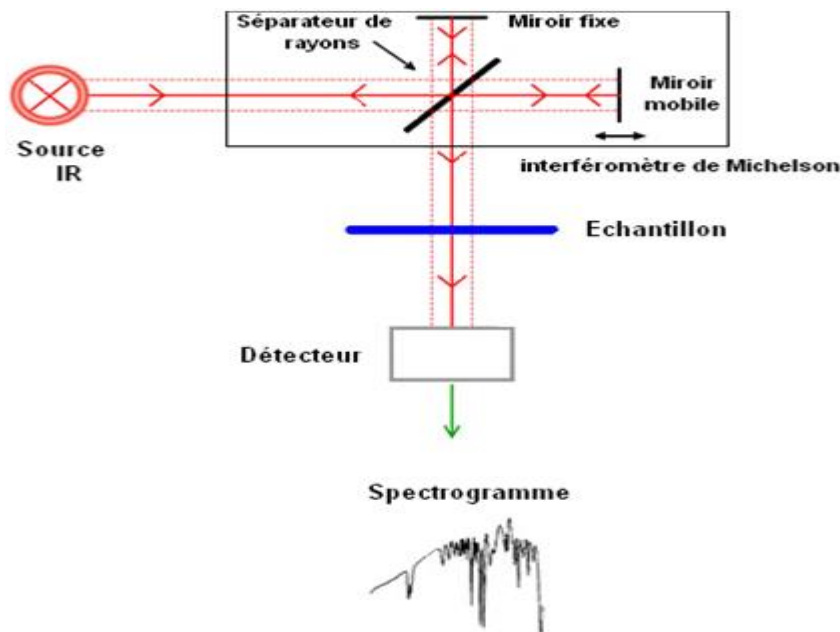


Figure II. 2 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

3. La diffraction des rayons X (DRX) :

La découverte des rayons X était un évènement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie

des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité [6]. Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [7, 8].

Principe :

La diffraction des rayons X consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde λ compris entre 0,1 et 10 nm, sur un échantillon de poudre solide orienté ou non. Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les électrons. Dans les solides cristallins ou les objets diffusants sont disposés de façon périodique, ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la *loi de Bragg* :

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

Avec :

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm).

d : distance (Å) entre deux plans adjacents les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller hkl .

θ : angle de diffraction (°).

Cette relation permet de déterminer les équidistances caractéristiques du réseau de l'objet périodique analysé. L'intensité des raies obtenues et surtout leur forme (largeur à mi-hauteur) sont influencées par l'extension du domaine de diffusion élastique selon la direction

normale au plan considéré. Cette extension est limitée par la présence de défauts, des changements d'orientation, ou la limite physique du cristal. [9]

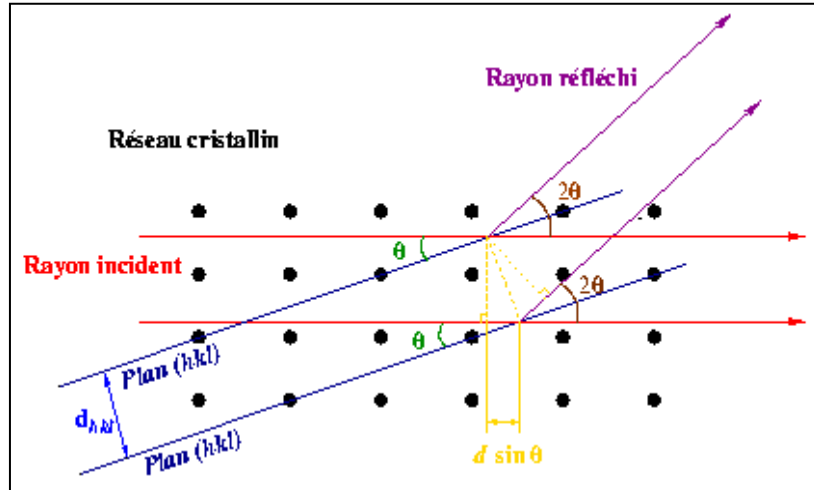


Figure II.3 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires

4. La voltamètres cyclique (VC) :

La voltamètres 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 [10, 11]. Elle consiste en un balayage de la tension appliquée à une électrochimie, associe a 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.

Principe : [12]

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

Lorsque le potentiel appliqué est suffisamment important pour permettre l'oxydation du matériau, un courant anodique est observé [13]. Ce courant augmente rapidement jusqu'à un maximum [14] qui correspond au potentiel d'oxydation du Matériau étudié. Ainsi, le matériau passe de sa forme neutre à sa forme oxydée.

Par la suite, le courant anodique diminue au fur et à mesure que la conversion de la molécule de sa forme neutre à sa forme oxydée s'effectue [15]. Il s'ensuit un cycle de retour où le potentiel y est inversé. À un potentiel suffisant pour réduire la forme préalablement oxydée, on observe un courant cathodique [16]. Ce courant augmente rapidement jusqu'à un maximum [17].

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

Appareils :

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

polymère est séparés 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.

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

Toutes les analyses ont été effectuées à une vitesse de balayage de 50 mV/sec. La **figure II.4** présente un exemple de montage utilisé lors des mesures de voltampérométrie cyclique. Les analyses ont été effectuées au niveau de laboratoire d'électrochimie et matériaux (LEM), Université Ferhat Abbas Sétif-1.



Figure II.4 : Montage utilisé lors des mesures de voltampérométrie cyclique.

Les références :

- [1] : M. Gomberg and W. E. Bachmann (1941). "*p*-Bromobiphenyl". *Org. Synth.; Coll. Vol., 1, p. 113*
- [2] : synthèse des nanocomposites à base de pyrrole et ses dérivés par l'argile modifiée, mémoire magister université de Mascara, 2012.
- [3] : P. Galez. Techniques spectroscopiques d'analyse, Spectrophotométrie UV/visible, Mesures Physiques Annecy-MPh2 SE3 ME3. (2011).
- [4] : F. Rouessac, A. Rouessac. Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, ISBN 210-048425-7, 6^{ème} édition, Dunod, Paris, (2004).
- [5] : M. Essendoubi, Identification et typage par (micro)spectroscopie IRTF des levures du genre *Candida* d'origine clinique. Thèse de doctorat. Unité de formation et de recherche de pharmacie. Université de Reims Champagne-Ardenne, (2007).
- [6] : A. Chaieb. Etude structurale par diffraction X et optique linéaire et non linéaire de composites à base de nanocristaux semi-conducteurs (CdSe, ZnSe) dispersés dans des matrices hôtes organique (PMMA) et minérale (KBr, KCl). Thèse de doctorat. Université d'Angers, (2009).
- [7] : C. Truche. Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain. Thèse de doctorat, université Toulouse 3 Paul Sabatier, (2010).
- [8] : J. Verstraete. Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulats siliceux naturel. Thèse de doctorat. Université de Haute-Alsace, (2005).
- [9] : F. CHOULI. Synthèse de nanocomposites conducteurs à base de trois isomères de toluidine et l'aniline avec l'argile modifiés par différents cations, (2015).
- [10] : A.M. Anghel. Thèse de doctorat. Université du Québec (2009).
- [11] : A. Zahhaf. Thèse de doctorat. Université de Sidi Bel Abbès (2012).

[12] : A. CHAMPAGNE. Mémoire de maître des sciences. Université Laval, Quebec. Canada (2011)

[13] : « cours de spectroscopie infrarouge » <http://www.univ-bouira.dz/fr/index.php/cours-a-telecharger/category/666-Dr%20MOUNI%20Lotfi-Chimie.pdf>.

[14] : C. DAHER. Thèse de doctorat. Université pierre et marie curie. France (2012)

[15] : Hollas M.J. Spectroscopie, Sciences Sup, Edition Dunod, Paris (2003).

[16] : Dalibart M. et Servant L. Spectroscopie dans l'infrarouge, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation (2000)

[17] : « Introduction to IR Spectra » <http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/irintro.html>

CHAPITRE III

SYNTHESE DES POLYMERES
CONDUCTEURS A BASE D'ANILINE ET
DE 4-BROMOANILINE

I. Introduction :

Nous décrivons dans ce chapitre les synthèses et les caractérisations des nanocomposites à matrice polymère conducteurs renforcés par l'argile modifiée.

L'argile utilisée dans cette étude est de type montmorillonite provenant du gisement de Maghnia (Ouest Algérien), elle est considérée comme un catalyseur naturel, efficace, non toxique, moins polluant et facilement récupérable [1].

Ce chapitre est divisé en deux parties :

Nous avons présenté dans la première partie la caractérisation de la montmorillonite cuivreuse. en suite on a composé dans la deuxième partie les procédures expérimentales des nanocomposites et leurs caractérisations

Les techniques utilisées pour la caractériser des produits synthétisés sont : FRX (pour la caractérisation d'argile), IR-TF, la diffraction des rayons X (DRX), UV-visible.

II. Caractérisation de la montmorillonite cuivreuse :

Pour déterminer les propriétés d'argile utilisée et pour confirmer l'intercalation des ions de cuivre, un nombre de techniques d'analyses a été exploité.

II-1-Analyse par fluorescence X :

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

Tableau III.1: composition chimique de l'argile purifiée et cuivreuse

Composition	Argile brute (%)	Argile-Cu (%)
Na₂O	0.01	-
CuO	-	2.15
MgO	3.37	2.56
Al₂O₃	24.15	17.17
SiO₂	67.66	74.01
P₂O₅	0.013	-

SO₃	0.306	0.077
K₂O	1.27	2.005
CaO	0.013	-
TiO₂	0.17	0.118
MnO	0.098	-
Fe₂O₃	2.80	1.78
ZnO	0.023	-
Rb₂O	0.034	0.045
SrO	0.024	-
Y₂O₃	0.013	-
ZrO₂	0.013	0.0139
Nb₂O₅	0.0122	0.0104

- Les résultats de la fluorescence X montre la disparition totale des cations Na⁺ et la diminution des taux des cations (Fe²⁺, Ti²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, et Ca²⁺), cela prouve qu'un bon échange cationique est réalisé dans la solution.

Une augmentation de taux de (Cu²⁺, O²⁻) de 0% pour l'argile purifiée à 2.15% pour l'argile cuivreuse.

Ces résultats montre que la modification et l'intercalation des ions de cuivre dans les galeries interfoliaire des argiles est faite.

II-2-Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X constitue l'une des techniques la plus répandue pour l'identification des minéraux argileux. Elle permet aussi d'avoir des renseignements sur le feuillet et l'espace interfeuillet [2,3]. Les résultats de la montmorillonite purifiée et cuivreuse sont représentées sur la **figure III.1** :

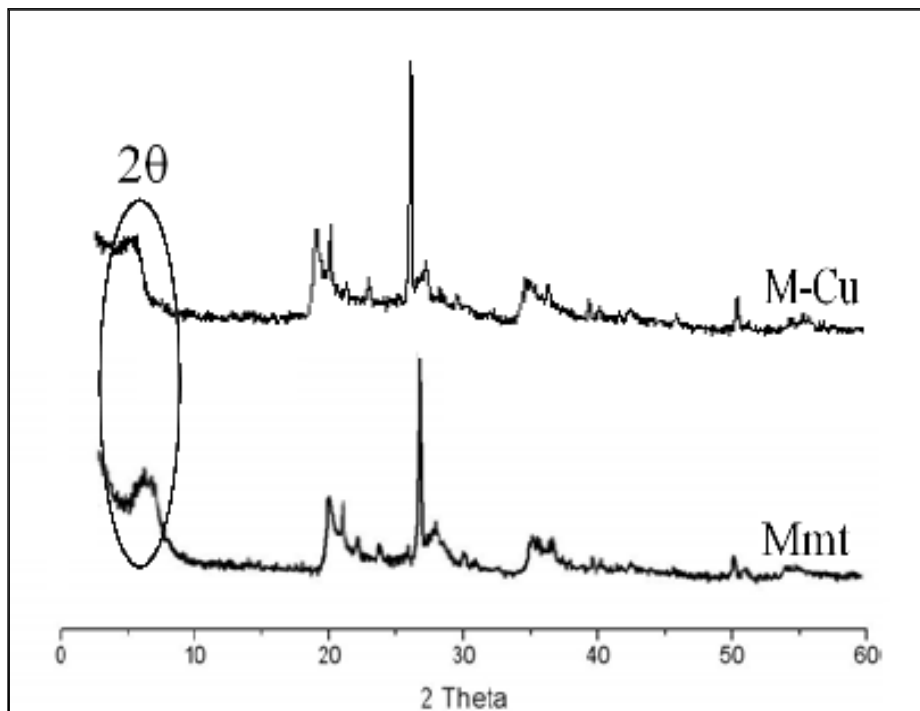


Figure III.1: Diffractogrammes RX de la montmorillonite purifiée et cuivreuse.

Nous avons observé une augmentation de la distance inter foliaire (d_{001}), elle passe de 11,98Å [4] à 13,10Å [5], l'apparition des pics confirme l'intercalation des ions de cuivre dans la surface de la montmorillonite.

II.3. Etude par IR :

Le spectre de montmorillonite purifiée et cuivreuse est montré sur la **figure III.2** qui permettent de mettre en évidence certaines bandes de vibrations.

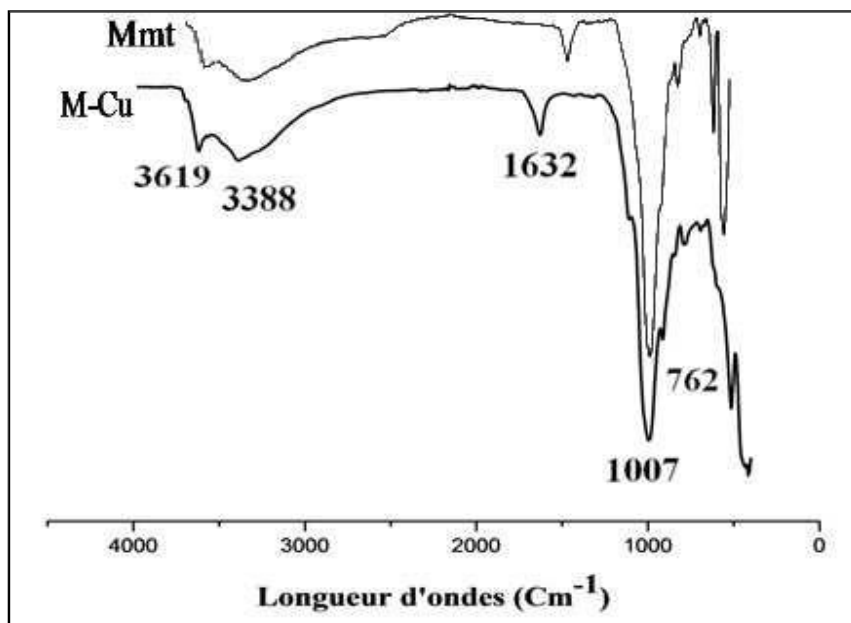


Figure III.2: Spectre FT-IR de la montmorillonite purifiée et cuivreuse.

La bande d'absorption située à 762cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de la liaison Al-OH [6].

La bande d'absorption dans 1007cm^{-1} présente la vibration de valence de la liaison Si-O [7-11]

La bande d'absorption située à 1632cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation de la liaison O-H de l'eau [12].

La bande d'absorption intense à 3388cm^{-1} caractérise les molécules H-OH d'eau située dans l'espace inter foliaire [13].

La bande d'absorption qui se trouve à 3619cm^{-1} caractérise la vibration d'élongation de groupement OH de l'aluminium octaédrique [14].

III. Synthèse des nanocomposite :

Nous avons présentés dans le 2ème chapitre la synthèse des polymères conducteurs renforcés par la montmorillonite cuivreuse par voie in-situ. Le tableau III. 2 regroupe les conditions expérimentales.

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

Produits	M-Cu	Aniline (et ou) 4- Bromoanil- ine	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Conditions expérimentale	
Quantité	0.5g	0.022 M	0.022 M	Le temps	La température
				24 h	25 ° C

Rendement :

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

$$R = \frac{m_{\text{produit (pol)}}}{m_{\text{mon(1)}} + m_{\text{mon(2)}} + m_{\text{maghnite}}} * 100\%$$

Avec : $m_{\text{produit (pol)}}$: la masse des produit (le polymère).

$m_{\text{mon(1)}}$: La masse de l'Aniline.

$m_{\text{mon(2)}}$: la masse de 4-Bromoaniline.

m_{maghnite} : La masse de la maghnite échangée (M-Cu²⁺).

Dans ces conditions les rendements de réaction ont été évalués dans le tableau III-3.

Tableau III.3: Les rendements obtenus des nanocomposites

Produits	Rendements (%)
PANI/M-Cu	57,89
P4BAN/M-Cu	63,69
Poly (AN-co-4BAN)/M- Cu : (50-50)	57,20
Poly (AN-co-4BAN)/M- Cu : (80-20)	55,25
Poly (AN-co-4BAN)/M- Cu : (20-80)	57,37
Poly (AN-co-4BAN)/M- Cu : (60-40)	51 ,97
Poly (AN-co-4BAN)/M- Cu : (40-60)	66,92

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

IV.1.Etude par IR :

Les spectres FT-IR font apparaitre les différentes bandes d'absorption résultantes de la formation des nanocomposite : polymère conducteur M-Cu.

Nous relevons sur la figure III.3 cette apparition de toutes les bandes caractéristiques des poly (aniline-co-4bromoaniline) renforcées par l'argile cuivreuse.

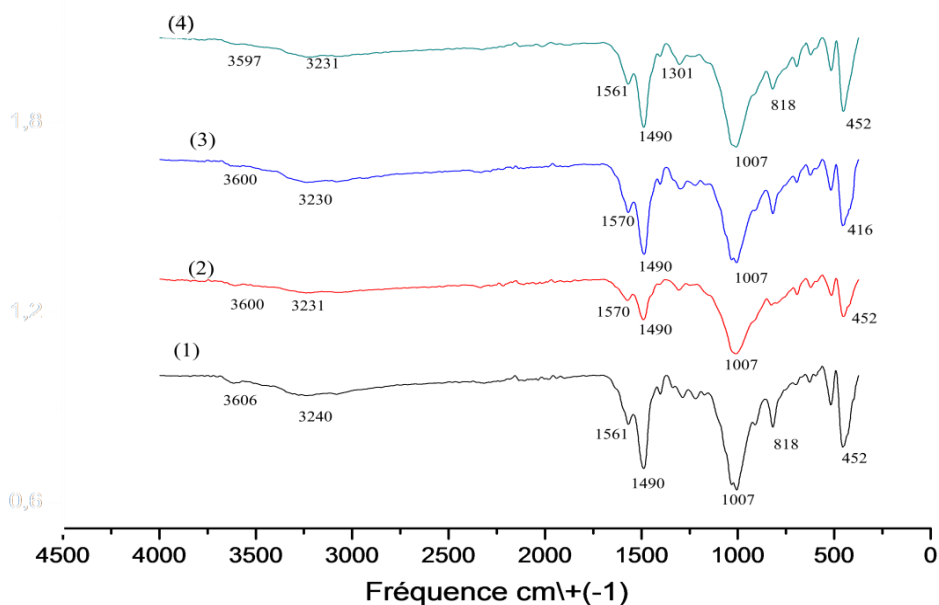


Figure III. 3: Spectres infrarouge des nanocomposites polymères conducteurs/ M-Cu⁺⁺ à différent fractions molaires:

(1)P (4-BAN).

(2) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺(80/20) .

(3) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺(20/80).

(4) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺(50/50).

L'observation des spectres (4BANI /M-Cu⁺⁺) et les P (AnI-CO-4BANI /M-Cu⁺⁺) permet de noter l'apparition d'une bande de déformation locale entre 3597 et 3606 de la liaison N-H

Une bande d'élongation d'une intensité moyenne entre 3230 et 3240 cm⁻¹ de la liaison -C=N associé aux vibrations quinone diminués

Une bande d'élongation d'une faible intensité située entre 1561et 1570 cm⁻¹ de la liaison - C=C du groupement benzènes diamines

Une bande d'élongation d'une faible intensité de la liaison -C-H située entre 818et 800 cm⁻¹

Les bandes qui se trouve à 1007cm⁻¹ et 452cm⁻¹ des liaisons Si-O et 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 III.3.

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

Fonction characterise	Nombre d'onde P (ANI-CO-4 BA)			
	P(4-BAN)	P(ANI-co-4-BAN)		
		80/20	20/80	50/50
N-H(cm⁻¹)	3606	3600	3600	3597
Bromure substituents (cm⁻¹)	3240	3231	3230	3231
-C-H(cm⁻¹)	818	818	818	818
-C=C(cm⁻¹)	1561	1570	1570	1561
-C-N(cm⁻¹)	1490	1490	1490	1490

IV.2. Etude par DRX :

L'intercalation du cuivre dans la surface de la montmorillonite est confirmée par l'apparition des pics à $2\theta = 6,90^\circ$ et $2\theta = 7,27^\circ$ dans les analyses DRX du **M-Cu** et **M-Na** respectivement.

Les polymères nanocomposites présentent une structure intercalée, puisque les pics de diffraction de la charge sont observés pour les polymères nano composites s'en trouve augmentée. Sa valeur passe de **12,7960Å** pour **M-Cu** à **14,5695Å** pour poly (**BANI**) /**M-Cu**, **15,0980Å** pour le poly (**20%ANICo 80% BANI**) /**M-Cu**, **15,2324Å** pour le poly (**80%ANI Co 20%BANI**) et **15,3081Å** pour celle de (**50 %ANI Co 50%BANI**).

L'augmentation de l'espace interlamellaire correspond à une diffusion des chaînes du polymère et peut s'interpréter par une interaction active plus importante pour celle de poly (ANI Co BANI) entre le polymère et la charge hybride. En effet, il convient de noter que cette dilatation de la structure lamellaire ne peut pas s'expliquer par la polymérisation du BANI, ce processus s'accompagnant plutôt d'un rétrécissement de la distance inter lamellaire.

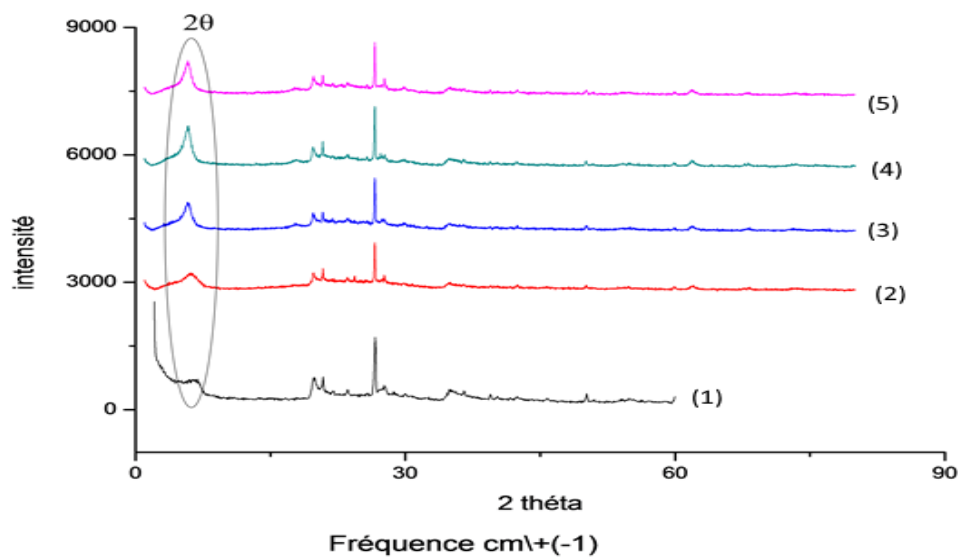


Figure III.4: Diffractogrammes RX des nanocomposites polymères conducteurs / M-Cu à différent fractions molaires:

(1) Mag-Cu⁺⁺.

(2) P (4-BAN)/M-Cu⁺⁺.

(3) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺ (50/50).

(4) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺ (20/80).

(5) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺ (80/20).

IV.3 .Etude par UV :

La **figure III.5** présente les spectres d'absorption UV-visible des nanocomposites : polymères conducteurs dopés par l'argile cuivreuse.

Les mesures de propriétés optiques de P (ANI-co-4-BAN), P (4-BAN) ont été effectuées à température ambiante dans la région UV-vis et montrées sur la figure III.5. Les spectres ont été obtenus après dissolution du polymère dans la NMP [15]. Deux pics d'absorption à 239 nm et 351 nm ont été trouvés dans le cas de P (ANI-co-4-BAN) / M-Cu⁺⁺ (50/50) π - π * transition de l'anneau benzénoïde et n- π * transition de benzène à quinoïde, respectivement [16].

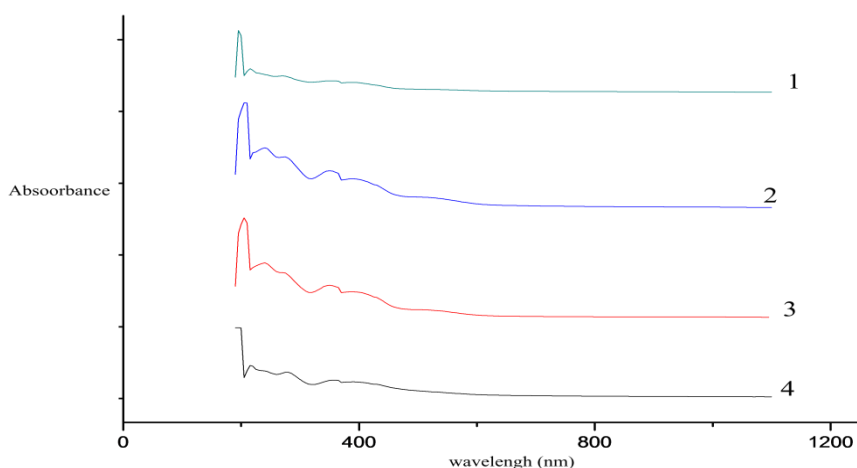


Figure III. 5: Les spectres UV- visible des nanocomposites polymères conducteurs

/M-Cu à différent fractions
molaires:

- (1) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺ (80/20).
- (2) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺ (20/80).
- (3) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺ (50/50).
- (4) P (4-BAN).

Les spectres UV-vis de P (4-BAN) présentent des pics d'absorption à 322nm et 620 nm respectivement attribués à $\Pi-\Pi^*$ et $n-\Pi^*$.

P (ANI-co-4BAN) / M-Cu⁺⁺ (20/80) a deux bandes d'absorption de caractérisation montrent à 219 nm et 430 nm qui ont attribué à la transition $\pi-\pi^*$ de l'anneau benzénoïde et $n-\Pi^*$ transition de benzène à quinoïde, respectivement, la même chose pour P (ANI-co-4-BAN) / M-Cu⁺⁺ (80/20) nous montrons la bande premier à 215 nm et la seconde bande à 389 nm, ces résultats indiquent la présence d'électrons avec groupe de dessin dans le polymère.

IV.4. Teste de solubilité :

Nous avons utilisé la méthode suivante pour évaluer la solubilité : on dissout une quantité du polymère obtenu dans un volume du solvant, le mélange est porté pendant 24h à température ambiante.

Les résultats des tests de solubilité effectués sur les poly (AN-co-4BAN)/M-Cu sont regroupés dans le tableau III. 5.

Tableau III.5 : solubilité des polymères obtenus préparés dans différents solvants à

Température ambiante.

Les solvants	AN	4BAN	Les copolymères :poly(AN-co-4BAN)				
			(50-50)	(80-20)	(20-80)	(60-40)	(40-60)
dioxane	IS	S	S	PS	S	S	PS
Ethylène glycol	IS	PS	PS	PS	IS	IS	IS
éthanol	PS	S	S	PS	S	S	S
Méthanol	PS	S	PS	PS	PS	S	S
Diéthyléthère	PS	PS	IS	PS	PS	PS	PS
Dichlorométhane	IS	S	PS	PS	S	S	S
Dichloroéthane	PS	S	PS	S	S	PS	S
DMSO	S	S	S	S	S	S	S
diméthylformamide	PS	S	S	PS	S	PS	S

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

Les nanocomposites sont complètement soluble dans le DMSO et partiellement soluble dans le dioxane, le éthanol , le Méthanol , le Dichlorométhane , le Dichlorométhane et le diméthylformamide et ils sont insolubles dans le l'éthylène glycol, le diéthyléthère . Cependant les nanocomposites à matrice P4BAN et les poly (AN-co-4BAN) présentent une bonne solubilité par rapport à celle du PANI.

V. Conclusion :

Nous avons présenté dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation des nanocomposite polymère conducteur de P (4BAN) et de copolymère P (AN –co-4BAN) avec différente proportion dopées par la Maghnite cuivreuse par la polymérisation in situ en présence du persulfate d'ammonium comme oxydant.

L'organophilisation de la montmorillonite a été faite par échange cationique des ions Cu⁺⁺. Les résultats de la fluorescence X confirment l'intercalation des ions dans les galeries interfoliées.

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

Référence :

- [1] M. Belbachir, A. Bensaoula. US PATENT No US 7. 094 (2006) 823-B2.
- [2] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau. (Tome 1), Ed. Masson 9. Paris (1982) 107-114,
- [3] P. Yuan, H. Liu, D. Liu, D. Tan, W. Yan, H. He. *Applied Clay Science*. 75 (2013) 82-91
- [4] Gomri Fatima. Thèse de doctorat. Université de Ferhat Abbas Sétif. Algérie. (2010).
- [5] I. Toumi, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon ; *Journal of Alloys and Compounds* 551, 212-218; (2013).
- [6] N. Boualla, F.H. Saad, B.H.Hassan, Z.D. Benzian. *ScienceLib Editions Mersenne* :4, N° 120305 ,ISSN 2111-4706 ; (2012).
- [7] A. Yağcıgan, N.O. Pekmez, A. Yıldız, *Electrochim. Acta* 51, 2949; (2006).
- [8] A. Yağcıgan, N.O. Pekmez, A. Yıldız, *Electrochim. Acta* 53, 2474 ; (2008).
- [9] 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).
- [10] J.L. Camalet, J.C. Lacroix, S. Aeiyaç, K. Chane-Ching, P.C. Lacaze, *Synthetic Met.* 93, 133; (1998).
- [11] K. Shah, J. Iroh, *Synthetic Met.* 132, 35; (2002).
- [12] K. Dutta, S.Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri. *Journal of Hazardous Materials B.* 84, 57; (2001).
- [13] C.Bouabida,
- [14] T. M. Wilson. *American Journal of Physiology.* 19, 647; (1907).
- [15] Amit L. Sharma .*Thin Solid Films* .517(2009) 3350 -3356.
- [16] Samrana K., Shahzada A., Jiri P., Josef P., Yyogesh M.J., *J. Materials Science.* 47 (2012)4

CHAPITRE IV

SYNTHESE DES POLYMERES
CONDUCTEURS A BASE D'ANILINE ET
DE 2-BROMOANILINE

I. Introduction :

Ce chapitre présente la deuxième partie des travaux menés au cours de cette thèse. Il s'agit d'élaborer des nanocomposites à base de la polyaniline, poly (2-Bromoaniline) et leurs copolymérisations dopées par la Maghnite cuivreuse (Mag-Cu²⁺). Afin d'améliorer notamment les propriétés des nanocomposites tels que : les propriétés électriques et la solubilité.

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

- 1) La modification de l'argile : c'est-à-dire la préparation de l'argile cuivrique par l'échange cationique comme nous avons cité dans le chapitre III (Synthèse Des Polymères Conducteurs A Base D'aniline Et De 4-Bromoaniline).
- 2) La synthèse des nanocomposites à base de l'aniline et de la 2-Bromoaniline dopées par Mag-Cu²⁺.

En suite nous exposées les caractérisations des nanocomposites analysés par la spectroscopie infrarouge (FT-IR), ultra-violet (UV), la diffraction des rayons X(DRX), les voltamètres cycliques et leurs testes de solubilité.

II. Modification et Caractérisation de la montmorillonite cuivreuse :

L'échantillon d'argile traitée est mise en forme cuivreuse par suite d'un échange d'ions avec une solution de CuSO₄ (1M) sous agitation pendent 24h et T ambiante (environ 20°C). Après la modification, les ions SO₄²⁻ gênants sont éliminés par lavage à l'eau distillée . l'argile cuivreuse recueillie est séchée dans l'étuve à 50 °C pendant 24 heures puis broyer et stocker. En suite nous avons déterminé les propriétés du la Maghnite utilisé par différentes techniques d'analyses. Cette partie et bien détailler par la suite.

III. Synthèse des nanocomposites par Méthode *in situ*

Pour d'obtenir un copolymère soluble, des réactions de polymérisation *in situ* de 2-bromoaniline avec de l'aniline ont été effectuées en présence de la magnérite -Cu⁺⁺ et d'un oxydant de persulfate d'ammonium à la température ambiante environ 20°C. Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau suivant. [1]

Tableaux IV.1 : les conditions *expérimentales* de polymérisation de P (2BAN) et (AN-co-2BAN).

Expérience	Magnérite-Cu ⁺⁺ (g)	Aniline		2-Bromoaniline	
		La masse(g)	Pourcentage des monomères(%)	La masse(g)	Pourcentage des monomères(%)
1	0,25	0	0%	0,378	100%
2	0,25	0,0756	20%	0,163	80%
3	0,25	0,081	40%	0,227	60%
4	0,25	0,1024	50%	0,172	50%
5	0,25	0,122	60%	0,151	40%
6	0,25	0,163	80%	0,0756	20%

Rendement :

Les rendements des poly (AN-co-2-BAN) /M-Cu varient en fonction de la concentration des deux monomères sont présenté dans le Tableau VI.2.

le bon rendement est enregistré pour la copolymérisation de l'aniline et poly 2-Bromoaniline ce qui favorise l'interaction des monomère avec la montmorillonite cuivreuse.

Tableau IV.2 : Les rendements obtenus des nanocomposites

Produits	Rendements (%)
PANI/M-Cu	57,89
PNEA/M-Cu	62,10
Poly (AN-co-2BAN)/M- Cu : (50%-50%)	62,92
Poly (AN-co-2BAN)/M- Cu : (80%-20%)	69,67
Poly (AN-co-2BAN)/M- Cu (20%-80%)	69,58
Poly (AN-co-2BAN)/M- Cu: (60%-40%)	68,83
Poly (AN-co-2BAN)/M- Cu : (40%-60%)	66,30

IV. Caractérisation des polymères :

1. Spectroscopie FTIR:

Le spectre FT-IR de la montmorillonite purifiée et cuivreuse a été enregistré sur une bande de fréquences allant de 500 à 4000 cm^{-1} . La bande d'absorption située à 3619 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupes OH de la couche octaédrique [2]. La bande

d'absorption à 3388 cm^{-1} est attribuée à l'adsorption dans les galeries de montmorillonite. La bande d'absorption à 1632 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des groupes OH dans de l'eau physisorbée [3,4]. L'absorption à 1007 cm^{-1} caractérise la vibration de valence de la liaison Si-O [5]. Une bande environ 762 cm^{-1} caractérise la vibration de déformation de la liaison Al-OH [6-9]. La comparaison des deux spectres de la **figure IV.1** montre la diminution d'intensité de la bande OH à 3619 cm^{-1} qui apparaît après la modification de surface. Ce premier indice nous conforte dans l'idée que le greffage a eu lieu car il traduit une diminution du nombre de fonctions OH à la surface des composés. Par contre, la diminution de la bande à 1632 cm^{-1} correspond à la diminution de la quantité d'eau adsorbée sur la silice.

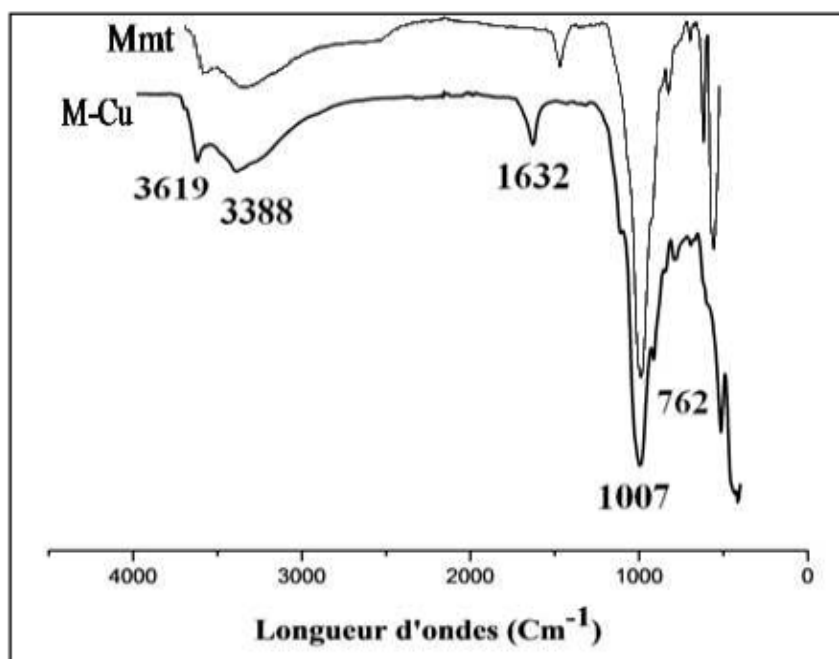


Figure IV. 1 : Spectre FT-IR de la montmorillonite purifiée et cuivreuse.

Nous montrons dans la **Figure IV.2** l'apparition de toutes les bandes caractéristiques de poly (Aniline-co-2-Bromoaniline) renforcées par l'argile cuivreuse (Mag-Cu⁺⁺).

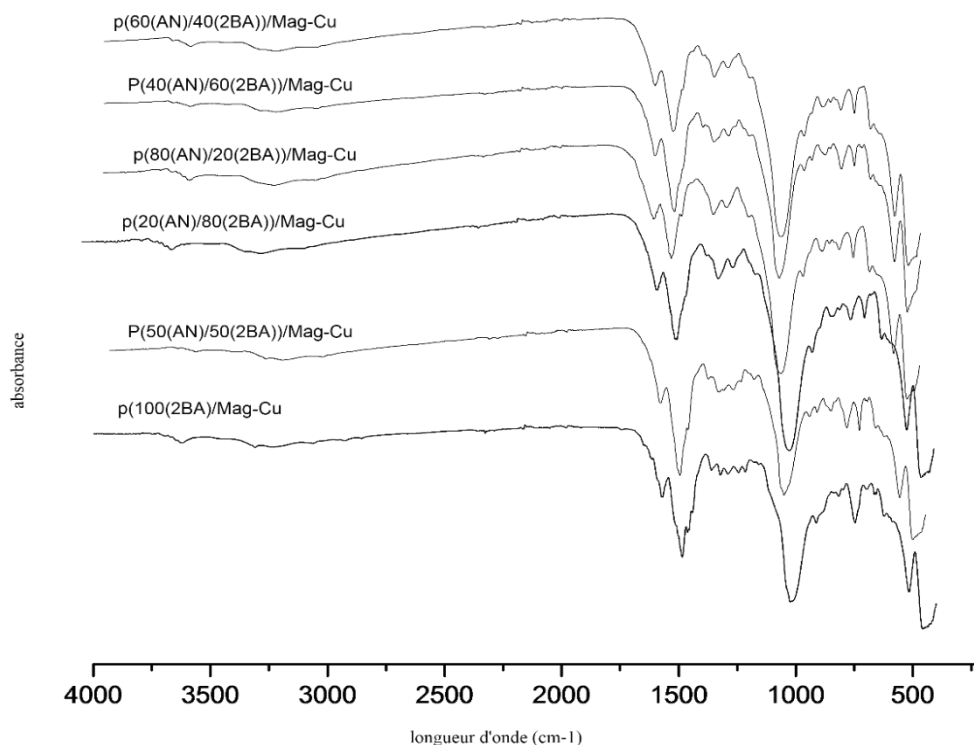


Figure IV. 2 : Spectres infrarouge des nano composites polymères conducteurs/ M-Cu à différent fractions molaires :

(1)P (2-BAN).

(2) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (50/50).

(3) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (20/80).

(4) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (80/20).

(5) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (40/60).

(6) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (60/40).

La comparaison des spectres FT-IR des Nanocomposites avec celle de la montmorillonite cuivreuse (Mag-Cu⁺⁺) indique l'apparition des bandes spécifiques associées aux polymères. On sait que les vibrations caractéristiques du Mag-Cu⁺⁺ et du sel d'éméraldine sont comprises entre 400 et 4000 cm⁻¹. Nous interprétons les spectres FT-IR de la **figure IV. 2** par la présence d'une large bande de déformation entre 3100 et 3500 cm⁻¹ De la liaison NH. La bande à 1590 Cm⁻¹ est due au C = C du cycle quinoïde alors que le pic à 1491 Cm⁻¹ est dû à la vibration

de la double liaison C = C associée au cycle benzénoïde. La bande entre 1309 et 1321 cm^{-1} est attribuée à le C-N s'étire dans une amine aromatique secondaire [10] La bande vers 747 et 879 cm^{-1} en raison de la déformation C-H hors du plan mais la bande en 914 en raison de la déformation de C-H dans le plan, une bande associée à le benzénoïde et le quinoïde aromatiques C-Br s'étirent à 1023 cm^{-1} . Les affectations des différents pics présents dans les spectres de p (ANI-co-2BAN) et p (2BAN) sont présentées dans le **tableau IV.3**

Tableau IV. 3 : Les principales bandes d'absorption de Poly (2BAN)/M-Cu des Poly (AN-co-2BAN)/M-Cu.

Fonction caractérisé	P(ANI-CO-2BA)					
	100%(2BA)	20/80	80/20	40/60	60/40	50/50
N-H(cm^{-1})	3309,24	3246,99	3224,01	3248,23	3247,44	3245,61
-C-Br aromatique (cm^{-1})	1023,09	1024,05	1030,87	1011,05	1022,52	1023,17
-C-H hors du plan(cm^{-1})	816,06-747,02	777,83	693,69	831,17-778,50	830,53-778,30	826,76-777,91
-C-H dans le plan(cm^{-1})	912,17	912,60	833,93	913,75	913,84	911,84
-C=C benzenoid(cm^{-1})	1485,31	1477,53	1495,07	1494,71	1477,86	1476,59
-C-N-C stretching(cm^{-1})	1215,47-1321,81	1309,71	1309,64	1309,83	1309,97	1309,18
-C=N Quinoid(cm^{-1})	1573,57	1577,36	1574,19	1574,67	1576,85	1573,37
Bromure substituents (cm^{-1})	516,24	515,09	515,83	515,85	516,11	515,83

2. Mesure d'absorption UV-Vis pour les nanocomposites

Les spectres d'absorption UV-visible de p(aniline-co-2-bromoaniline) / Mag-Cu⁺⁺ sont représentés sur la **figure IV.3** en utilisant la NMP comme solvant, sachant que p (ANI-co-2BAN) et les polymères conducteurs présentent une solubilité acceptable dans la NMP. Le spectre d'absorption UV-visible de p (ANI-co-2BAN) avec un rapport molaire de (80% à 20%) présente respectivement deux bandes d'absorption de caractérisation à environ 348 nm et 526 nm attribuées à la transition $\pi-\pi^*$ de l'anneau benzénoïde et à n- π^* transition du benzénoïde au quinoïde, respectivement. La même chose avec le rapport molaire (20% à 80%), les premières bandes à 355 nm affectées à $\pi-\pi^*$ et les secondes bandes à 542 nm attribuées à n- π^* . Dans le cas de (50% -50%) deux bandes d'absorption à 239nm attribuées à la transition $\pi-\pi^*$ du benzénoïde et à 555nm attribuées à la transition n- π^* du benzénoïde au quinoïde. Les spectres UV-vis de p (2BAN) présents deux bandes d'absorption à 381 nm et 587 nm attribuées à la transition $\pi-\pi^*$ du benzénoïde et n- π^* du benzénoïde à un quinoïde, ces résultats indiquent la présence d'électrons dans les polymères et confirment la formation de copolymères [11].

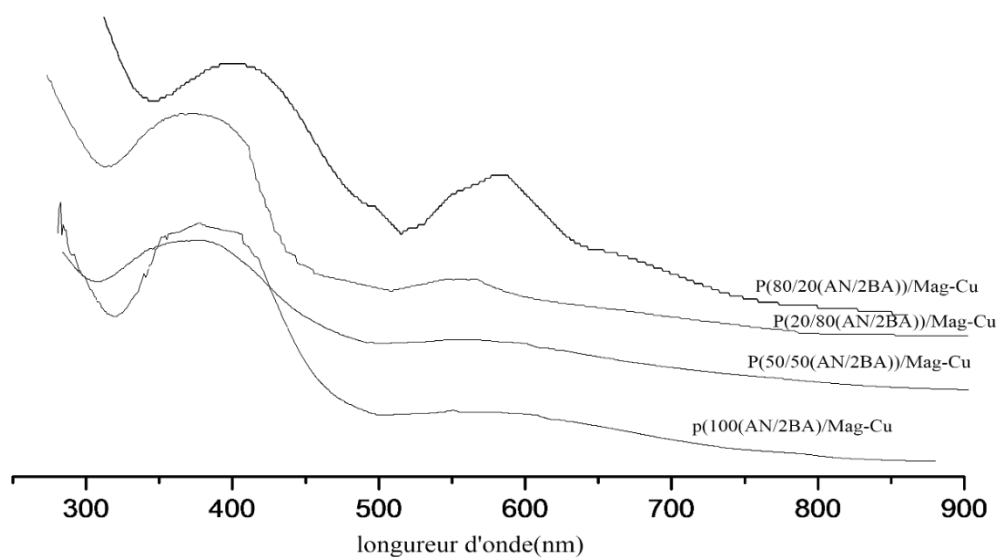


Figure IV. 3 : Spectres UV visible des nanocomposites polymères conducteurs/M-Cu
À différentes fractions molaires :

(1)P (2-BAN).

(2) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (50/50).

(3) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (20/80).

(4) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (80/20).

3. Etude par DRX :

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline et l'orientation des cristaux des échantillons. Chaque ensemble de plan ordonné avec une distance caractéristique (d) donne lieu à une diffraction qui suit la loi de Bragg : $\lambda = 2d \sin \theta$ où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X et θ est l'angle de diffraction, en utilisant le $K\alpha$ rayonnement de l'anode en cuivre avec λ (Cu) = 1,5404 Å. XRD a souvent été utilisé pour déterminer le degré d'intercalation et / ou d'exfoliation de l'argile dans la matrice polymère.

Le brevet de DRX pour Nano composite dans différents rapports molaires est comparé autres de Maghnite brute et Mag -Cu⁺⁺, l'espacement d (d_{001}) de Magnite en Mag -Cu⁺⁺ passe de 11,98 Å à l'état vierge à 13,10 Å, comme le montre la figure IV.4.

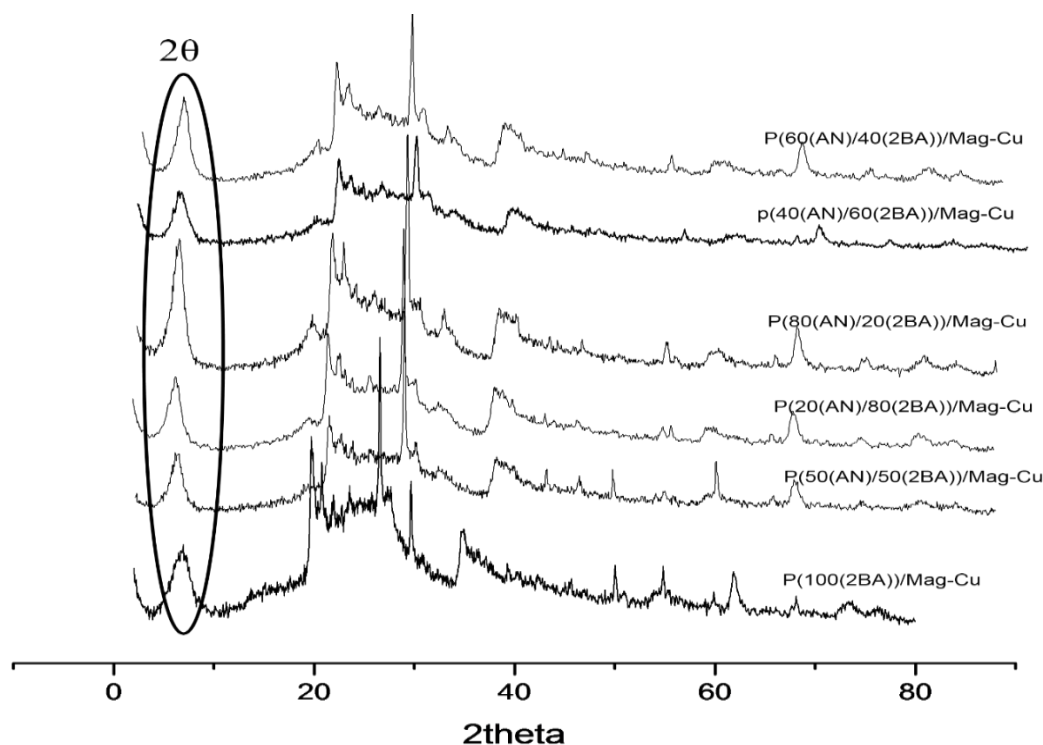


Figure IV.4 : Diffractogrammes RX des nano composites polymères conducteurs / M-Cu à différents fractions molaires :

- (1) P (2-BAN)/M-Cu⁺⁺.
- (2) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (50/50).
- (3) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (20/80).
- (4) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺ (80/20).
- (5) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (40/60).
- (6) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺ (60/40).

Cette augmentation indique l'intercalation d'ions de cuivre dans les galeries intercouches. Ceci facilite l'introduction de la matrice entre les feuilles. Il a été démontré que l'augmentation de l'espace d était décalée du fait de l'intercalation des polymères entre les couches de Mag-Cu⁺⁺, les pics de diffraction de la charge sont observés sur la figure IV.4 pour le polymère nanocomposite, dans le cas de P (ANI –Co-2BAN) / Mag –Cu⁺⁺ les chaînes de polymères intercalées entre les couches de Mag et le processus de polymérisation a lieu entre

l'argile, ce qui conduit à une augmentation de l'espacement à 17,07 Å pour les spectre de (50% à 50%), (80% - Rapport molaire 20%), (20% à 80%) et (60% à 40%) Figure IV.4, comme nous avons indiquées dans le tableau IV.4[12-16].

La position du pic d_{001} et l'espacement d correspondant sont indiqués dans le tableau IV.4. L'augmentation de l'espace interlamellaire correspond à une diffusion des chaînes du copolymère dans le L'augmentation de l'espace interlamellaire correspond à une diffusion des chaînes du copolymère dans l'argile et confirme l'interaction entre le polymère et la charge hybride.

Nous observons également une diminution de l'intensité des lignes ; ce phénomène montre la probabilité de formation de structures exfoliées [17].

Tableau IV. 4 : Résultats des analyses DRX du P2BAN/M-Cu
ET poly (AN-co-2BAN)/M-Cu.

Composites	Le pic maximum, 2θ max (deg)	Espace basale, d (001) (Å)	-Espace interfoliaire, Δd (Å)	
Maghnite pur	7.27	11.98	/	
Mag -(Cu)	6.78	13.10	1,12	
P(2BAN)/Mag-Cu	6.73	14.58	2.6	
P(ANI-co-2BAN)/Mag-Cu	(80/20)	5.75	17.07	5.09
	(20/80)	5.75	17.07	5.09
	(50/50)	5.75	17.07	5.09
	(60/40)	5.75	17.07	5.09
	(40/60)	5.51	17.9	5.92

4. Voltamètre cyclique :

Une cellule de trois électrodes est utilisée et une solution de HClO₄ (1M) est utilisée comme électrolyte à une vitesse de balayage de 50 mv /s. L'électrode de mesure est en platine et l'électrode de référence en hydrogène. Cependant, l'électrode de travail est préparée de la manière suivante : le polymère est dissous dans la NMP, puis il est placé sur une électrode en carbone graphique, puis le solvant est évaporé par une lampe à infrarouge afin de créer un film de polymère sur l'électrode. Trois électrodes sont immergées dans le même électrolyte. La réponse électrochimique est étudiée par voltamogramme cyclique après la dissolution des produits dans le NMP [18-19].

Les spectres de voltamogramme cyclique des polymères ont été enregistrés avec un potentiel compris entre (-0,2 et 1V). Dans le spectre du voltamogramme cyclique, on distingue deux processus d'oxydo-réduction : le voltamogramme cyclique de p (2-BAN) / Mag-Cu⁺⁺ montre deux pics anodiques (à 0,21 V et 0,43 V). Et deux pics cathodiques à 0,28 V et 0,62 V. La réponse électrochimique du poly (ANI-co-2BAN) / Mag-Cu⁺⁺ (20-80) montre deux pics anodiques à 0,31V et 0,79 V et l'affichage de la branche cathodique deux pics centrés à 0,15 V et 0,38 V. Dans le cas du poly (ANI-co-2BAN) / Mag-Cu⁺⁺ (50-50), deux pics anodiques sont observés à 0,24 V et 0,67 V. Et la réponse cathodique a deux pics centrés à 0,29 V, 0,75 V [20] figure 06.

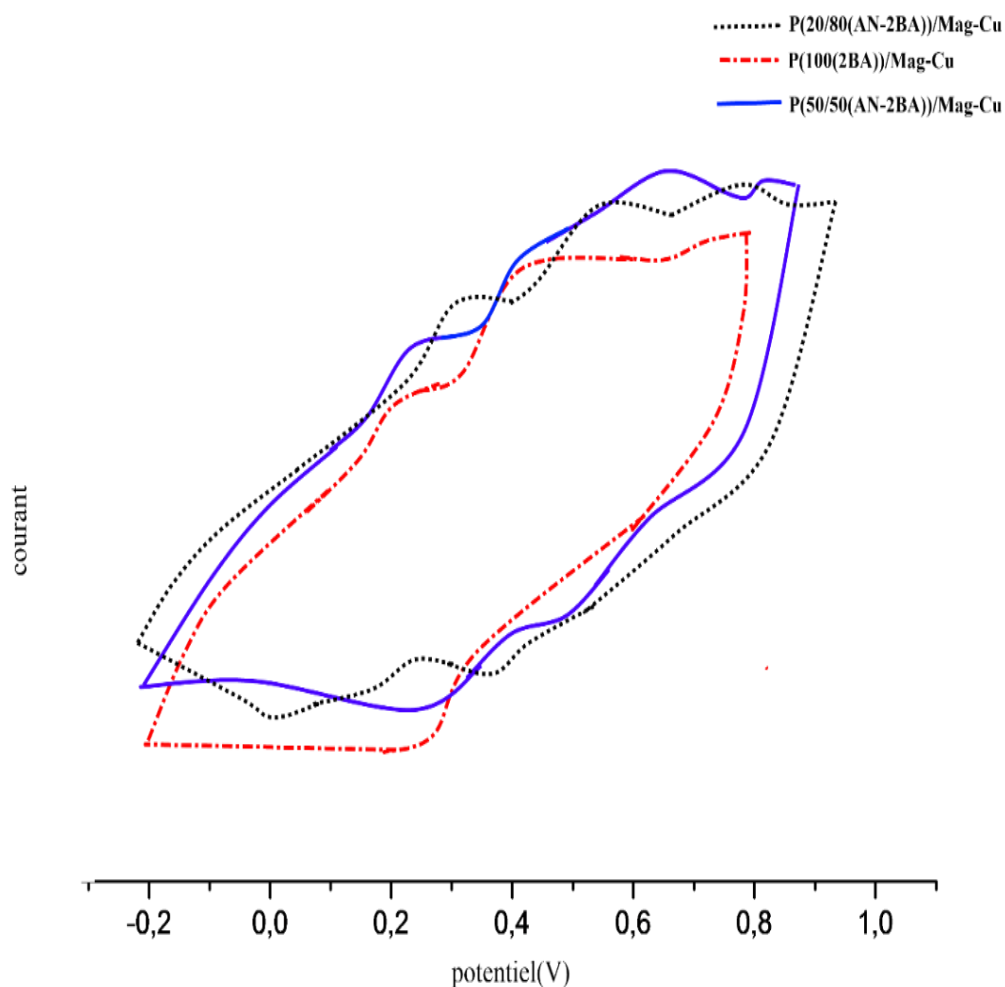


Figure IV. 5 : Les spectres de voltammogramme cyclique de : P2BAN/M-Cu, le poly (AN-co-2BAN) (50-50)/M-Cu et de poly (AN-co-2BAN) (20/80)/M-Cu.

5. Teste de solubilité :

La solubilité est évaluée en utilisant la méthode suivante : ont ajouté une quantité du polymère obtenu dans un volume du solvant, le mélange est porté pendant 24h à température ambiante. Les résultats des tests de solubilité effectués sur les poly (AN-co-2BAN) /M-Cu sont regroupés dans le tableau IV. 5.

Tableau IV.5 : solubilité des polymères obtenus préparés dans différents solvants à
Température ambiante.

Les solvants	AN	2BAN	Les copolymers :poly(AN-co-2BAN)				
			(50-50)	(80-20)	(20-80)	(60-40)	(40-60)
dioxane	IS	S	S	PS	PS	S	S
Ethylène glycol	IS	PS	PS	IS	PS	IS	IS
éthanol	PS	S	PS	S	S	PS	S
Méthanol	PS	S	S	S	PS	PS	S
Diéthyléthère	PS	PS	IS	IS	PS	PS	IS
Dichlorométhane	IS	S	PS	PS	S	S	S
Dichloroéthane	PS	S	S	S	PS	PS	S
DMSO	S	S	S	S	S	S	S
diméthylformamide	PS	S	S	PS	S	PS	S

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

Les nanocomposites sont complètement soluble dans le DMSO et partiellement soluble dans le dioxane, l'éthanol , le Méthanol , le Dichlorométhane , le Dichlorométhane et le diméthylformamide et ils sont insolubles dans le l'éthylène glycol, le diéthyléthère . Cependant les nanocomposites à matrice P2BAN et les poly (AN-co-2BAN) présentent une bonne solubilité par rapport à celle du PANI.

V. *Conclusion :*

La montmorillonite a été organophilisée par CuSO₄ pour préparer une montmorillonite cuivreuse (Mag-Cu⁺⁺), la montmorillonite utilisée est fournie par ENOF Maghnia (entreprise locale) et appliquée à la maghnite. L'espace à la base de l'argile a augmenté après l'organophilisation de 11,98 à 13,10 Å. Des polymères solubles ont été synthétisés à partir d'aniline et de 2-bromoaniline (monomère et Co monomère) pour préparer un nanocomposite d'exfoliation et / ou d'intercalation par polymérisation en émulsion in situ. Des rendements en polymère plus élevés ont été obtenus lorsque du persulfate d'ammonium était utilisé comme oxydant.

Les résultats de XRD, FTIR et UV ont confirmé la formation et l'intercalation de chaînes polymères dans l'argile cuivreuse. Le Nanocomposite présente également une structure intercalée dans l'espace entre les couches de la montmorillonite cuivreuse.

Référence :

- [1]: Samrana, K., Shahzada, A., Jiri, P., Josef, P. and Yogesh, M. J., \Polyaniline/ Sodium Montmorillonite Clay Nanocomposites: Effect of Clay Concentration on Thermal, Structural, and Electrical Properties", *J. Mater. Sci.*, 47, 420–428 (2012).
- [2]: Barbero C., Silber J.J., Sereno L., "Formation of a novel electroactive Film by Electropolymerization of Orthoaminophenol, Study of Its Electrochemical structure and Formation Mechanism: Electropolymerization of Analogous Compounds", *Journal of electrochemistry*. 263,333-352(1989).
- [3] : Abd El-Ghaffar, M.A., Mohamed, N.A., Ghoneim., A.A., Shaffei, K.A., "Characterization and Electrical properties of some Hydrochloric Acid-Doped Aniline and 2-Amino-Pyridine Homopolymers and Copolymers", *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 45, 1327–1338(2006).
- [4] : Abd El-Ghaffar.M.A ., A.M. Youssef ., A.A. Abd El-Hakim., "Polyaniline nanocomposites via in situ emulsion polymerization based on montmorillonite:preparation and characterization" ., *Ara. J. Che.*, 8, 771–779(2015).
- [5] : Bouabida.C., A. Yahiaoui .,A. Hachemaoui., A. M. Benkouider ., "Synthesis and characterization of intercalated conducting polymers into modified clay "., *J. Mater. Environ. Sci.*, 7 (11), 4129-4135(2016).
- [6]: Li, D., Huang, J., Kaner, R.B., " Polyaniline nanofibers: a unique polymer nanostructure for versatile applications", *Acc. Chem. Res.*, 42, 135–145(2009).
- [7]: Li, X. G., Li, A. and Huang, M. R., \Facile High-Yield Synthesis of Polyaniline Nanosticks with Intrinsic Stability and Electrical Conductivity", *Chem. Eur. J.*, 14, 10309 –10317 (2008).
- [8]: Li, X. G., Feng, H. and Huang, M. R., \Strong Adsorbability of Mercury Ions on Aniline/Sulfoanisidine Copolymer Nanosorbents", *Chem. Eur. J.*, 15, 4573–4581 (2009).
- [9] : Li, X. G., Feng, H., Huang, M. R., Gu, G. L. and Moloney, M. G., \Ultrasensitive Pb(II) Potentio-Metric Sensor Based on Copolyaniline Nanoparticles in a Plasticizer Free Membrane with a Long LifeTime", *Anal. Chem.*, 84, 134–140 (2012).
- [10]: Yücel Şahin., Sabriye Percin., Mutlu Sahin., Guleren Ozkan ., "Electrochemical Preparation of Poly(2-bromoaniline)and Poly(aniline-co-2-bromoaniline)in Acetonitrile " ., *Journal of Applied Polymer Science.*, 90,2460-2468(2003).

- [11] : Saiah.O., A. Hachemaoui., A. Yahiaoui . , \ Synthesis of a Conducting Nanocomposite by Intercalative Copolymerisation of Furan and Aniline in Montmorillonite”, Intern. Polymer Processing ., 4 ,515–518 (2017) .
- [12] : Lee D, Lee SH, Char K, Kim J ., ”Expansion distribution of basal spacing of the silicate layers in polyaniline/Na⁺⁺-Montmorillonite nanocomposites monitored with X-ray diffraction”, Macromol Rapid Comm .,21,1136–1139(2000).
- [13] : Chiang, J.C., MacDiarmid, A.G., ”Polyaniline: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime”, Synth. Met., 13, 193–205(1986).
- [14] : Youssef, A.M., El-Samahy, M.A., Abdel Rehim, M., ”Preparation of conductive paper composites based on natural cellulosic fibers for packaging applications” ,Carbohydr.Polym., 89, 1027–1032(2012a).
- [15]: Youssef, A.M., El-samahy, M.A., Elsakawy, M., Kamel, S., ”Structural and electrical properties of paper-polyaniline composite ” ,Carbohydr. Polym., 90, 1003–1007(2012b).
- [16]: Wazzan, A.A., Ismail, M.N., Abd El-Ghaffar, M.A., ”Ivaluation of Some Polyaromatic Amines as Antirads and Antifatigue Agents in SBR Vulcanizates”, Int. J.Polym. Anal. Charact.,10, 57–69(2005).
- [17] : Asmat, S., Husain, Q. and Azam, A., \Lipase Immobilization on Facile Synthesized Polyaniline-Coated Silver-Functionalized Grapgene Oxide Nanocomposites as Noval Biocatalysts: Stability and Activity Insights", RSC. Adv., 7, 5019 –5029 (2017).
- [18] : Amit L.Sharma., ”Electrochemical synthesis of poly amine-co-fluoroaniline films and their application as humidity sensing material”, Thin Solid Films., 517, 3350-3356 (2009).
- [19] : Huang, M. R., Ding, Y. B., Li, X. G., Liu, Y., Xi, K., Gao, C. L. and Kumar, R. V., \Synthesis of Semiconducting Polymer Microparticles as Solid Ionophore with Abundant Complexing Sites for Long-Life Pb(II) Sensors", ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 22096 – 22107 (2014).
- [20] : Tariq S.Najim.,Ali J.Salim., ”Polyaniline nanofibers and nanocomposites: Preparation, characterization, and application for Cr(VI) and phosphate ions removal from aqueous solution. Arabian Journal of Chemistry”, Arab. Jou. chem.,10,S3459-S3467 (2014).

CHAPITRE V

SYNTHESE DES POLYMERES
CONDUCTEURS A BASE D'ANILINE ET
DE 3-BROMOANILINE

I. Introduction :

Dans ce chapitre des Copolymères de poly (aniline-co-3 bromoaniline) avec des compositions variables des monomères ont été préparé par copolymérisation de l'aniline et 3-bromoaniline en utilisant du persulfate d'ammonium comme oxydant. La structure et la morphologie des copolymères ont été caractérisées par FT IR, DRX, UV-Vis et VC.

Bien que la polyaniline soit constituée d'agrégats de nanoparticules, la poly (3-bromoaniline) présente une morphologie semblable à celle d'une plaque. Les copolymères se sont avérés présenter une morphologie mixte en fonction de la composition.

II. Modification et Caractérisation de la montmorillonite cuivreuse :

Nous avons utilisé la maghnite que nous avons expliqué la méthode de modification organophile dans le chapitre II (partie expérimentale) et nous avons déterminé les propriétés d'argile utilisée et confirmer l'intercalation des ions de cuivre dans le chapitre III (synthèse des polymères conducteurs à base d'aniline et de 4-bromoaniline) .

III. Synthèse des nano composite :

Les polymères polyaniline et 3Bromoaniline a été synthétisé par polymérisation in situ utilisant du persulfate d'ammonium comme agent oxydant.

Différents copolymères ont été préparés en variant la quantité de 3-bromoaniline, à savoir 20, 40, 50,60et 80%. Le procédé est le même que celui décrit précédemment dans le chapitre III (synthèse des polymères conducteurs à base d'aniline et de 4-bromoaniline) et chapitre IV (synthèse des polymères conducteurs à base d'aniline et de 2-bromoaniline). Dans la partie expérimentale(chapitre II) nous avons présenté les Conditions expérimentales des nanocomposites polymères conducteurs/M-Cu [1].

1. Rendement

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

$$R = \frac{m_{\text{produit (pol)}}}{m_{\text{mon(1)}} + m_{\text{mon(2)}} + m_{\text{maghnite}}} * 100\%$$

Tableau V. 1 : Les rendements des nanocomposites obtenus à base d'aniline, 3Bromoaniline et leurs copolymères renforcés par l'argile cuivreuse.

Produits	Rendements (%)
PANI/M-Cu	57,89
P(3BAN)/M-Cu	63,69
Poly (AN-co-3BAN)/M- Cu : (50-50)	65,08
Poly (AN-co-3BAN)/M- Cu: (80-20)	51,16
Poly (AN-co-3BAN)/M- Cu : (20-80)	71,63
Poly (AN-co-3BAN)/M- Cu: (60-40)	57,34
Poly (AN-co-3BAN)/M- Cu : (40-60)	63,09

Les rendements sont variables en fonction de quantité de l'aniline et de 3-Bromoaniline ,le rendement le plus faible de copolymérisation de l'aniline et de 3-Bromoaniline (80-20)

Corresponds aux essais pour lesquelles on utilise l'aniline en grande quantité, et le

rendement le plus élevé correspond aux essais pour lesquelles on utilise le 3-Bromoaniline en grande quantité .

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

1. Etude par IR :

Comme dans le cas des dispersions, cette technique permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans les nanocomposites et confirmer ainsi la présence de l'argile Modifiée dans les composites finaux.

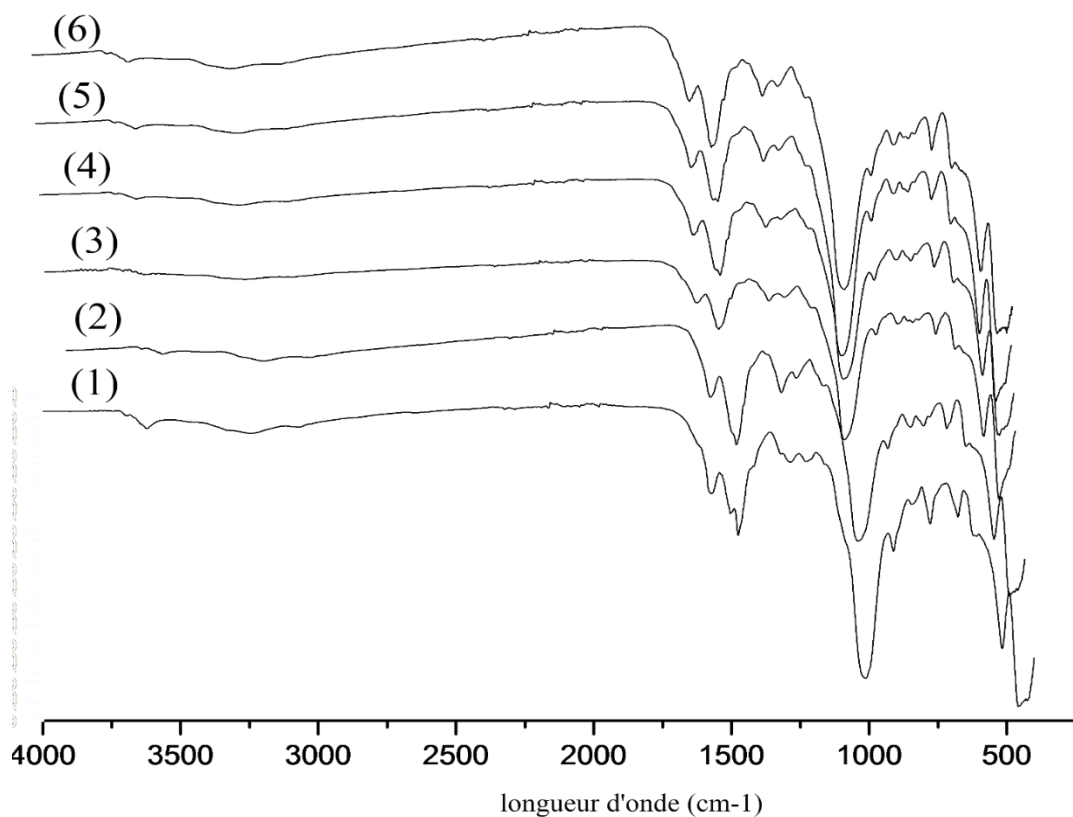


Figure V. 1 : Spectres infrarouge des nanocomposites polymères conducteurs/ M-Cu à différent fractions molaires :

(1)P (3-BAN).

(2) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (50/50).

(3) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (80/20).

(4) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (20/80).

(5) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (60/40).

(6) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (40/60).

Les bandes entre 3224 et 3248 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation de la liaison N-H. Les bandes associées au C-H hors du plan de vibration de déformation sont entre 831 et 676 cm^{-1} [2-8]. Et les pics à 911 et 833 correspondent au C-H dans le plan.

Une bande d'élongation d'une intensité moyenne entre 1573 et 1577 cm^{-1} de la Liaison -C=N associé aux vibrations quinone diamines.

Une bande d'élongation d'une faible intensité entre 1475 et 1495 cm^{-1} de la liaison -C=C du groupement benzènes diamines.

Une bande à 1309 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-N [9].

Une bande associée au benzénoïde et le quinoïde aromatiques C-Br. s'étirent à 1011 jusqu'à 1030 cm^{-1} .

Tableau V. 2 : Les principales bandes d'absorption de Poly (3BAN)/M-Cu. Des Poly (AN-co-3BAN)/M-Cu.

Fonction caractérisé	P(AN-CO-3BAN)					
	100%(3BA)	20/80	80/20	40/60	60/40	50/50
N-H (cm ⁻¹)	3240,95	3246,99	3224,01	3248,23	3247,44	3245,61
-C-Br aromatique (cm ⁻¹)	1011,64	1024,05	1030,87	1011,05	1022,52	1023,17
-C-H hors du plan(cm ⁻¹)	676,97	777,83	693,69	831,17- 778,50	830,53- 778,30	826,76- 777,91
-C-H dans le plan(cm ⁻¹)	911,26	912,60	833,93	913,75	913,84	911,84
-C=C benzenoid (cm ⁻¹)	1475,42	1477,53	1495,07	1494,71	1477,86	1476,59
-C-N-C stretching (cm ⁻¹)	1226,67- 1286,20	1309,71	1309,64	1309,83	1309,97	1309,18
-C=N Quinoid (cm ⁻¹)	1573,87	1577,36	1574,19	1574,67	1576,85	1573,37
Bromure substituents (cm ⁻¹)	516,22	515,09	515,83	515,85	516,11	515,83

2. Mesure d'absorption UV-Vis pour les nanocomposites

D'après la littérature La forme de base de la polyaniline présente généralement deux bandes d'absorption à environ 315–345 et 610–650 nm, selon la méthode de préparation. [10-14] La première bande est assignée pour les transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ des noyaux phényle dans la chaîne du polymère et la deuxième bande correspond aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ dues au Parties quinoïdes. [21].

Les spectres UV–VIS de P3-BAN et des copolymères P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ ont été effectuées à température ambiante dans la région UV-vis après dissolution des polymères dans la NMP [22] et montrées sur **la figure V.2.**

Le spectre d'absorption UV-visible de p (ANI-co-3-BAN) avec un rapport molaire de (80% à 20%) présente respectivement deux bandes d'absorption de caractérisation à environ 273nm et 402nm attribuées respectivement à la transition $\pi-\pi^*$ de l'anneau benzénoïde et à $n-\pi^*$ transition du benzénoïde au quinoïde, la même chose avec le rapport molaire (20% à 80%), les premières bandes à 272 nm affectées à $\pi-\pi^*$ et les secondes bandes à 404 nm attribuées à $n-\pi^*$. dans le cas de (50% -50%) deux bandes d'absorption à 260nm attribuées à la transition $\pi-\pi^*$ du benzénoïde et à 413nm attribuées à la transition $n-\pi^*$ du benzénoïde au quinoïde. Les spectres UV-vis de p (2BAN) présents deux bandes d'absorption à 263 nm et 395 nm attribuées à la transition $\pi-\pi^*$ du benzénoïde et $n-\pi^*$ du benzénoïde à un quinoïde.

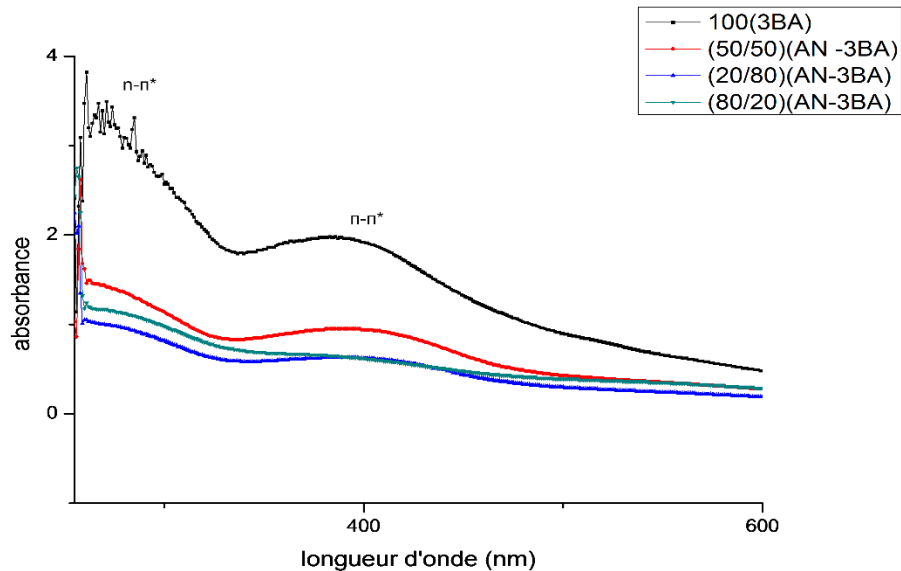


Figure V. 2: Spectres UV visible des nanocomposites polymères conducteurs/M-Cu
À différentes fractions molaires :

(1)P (3-BAN).

(2) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (50/50).

(3) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (20/80).

(4) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (80/20).

3. Etude par DRX :

L'analyse DRX a été utilisée pour examiner la structure de synthèse des matériaux polymères dimensionnés. **La figure V.3** montre les profils de diffraction des rayons X (XRD) pour les composites nano des homopolymères et les copolymères à différent rapport molaire des monomères.

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). L'intercalation du cuivre dans la surface de la montmorillonite est confirmé

par l'apparition des pics à $2\theta = 6,78^\circ$ et $2\theta = 7,27^\circ$ dans les analyses DRX du **M-Cu** et **Maghnite pur** respectivement.

Tableau V. 3 : Résultats des analyses DRX du P2BAN/M-Cu et poly (AN-co-2BAN)/M-Cu.

	Composites	Le pic maximum, 2θ max (deg)	Espace basale, d (001) (Å)	Espace interfoliaire, Δd (Å)
	Maghnite pur	7.27	11.98	/
	Mag -(Cu)	6.78	13.10	1,12
	P(3BAN)/Mag-Cu	6,21	14,21	2,23
P(ANI-co-2BAN)/Mag-Cu	(80/20)	5,75	15,35	3,37
	(20/80)	5,71	15,45	3,47
	(50/50)	5.75	15,35	3,37
	(60/40)	5.75	15,35	3,37
	(40/60)	5,75	15,35	3,37

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

Les polymères nanocomposites présentent une structure intercalée, puisque les pics de diffraction de la charge sont observés pour les polymères nano composites s'en trouve augmentée. Sa valeur passe de **13.10Å** pour **M-Cu** à **14,21Å** pour **poly(3-BANI) /M-Cu** **15,45Å** pour le poly (**20%ANI-Co-80% 3-BANI**)/M-Cu, **15,35Å** pour le poly (**80%ANI-co-20%3-BANI**) et **15,35 Å** pour celle de (**50 %ANI-co-50 %3-BANI**).

Les résultats sont proches de celui rapporté par de nombreux autres chercheurs concernant les nanocomposites élaborés de la polyaniline avec la montmorillonite cuivreuse [15-17]. L'augmentation de l'espace interlamellaire correspond à une diffusion des chaînes du polymère et peut s'interpréter par une interaction active plus importante pour celle de poly(AN-Co-3-BAN) entre le polymère et la charge hybride. En effet, il convient de noter que cette dilatation de la structure lamellaire ne peut pas s'expliquer par la polymérisation du 3-BAN ce processus s'accompagnant plutôt d'un rétrécissement de la distance interlamellaire.

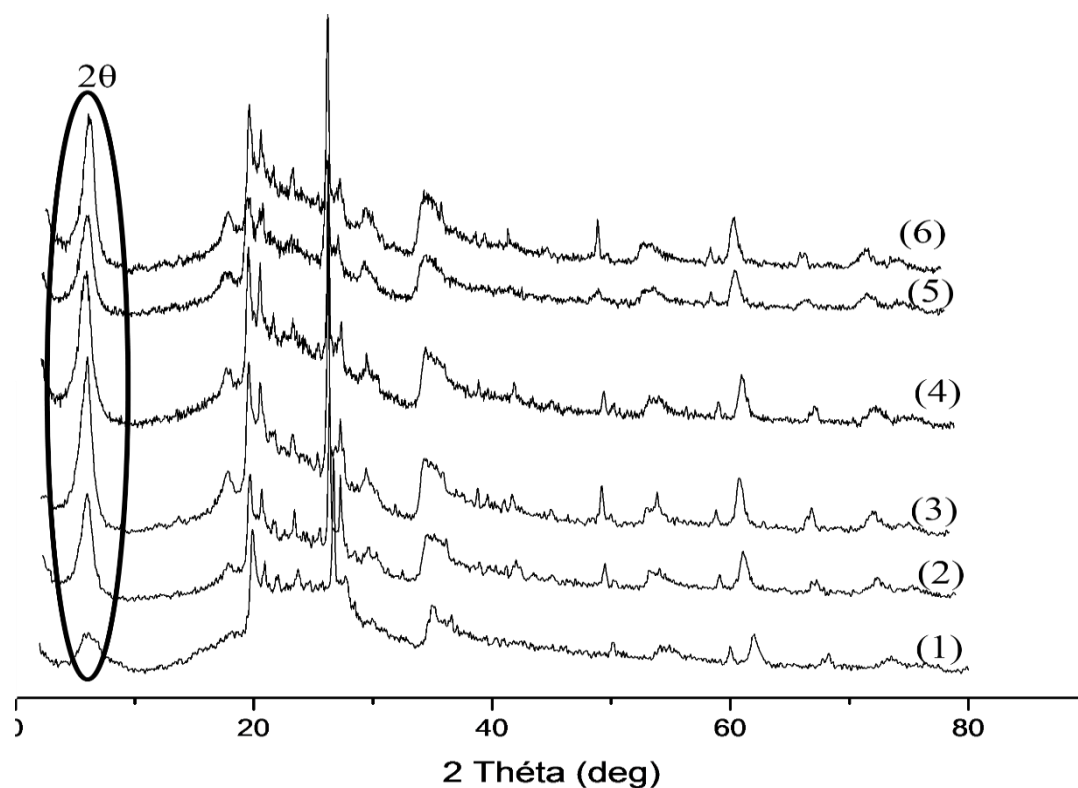


Figure V.3: Diffractogrammes RX des nanocomposites polymères conducteurs / M-Cu à différentes fractions molaires:

- (1) P (3-BAN)/M-Cu⁺⁺.
- (2) P (ANI-co-3-BAN)/M-Cu⁺⁺ (50/50).
- (3) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (80/20).
- (4) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺ (20/80).
- (5) P (ANI-co-2-BAN)/M-Cu⁺⁺ (60/40).
- (6) P (ANI-co-4-BAN)/M-Cu⁺⁺ (40/60).

4. Voltamètres cyclique:

L'étude de la réponse électrochimique de polymères et copolymères est représenté sur la Figure V.4 Les spectres de voltammogramme cyclique des polymères ont été enregistrés avec un potentiel compris entre (-0,2 et 1V). Dans le spectre du voltammogramme cyclique, on distingue deux processus d'oxydo-réduction, le voltammogramme cyclique de poly (ANI-co-3BAN) / Mag-Cu⁺⁺ (50-50) montre deux pics anodiques à 0,25 V et 0,53 V, Et deux pics cathodiques[18] à 0,38 V et 0,74 V La réponse électrochimique du poly (ANI-co-3BAN) / Mag-Cu⁺⁺ (80-20) montre deux pics anodiques à 0,37V et 0,6 V et l'affichage de la branche cathodique deux pics centrés à 0,22 V et 0,58 V. Dans le cas du p (2-BAN) / Mag-Cu⁺⁺ le voltammogramme cyclique montre deux pics anodiques sont observés à 0,12V et 0,47 V. Et la réponse cathodique a deux pics centrés à 0,32 V, 0,55 V [19 ,20].

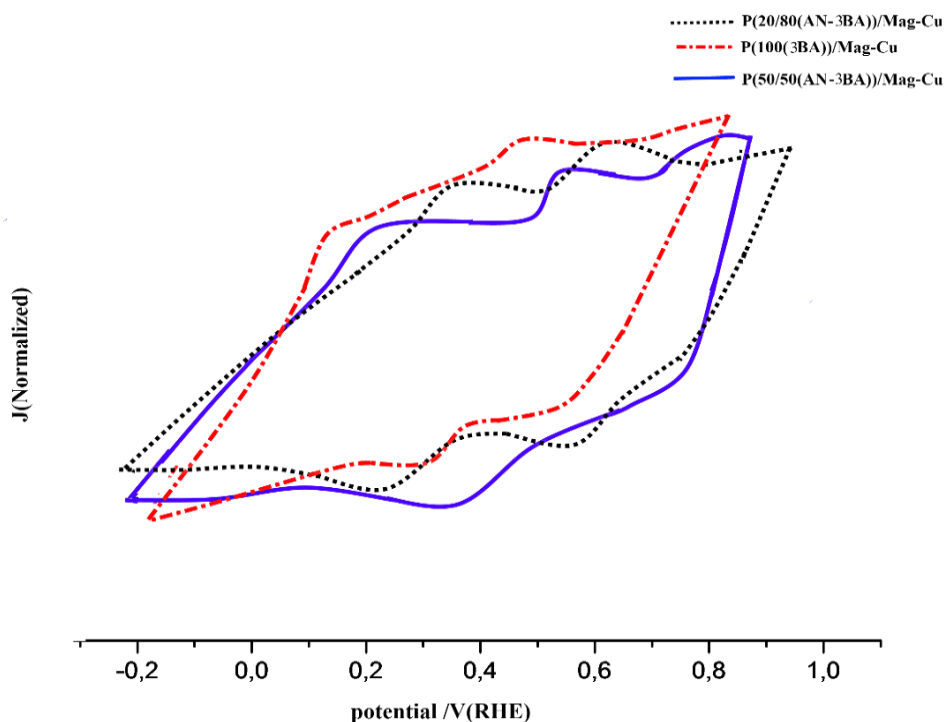


Figure V. 4: Les spectres de voltammogramme cyclique de : P3BAN/M-Cu⁺⁺, le poly (AN-co-3BAN) (50-50)/M-Cu⁺⁺ et de poly (AN-co-3BAN) (20/80)/M-Cu⁺⁺.

5. Teste de solubilité :

La solubilité est évaluée en utilisant la méthode suivante : on dissout une quantité du polymère obtenu dans un volume du solvant, le mélange est porté pendant 24h à température ambiante. Les résultats des tests de solubilité effectués sur les poly (AN-co-3-BAN)/M-Cu sont regroupés dans le tableau V.4.

Tableau V.4 : solubilité des polymères obtenus préparés dans différents solvants à Température ambiante.

Les solvants	P(AN)	P (3BAN)	Les copolymères :poly(AN-co-3BAN)				
			(50-50)	(80-20)	(20-80)	(60-40)	(40-60)
dioxane	IS	S	S	PS	PS	S	S
Ethylène glycol	IS	PS	IS	IS	PS	IS	IS
éthanol	PS	S	PS	S	S	PS	PS
Méthanol	PS	PS	S	S	PS	PS	S
Diéthyléthère	PS	PS	IS	IS	IS	PS	IS
Dichlorométhane	IS	S	S	PS	PS	S	PS
Dichloroéthane	PS	S	PS	S	S	S	PS
DMSO	S	S	S	S	S	S	S
diméthylformamide	PS	PS	S	PS	S	PS	S

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

Les nanocomposites sont complètement soluble dans le DMSO et partiellement soluble dans le dioxane, le éthanol , le Méthanol , le Dichlorométhane , le Dichlorométhane et le diméthylformamide et ils sont insolubles dans le l'éthylène glycol, le diéthyléthère . Cependant les nanocomposites à matrice P4BAN et les poly (AN-co-4BAN) présentent une bonne solubilité par rapport à celle du PANI.

V. Conclusion :

Les nanocomposites poly(3-Bromoaniline) et le copolymère (AN-co-3-BAN) dopée par la Maghnite cuivreuse a été synthétisé par la polymérisation in situ en présence du persulfate d'ammonium comme oxydant.

Les résultats des caractérisations par spectroscopies UV-Visible, FTIR et DRX montre des pics changements, qui indiquent la formation de certaines nouvelles obligations. La diffraction des rayons X prouve l'intercalation des chaînes de polymère dans l'écartement entre les couches du Maghnite cuivreuse.

Référence :

- [1] T.J. Pan, X.W. Zuo, T. Wang, J. Hu, Z.D. Chen, Y.J. Ren, *J. Power Sour.* 302, 180–188 (2016)
- [2] J. Chen, Y. Liu, W. Li, C. Wu, L. Xu, H. Yang, *J. Mater. Sci.* 50(16), 5466–5474 (2015)
- [3] H.-P. Cong, X.-C. Ren, P. Wang, S.-H. Yu, *Energy Environ. Sci.* 6, 1185–1191 (2013)
- [4] D.C. Trivedi, S.K. Dhawan, *Synth. Metals* 59, 267–272 (1993)
- [5] C.R. Martins, M.A. De Paoli, *Eur. Polym. J.* 41, 2867–2873 (2005)
- [6] C. Tian, Y. Du, P. Xu, R. Qiang, Y. Wang, D. Ding, J. Xue, J. Ma, H. Zho, X. Han, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 20090–20099 (2015)
- [7] C. Halvorson, Y. Cao, D. Moses, A.J. Heeger, *Synth. Metals* 57, 3941–3944 (1993)
- [8] G. Gustafsson, Y. Cao, G.M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A.J. Heeger, *Nature* 357, 477–479 (1992)
- [9] J. Huang, S. Virji, B.H. Weiller, R.B. Kaner, *Chem. Eur. J.* 10, 1314–1319 (2004)
- [10] N.J. Pinto, A.T. Johnson Jr. A.G. MacDiarmid, C.H. Mueller, N. Theofylaktos, D.C. Robinson, F.A. Miranda, *Appl. Phys. Lett.* 83, 4244–4246 (2003)
- [11] N.V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchova, G. Ciric-Marjanovic, I. Sapurina, *J. Phys. Chem. B.* 111, 2440–2448 (2007)
- [12] L. Zhao, Y. Xu, T. Qiu, L. Zhi, G. Shi, *Electrochim. Acta* 55, 491–497 (2009)
- [13] M.Y. Chang, C.S. Wu, Y.F. Chen, B.Z. Hsieh, W.Y. Huang, K.S. Ho, T.H. Hsieh, Y.K. Han, *Org. Electron.* 9, 1136–1139 (2008)

- [14] H. Gu, J. Guo, X. Yan, H. Wei, X. Zhang, J. Liu, Y. Huang, S. Wei, Z. Guo, *Polymer* 55, 4405–4419 (2014)
- [15] J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Metals* 13, 193–205 (1986)
- [16] J. Yue, Z.H. Wang, K.R. Cromack, A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 2665–2671 (1991)
- [17] C. Basavaraja, G.H. Jung, D.S. Huh, *Polym. Compos.* 36, 245–252 (2015)
- [18] Y. Chen, E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Eur. Polym. J.* 36, 2095–2103 (2000)
- [19] J. Luo, X. Wang, J. Li, X. Zhao, F. Wang, *Polymer* 48, 4368–4374 (2007)
- [20] T.M. Su, I.J. Ball, J.A. Conklin, S.C. Huang, R.K. Larson, S.L. Nguyen, M.L. Belinda, B.K. Richard, *Synth. Metals* 84, 801–802 (1997)
- [21] P. Savitha, D.N. Sathyanarayana, *Synth. Metals* 145, 113–118 (2004)
- [22] S. Ghosh, V. Kalpagam, *Synth. Metals* 33, 11–17 (1989)

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'innovation a permis aux polymères d'accroître leur présence dans de nombreux secteurs et d'améliorer leurs propriétés, en particulier leur résistance mécanique et d'autre part, le développement de nouveaux polymères aux propriétés spécifiques qui ouvrent la voie à des concepts ou produits révolutionnaires dont les propriétés peuvent résulter de la structure chimique du matériau lui-même ou être fournies par des charges incorporées dans le polymère.

Ce travail de thèse se focalise sur la synthèse des nanocomposites poly (4-Bromoaniline), poly (2-Bromoaniline) et poly (3-Bromoaniline) dopé par maghnite cuivrique organophile à travers la technique de mélange par la polymérisation in situ.

Le but du travail est d'améliorer les propriétés de l'aniline telle que la solubilité et la conductivité électrique.

Les rendements des produits obtenus il nous a donnée presque les même résultat dans le cas de homopolymères et copolymères sauf dans le cas au le rapport molaire est (20 % AN-80%3-BAN) donne un bon rendement environ 71,63%.

Les tests de solubilités présentent une modification remarquable dans les copolymères par rapport aux celle des homopolymères.

Les résultats de caractérisation de cette étude montrent une dispersion homogène et formation d'une structure principalement intercalée.

Les résultats obtenus par DRX, ont prouvé que la PBAN et leurs copolymères ont été insérés dans la couche d'argile parce que le diagramme des rayons X nous a donné l'incorporation des matrices dans l'édifice lamellaire.

L'étude par spectroscopie infrarouge IR et ultra-violet des nano composite montré l'apparition des nouvelles bandes, confirment la présence des phases organiques-inorganiques.

Les résultats obtenus par le voltamètre cyclique montrent que les nanocomposites sont également de bons conducteurs électriques.

Perspectives de recherche

Les polymères conducteurs présentés au cours de ces travaux de thèse ouvrent de nouvelles perspectives de recherches dans le développement de ce type de matière, grâce à leur simplicité de fabrication et les performances très satisfaites qu'ils affichent par l'ensemble des résultats obtenus, des interprétations et des interrogations suscitées par les travaux présentés dans ce manuscrit. Les perspectives de recherches sont multiples et dans des axes.

- À court terme, les perspectives de développement portent sur l'application de copolymères (ANI-BAN) dans l'industrie.
- L'objectif à long terme est sans doute d'obtenir réellement des copolymères (ANI-BAN) avec d'autres renforts pour voir l'influence de ces derniers, ainsi de mesurer la conductivité des nanocomposites, par la méthode quatre points.